UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ALEXANDRITA NO MUNICÍPIO DE MINAÇU, GOIÁS:
MINERALOGIA, GEOLOGIA E CONSIDERAÇÕES
GENÉTICAS**

KLAUS JUERGEN PETERSEN JÚNIOR

Orientador: Prof. Dr. Rainer Aloys Schultz-Güttler

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

Nome

Assinatura

Presidente: Prof. Dr. Rainer Aloys Schultz-Güttler

Dr. R. Schultz-Güttler

Examinadores: Prof. Dr. Jorge Silva Bettencourt

Jorge Silva Bettencourt

Prof. Dr. Roberto Perez Xavier

Roberto Perez Xavier

SÃO PAULO
1998

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ALEXANDRITA NO MUNICÍPIO DE MINAÇU, GOIÁS:
MINERALOGIA, GEOLOGIA E CONSIDERAÇÕES
GENÉTICAS.**

Klaus Juergen Petersen Júnior

Orientador: Prof. Dr. Rainer Alois Schultz-Güttler

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005385

SÃO PAULO

1998

*A verdadeira constituição das coisas
gosta de ocultar-se.
(Éfeso, c. 500 a.C.).*

Aos meus pais, ELIZETE
e KLAUSÃO, por todo o
apoio durante a minha vida.

A ERIKA pela dedicação,
paciência e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Manifesto profundo agradecimento ao meu orientador Prof. Dr. Reiner A. Schultz-Güttler pelo intenso apoio, discussões e colaboração nesta dissertação.

Agradeço igualmente aos Professores Doutores Caetano Juliani, Rosa Maria Bello, Daniel Atencio e Gergely A.J. Szabó pelo apoio e auxílio em diversas etapas deste trabalho.

Estendo o meu agradecimento ainda aos Professores Excelso Ruberti, Hans Daniel Schorsch, José Barbosa de Madureira Filho, Mabel Norma Costas Ulbrich, Ciro Teixeira Correia e Maria Ângela Fornoni Candida, que em várias etapas cederam tempo e/ou material para viabilizar esta tese.

Entre os meus colegas de estudo agradeço especialmente ao Fernando H. Romero-Ordoñez pelos grandes “palpites”, assim como ao Gilson Burigo Guimarães e Rosana Peoporine Lopes, sem esquecer todos os colegas de estudo do DMP-IG (Xitah, Agrô, Troglô, Chapa, Miriam, entre outros) que ajudaram tanto direta ou indiretamente no trabalho, trazendo ainda ótimos momentos de convivência.

A laminação e laboratórios do IG-USP: Difração de Raios X, Fluorescência de Raios X, Óptica, Tratamento de Amostras (DMP) e Microscopia Eletrônica de Varredura (DPE), meu profundo agradecimento, assim como, para todos os seus responsáveis.

Agradeço aos secretários Ana Paula C. Pentagna, Magali Poli F. Risso, Tadeu Caggiano e Denise Cristina M. Cristovam pela constante disposição para infinitos problemas burocráticos.

Externamente ao IG-USP expresso meus agradecimentos aos Prof. Dr. Ana Maria Figueiredo (Ativação Neutrônica, CNEN-USP) e Dr. Túlio Cháves Gil (espectroscopia de luz visível, IQ-USP) por cederem seu tempo e laboratórios para análises.

Ao Sr. Ivan Zepter, proprietário da mina e dos direitos minerários desta ocorrência, que cedeu passagens, hospedagens, livre acesso e amostras para a realização deste trabalho.

A CAPES pela bolsa de estudos.

RESUMO

Uma mineralização berilífera interessante, contendo como novidade o raro mineral-gema alexandrita, situa-se no município de Minaçu (norte do Estado de Goiás) a sudeste do braquianticlinal granito-gnáissico da Serra Dourada.

Essa ocorrência de alexandrita, na rocha hospedeira, ofereceu condições extremamente raras para esclarecer certas perguntas sobre a gênese deste mineral-gema, na maioria das vezes encontrado em depósitos aluvionares.

Além do mais, a formação de alexandrita nesta localidade se deu em condições lito-petrológicas de um ambiente aluminoso, contendo xistos com cianita e estaurolita, além de granada, biotita, muscovita e quartzo. Assim, a gênese difere de outras ocorrências mais conhecidas (Rússia e Zimbábue), nas quais a interação de rochas pegmatíticas com rochas ultramáficas vem a gerar este mineral-gema. O seu modelo genético ainda não foi descrito na literatura geológica.

Quanto ao contexto geológico, a ocorrência situa-se inserida na área dos granitos estaníferos de Goiás dentro da Subprovíncia Tocantins, encravados na Faixa de Dobramentos Uruaçuanos, de idade mesoproterozóica. Não há posicionamentos definitivos quanto ao esclarecimento da colocação destes corpos graníticos no seu ambiente, seja por processos de remobilização do substrato da crosta com diapirismo tectônico, justificado pela formação de estruturas dômicas regionais, ou por processos ligados a intrusões magmáticas.

Além destes processos tectônicos, o papel dos fluidos em ambos os casos era intenso, como foi mostrado nas investigações de inclusões fluidas nas amostras de alexandritas e esmeraldas. Estas análises permitiram delimitar condições de pressão e temperatura em torno de 520-570°C e de 6 ± 2 kbar para a formação da alexandrita.

Em conjunto com a determinação dos parâmetros físico-químicos das inclusões fluidas, as associações minerais encontradas, com alexandrita, estaurolita, granada, cianita, biotita, muscovita e clorita, permitiram delinear bons limites para as condições de P e T da formação dos mesmos. O papel das interações rocha-fluido poderia ser elucidado pelas investigações de elementos de terras raras nas rochas graníticas e minerais das rochas encaixantes.

Com respeito às propriedades físicas da alexandrita, estas diferem pouco das de outras ocorrências no mundo. Seu modo de cristalização nesta ocorrência, porém, se dá na maioria dos casos com geminações tríplexes, mas com uma forma pseudo-hexagonal-prismática, distinguindo estas alexandritas da maioria das ocorrências ligadas a rochas

ultramáficas, que apresentam geminações tríplexes achatadas no seu eixo c, com formas "de rodas de carro de boi".

A mudança de cor nas amostras com teor representativo de cromo é muito boa, com cor vermelha na luz incandescente e, de um verde azulado (tipo "pena de pavão") na luz do dia.

O fato de muitos cristais apresentarem uma grande quantidade de inclusões, tanto fluidas como cristalinas, afeta muitas vezes a transparência da alexandrita.

ABSTRACT

A very interesting beryllium ore deposit, located in the township of Minaçu, north of Goiás state, Brazil, and to the southeast of the granite-gneiss dome of Serra Dourada, contains beside emeralds as outstanding mineral the rare alexandrite.

This alexandrite occurrence in its host rock offered a seldom found condition to unravel some questions concerning the formation of the gemstone in primary deposits, since, in most cases, alexandrite is found in secondary deposits only.

Beside this fact, the alexandrite, in the present deposit, formed in an aluminium-rich geochemical field as shown by minerals like kyanite, staurolite and garnet in the host schist. Therefore, the formation of alexandrite at this locality differs much from other well-known occurrences (Russia and Zimbabwe) where the interaction of pegmatites and ultramafic rocks produced this gemstone.

This new type of formation is not yet described in the geological literature.

Regarding the geological context, the ore deposit is hosted in the area of the tin-bearing granites of Goiás state, Tocantins Subprovince, embedded in the mobile belt of Uruçuano age. The petrography and petrology of these granites is known to quite satisfactory level; the main problems related to these rocks are tied to the petrogenetic models of basement remobilization forming the dome-and-saddle structures, presently observed, or igneous intrusions with the following contact metamorphism.

Anyway, beside the tectonics, the role of fluids was intense in the formation of greisens, for instance, as is shown by the investigation of fluid inclusions in alexandrite and emeralds. The isochores of these fluids, combined with mineral associations, lead to about 520 to 570°C and 6 ± 2 kbar as the most probable conditions of formation of these alexandrite deposits. The importance of the fluids could also be demonstrated by rare earth elements investigations of the granitic rocks and of minerals contained in the bordering schists.

The physical properties of the alexandrite differ only little from those of other localities. The crystal growth, however, produced here pseudo-hexagonal prismatic elongated twinned crystals of 3 mm to 3 cm length and 3 mm to 1,5 cm diameter and not the usual, more typical, alexandrite trillings of a flattened form.

The color change of samples with representative chromium content is very good, with red color in incandescent light and with blue-green color shades of the "peacock feathers" type in daylight.

The fact that most crystals contain a large quantity of inclusions affects the transparency greatly.

ALGUMAS SIGLAS, ABREVIATURAS E FÓRMULAS QUÍMICAS BÁSICAS DE MINERAIS UTILIZADOS

μ	- micron (10^{-6})
Å	- angström ($10^{-10}\text{m} = 0,1 \text{ nm}$)
alex	- alexandrita (BeAl_2O_5)
ber	- berilo ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)
bt	- biotita $\text{K}(\text{Mg,Fe})(\text{Al,Mg,Fe})_2\text{Si}_2(\text{Al,Si})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
cal	- calcita (CaCO_3)
ci	- cianita ($\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)$)
cpy	- calcopirita
clt	- clorita (clinocloro: $\text{Mg}_4(\text{Mg}_1\text{Al}_1)\text{Si}_2(\text{Si}_1\text{Al}_1)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$)
ct	- quilate (0,2 g)
EDS	- <i>energy dispersive system</i> (ou EED—espectômetro de energia dispersiva)
est	- estaurolita ($\text{Fe}_4\text{Al}_{18}\text{Si}_{7,5}\text{O}_{48}\text{H}_4$)
ETR	- elementos de terras raras
ETRL	- elementos de terras raras leves
ETRP	- elementos de terras raras pesados
flt	- fluorita (CaF_2)
G.	- giga (10^9)
gr	- granada (almandina: $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$)
IF	- inclusão fluida
Kd	- coeficiente de partição dos ETR, ETRL e ETRL
Ma	- milhões de anos
mag	- magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$)
MEV	- microscópio eletrônico de varredura
mu	- muscovita ($\text{K}(\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{Al}_1\text{Si}_1)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)
n	- nano (10^{-9})
nd.	- não determinado
P	- pressão
$P_{\text{H}_2\text{O}}$	- pressão da água
P_t	- pressão total
py	- pirita (FeS_2)
qz	- quartzo (SiO_2)
rut	- rutilo (TiO_2)
T	- temperatura

T_{eut}	- temperatura do ponto eutético
$T_{f_{cl}}$	- temperatura de fusão do clatrato
$T_{f_{CO_2}}$	- temperatura de fusão do CO_2
T_{f_g}	- temperatura de fusão do gelo
$T_{h_{CO_2}}$	- temperatura de homogeneização do CO_2
$T_{h_{tot}}$	- temperatura de homogeneização total
V_{CO_2}/V_{tot}	- relação volumétrica entre CO_2 e volume total

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO.....	1
1. LOCALIZAÇÃO E ACESSO.....	2
2. ASPECTOS GEOGRÁFICOS E GEOMORFOLÓGICOS.....	4

CAPÍTULO II

AMOSTRAGEM E MÉTODOS ANALÍTICOS	6
1. TRABALHOS DE CAMPO E AMOSTRAGEM	6
2. MÉTODOS FÍSICOS.....	7
3. MÉTODOS ÓPTICOS.....	7
4. MICROTERMOMETRIA.....	7
5. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	9
6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	10
7. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA LUZ VISÍVEL	11
8. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	11
9. ANÁLISE DE TERRAS RARAS POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS INSTRUMENTAL (INAA).....	12

CAPÍTULO III

GEOLOGIA REGIONAL E LOCAL DA ÁREA ESTUDADA.....	14
1. GEOLOGIA REGIONAL.....	14
1.1 Metassedimentos do Grupo Serra da Mesa	14
1.2 Granito da Serra Dourada	15

1.3 Mineralizações.....	19
2. GEOLOGIA LOCAL.....	20
2.1 Grupo Serra da Mesa.....	21
2.2 Biotita-granito-gnaiss da Serra Dourada.....	24
2.3 Pegmatitos.....	25
2.4 Greisens.....	25
2.5 Veios de Quartzo.....	26

CAPÍTULO IV

ASPECTOS MINERALÓGICOS DO CRISOBERILO DA VARIEDADE ALEXANDRITA	28
---	----

1. ESTRUTURA CRISTALINA.....	28
2 PROPRIEDADES ÓPTICAS DO CRISOBERILO DA VARIEDADE ALEXANDRITA.....	31
3 PROPRIEDADES FÍSICAS DA ALEXANDRITA.....	34
3.1 Morfologia.....	34
3.2 Clivagem.....	34
3.3 Densidade.....	35

CAPÍTULO V

A COR DO CRISOBERILO VARIEDADE ALEXANDRITA	37
1. COR.....	37
2. INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL.....	39
3. SUBSTITUIÇÕES NA ESTRUTURA DO CRISOBERILO.....	45
4. ANÁLISE QUALITATIVA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X EM ALEXANDRITA DO PELA EMA.....	46

CAPÍTULO VI

ELEMENTOS TERRAS RARAS NA ALEXANDRITA, NOS MINERAIS E ROCHAS ASSOCIADAS 51

1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....	51
2. DISTRIBUIÇÃO DE ETR NA CROSTA.....	52
3. ETR EM MINERAIS E ROCHAS.....	53
4. ETR NO GRANITO DA SERRA DOURADA.....	56
5. ETR NA ALEXANDRITA, NA ESTAUIROLITA E NA ESMERALDA.....	64
6. FLUORITA EM VEIO DE QUARTZO ASSOCIADO À MINERALIZAÇÃO.....	67
7. CALCITA DE ELÚVIOS DA ÁREA DE OCORRÊNCIA DA ALEXANDRITA.....	70

CAPÍTULO VII

INCLUSÕES CRISTALINAS NA ALEXANDRITA, NA ESTAUIROLITA E NA MUSCOVITA, ANALISADAS PELA MICROSCOPIA ELETRÔNICA..... 73

1. INCLUSÕES CRISTALINAS NA ALEXANDRITA.....	73
1.1 Quartzo.....	74
1.2 Biotita.....	74
1.3 Muscovita.....	74
1.4 Rutilo.....	74
1.5 Monazita.....	74
2. INCLUSÕES CRISTALINAS NA ESTAUIROLITA.....	79
2.1 Quartzo.....	79
2.2 Biotita.....	79
2.3 Zircão.....	79
2.4 Cianita.....	79
3. INCLUSÕES CRISTALINAS NA MUSCOVITA.....	82

CAPÍTULO VIII

ASPECTOS PETROLÓGICOS DA ASSOCIAÇÃO COM ALEXANDRITA	84
1. DESCRIÇÃO PETROGRÁFICA DA ZONA MINERALIZADA	84
2. GEOTERMOBAROMETRIA DA ASSOCIAÇÃO COM ALEXANDRITA.....	88
2.1 A associação crisoberilo + quartzo no sistema BASH ($\text{BeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$)	88
2.2. A associação quartzo + muscovita + clorita (KFASH + KMASH).....	92
2.3 A associação estauroлита + quartzo + almandina + cianita.....	93
2.4 Delimitação do campo P-T para alexandrita.....	96

CAPÍTULO IX

INCLUSÕES FLUIDAS	98
1. CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS INCLUSÕES FLUIDAS.....	98
2. INCLUSÕES FLUIDAS DO CRISOBERILO VARIEDADE ALEXANDRITA DA OCORRÊNCIA DO PELA EMA	101
2.1 Temperatura de fusão do CO_2 ($T_{f\text{CO}_2}$)	104
2.2 Temperatura do eutético (T_{eut}).....	106
2.3 Temperatura de fusão do gelo ($T_{f\text{H}_2\text{O}}$)	107
2.4 Temperatura de fusão do clatrato ($T_{f\text{clat}}$)	107
2.5 Temperatura de homogeneização do CO_2 ($T_{h\text{CO}_2}$).....	110
2.6 Temperatura de homogeneização total ($T_{h\text{tot}}$).....	110
2.7 Determinação dos parâmetros físico-químicos dos fluidos	111
3. ESTUDO PRELIMINAR SOBRE AS INCLUSÕES FLUIDAS NA ESMERALDA DO PELA EMA.....	117
3.1 Temperatura de fusão do CO_2 ($T_{f\text{CO}_2}$)	119
3.2 Temperatura do eutético (T_{eut}).....	119
3.3 Temperatura de fusão do gelo ($T_{f\text{H}_2\text{O}}$)	120

3.4 Temperatura de homogeneização do CO ₂ (Th _{CO2}).....	121
3.5 Determinação dos parâmetros físico-químicos dos fluidos na esmeralda do Pela Ema	122

CAPÍTULO X

ASPECTOS GENÉTICOS DA ALEXANDRITA DO PELA EMA.....	127
1. OCORRÊNCIAS MUNDIAIS E NO BRASIL	127
2. GEOLOGIA E GEOQUÍMICA DAS JAZIDAS	127
2.1 O papel do corpo granítico nas mineralizações	130
2.2 O papel da greisenização nas mineralizações	133
2.3 Mineralizações nas encaixantes.....	133
3. MINERALIZAÇÕES CORRELATAS DE MINERAIS DE BERÍLIO.....	134
3.1 Modelo de mineralização (Triborg).....	135
4. INTEGRAÇÃO DOS DIAGRAMAS P-T DAS ANÁLISES DE GEOTERMO- BAROMETRIA E INCLUSÕES FLUIDAS	136
5. MODELO GENÉTICO PARA A ALEXANDRITA DO PELA EMA.....	141

CAPÍTULO XI

CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	144
1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	148

CAPÍTULO XII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	150
--	------------

ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura 1	- Mapa de localização da área de pesquisa.....	3
Figura 2	- Curvas de padronização para correção de temperaturas.....	8
Figura 3	- Mapa Geológico do Pela Ema	27
Figura 4	- Hábito genérico do crisoberilo	29
Figura 5	-Estrutura cristalina detalhada do crisoberilo	30
Figura 6	- Espectro da análise de difração de raios X.....	31
Figura 7	- Hábito do cristal geminado da alexandrita	35
Figura 8	- Espectro de absorção de Cr^{3+} no rubi, alexandrita e esmeralda.....	38
Figura 9	- Espectros de absorbância na região do visível da alexandrita	42
Figura 10	- Espectros de absorbância na região do visível da alexandrita	43
Figura 11	- Espectros de absorbância na região do visível da alexandrita	44
Figura 12	- Espectros da fluorescência de raios X da alexandrita	48
Figura 13	- Espectros da fluorescência de raios X da alexandrita	49
Figura 14	- Espectros da fluorescência de raios X da alexandrita	50
Figura 15	- Padrões dos ETR dos biotita granitos e albitos	59
Figura 16	- Padrões dos ETR da alexandrita e estaurolita	66
Figura 17	- Padrões dos ETR da esmeralda.....	67
Figura 18	- Padrões dos ETR da fluorita.....	68
Figura 19	- Diagrama Tb/Ca – Tb/La	69
Figura 20	- Padrões dos ETR da calcita	70
Figura 21	- Diagrama Yb/Ca – Tb/La	72
Figura 22	- Diagrama P-T do sistema BASH.....	89
Figura 23	- Diagrama com a projeção de KFASH e KMASH	92
Figura 24	- Diagrama da reação clorita+muscovita=estaurolita+biotita+ H_2O	96
Figura 25	- Diagrama da intersecção das reações de equilíbrio	96
Figura 25	- Histograma de frequência de Tf_{CO_2} na alexandrita	104
Figura 26	- Histograma de frequência de Tf_{eut} na alexandrita.....	106
Figura 27	- Histograma de frequência de $\text{Tf}_{\text{H}_2\text{O}}$ na alexandrita	107
Figura 28	- Curva de correção da equação de Bozzo <i>et al.</i> (1973, 1975).....	108
Figura 29	- Histograma de frequências de Tf_{clat} na alexandrita.....	109
Figura 30	- Diagrama de decomposição do hidrato de CO_2 pelo NaCl.....	109

Figura 31 - Histograma de freqüências de Th_{CO_2} na alexandrita	110
Figura 32 - Histograma de freqüências de Tf_{tot} na alexandrita.....	111
Figura 33 - Diagrama de isócoras da alexandrita	112
Figura 34 - Diagrama de isócoras da alexandrita	113
Figura 35 - Diagrama de isócoras da alexandrita	114
Figura 36 - Diagrama de isócoras da alexandrita	115
Figura 37 - Histograma de freqüência de Tf_{CO_2} na esmeralda	119
Figura 38 - Histograma de freqüência de Tf_{eut} na esmeralda.....	120
Figura 39 - Histograma de freqüência de Tf_{H_2O} na esmeralda	120
Figura 40 - Histograma de freqüência de Th_{CO_2} na esmeralda	121
Figura 41 - Diagrama de decomposição do hidrato de CO_2 pelo $NaCl$	124
Figura 42 - Diagrama de isócoras da esmeralda	126
Figura 43 - Ocorrências de alexandrita no mundo	128
Figura 44 - Campos de estabilidade x diagramas de isócoras (alexandrita).....	137
Figura 45 - Campos de estabilidade x diagramas de isócoras (alexandrita).....	138
Figura 46 - Campos de estabilidade x diagramas de isócoras (alexandrita).....	139
Figura 47 - Campos de estabilidade x diagramas de isócoras (alexandrita).....	140

ÍNDICE DAS PRANCHAS

Prancha 1 – Fotografias da área de pesquisa	5
Prancha 2 – Forma de ocorrência dos cristais de alexandrita	32
Prancha 3 – MEV de amostra de alexandrita do Pela Ema	75
Prancha 4 – MEV de amostra de alexandrita do Pela Ema	76
Prancha 5 – MEV de amostra de alexandrita do Pela Ema	77
Prancha 6 – MEV de amostra de alexandrita do Pela Ema	78
Prancha 7 – MEV de amostra de estaurolita do Pela Ema	80
Prancha 8 – MEV de amostra de estaurolita do Pela Ema	81
Prancha 9 - MEV de amostra de muscovita do Pela Ema	83
Prancha 10 – Fotomicrografias de lâminas delgadas	90
Prancha 11 - Fotomicrografias de lâminas delgadas	94
Prancha 12 – Fotografias da associação com cianita e estaurolita	95
Prancha 13 – Inclusão fluida na alexandrita	102
Prancha 14 – Inclusão fluida na alexandrita	105
Prancha 15 - Inclusões fluidas na esmeralda	118
Prancha 16 – Inclusões fluidas na esmeralda	123

ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela 1 - Caracterização e situação dos garimpos no sul da Serra Dourada	20
Tabela 2 – Índices de refração da alexandrita	34
Tabela 3 – Resultados das densidades	36
Tabela 4 - Máximos de absorção de Cr^{3+} e Fe^{3+} na alexandrita	40
Tabela 5 – Exemplos de máximos de absorção na região visível.....	45
Tabela 6 – Resultado dos máximos de absorção na região visível	45
Tabela 7 – Descrição de cores das amostras de alexandrita	47
Tabela 8 – Elementos detectados pelo exame de fluorescência de raios-X.....	47
Tabela 9 – Número atômico, configuração eletrônica e raio iônico dos ETR.....	52
Tabela 10 – Abundância dos ETR em ppm nos condritos	53
Tabela 11 – Teores em ppm dos biotita granitos e albititos.....	58
Tabela 12 – Parâmetros característicos dos ETR do granito da Serra Dourada	60
Tabela 13 – Resultados de concentrações de terras raras na alexandrita	65
Tabela 14 – Parâmetros dos ETR da alexandrita, estauroлита e esmeralda	65
Tabela 15 – Teores de ETR na fluorita.....	67
Tabela 16 – Teores do La, Tb e Ca em ppm na fluorita.....	69
Tabela 17 – Resultados de concentrações de ETR na calcita.....	70
Tabela 18 – Teores do La, Yb e Ca na calcita.....	71
Tabela 19 – Inclusões cristalinas em crisoberilo e alexandrita	73
Tabela 20 – Resultados dos experimentos de síntese de crisoberilo	91
Tabela 21 - Dados de fases selecionadas para sistemas de sais e água.....	106
Tabela 22 - Resultados globais dos parâmetros físico-químicos (alexandrita)	116
Tabela 23 - Resultados globais dos parâmetros físico-químicos (esmeralda)	116
Tabela 24 - Ocorrência mundiais e no Brasil de alexandrita.....	131

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Este trabalho teve início com a visita em 1996 a uma pequena mina em fase de implantação para extração de esmeraldas próximo ao córrego Pela Ema, no extremo sudeste da Serra Dourada, município de Minaçu, em Goiás. Para grande surpresa, foi constatado que ao contrário do que se pretendia, a área oferecia um real potencial para exploração de crisoberilo da variedade alexandrita.

Os cristais de alexandrita apresentam-se geminados na enganosa forma pseudo-hexagonal o que, aliado a um recobrimento denso de micas, dificultou seu reconhecimento.

O número de ocorrências mundiais de alexandrita primária é extremamente baixo, sendo que o Brasil é, no momento, o país com o maior número de jazidas em produção. O número de jazidas aumenta sensivelmente ao se considerarem os depósitos aluviais, mas estes são de difícil interpretação para pesquisa, por falta de vínculos com as rochas matrizes. Os garimpos são, em geral, extremamente primitivos, de acesso restrito e todas as ocorrências são descobertas ao acaso.

O jazimento inédito de alexandrita primária, aliado ao amplo apoio e liberdade fornecido pelo proprietário da mina, Sr. Ivan Zepter, permitiu a elaboração e execução do presente trabalho de pesquisa.

Gemologicamente, a alexandrita desta região possui cores de boa qualidade (azul, azul esverdeado em luz do dia e vermelho/violeta em luz artificial) com tamanhos que variam de 0,4 a 3 cm (a maior parte abaixo de 1 cm). A maioria dos cristais apresenta hábito pseudo-hexagonal (geminções trípticas) e quase sempre muitas inclusões fluidas e cristalinas.

A região da Serra Dourada, incluída na Subprovíncia Tocantins de Goiás, já foi alvo de diversos estudos quanto a origem do maciço granítico (braquianticlinal de Serra Dourada) e das mineralizações relacionadas, principalmente cassiterita.

As mineralizações concentram-se nas bordas do corpo granítico com os metassedimentos do Grupo Serra da Mesa, que estão metassomatizados em endo/exogreiss atravessados por diversos corpos concordantes e discordantes de pegmatito.

A área pesquisada possui aproximadamente 1 km² onde existem diversos garimpos de cassiterita e esmeralda abandonados com túneis (Pranchas 1B e 1C), poços e *shafts* que auxiliaram de sobremaneira na descrição do jazimento.

O autor não teve a pretensão de mapear geologicamente a área da mineralização em estudo, mas sim, caracterizar uma ocorrência mineral inédita e levantar hipóteses genéticas a respeito dela. Procurou-se integrar todas informações possíveis desta região, que ainda são poucas, haja visto a grandeza e complexidade das mineralizações associadas a Serra Dourada, o que resultou em um mapa da geologia local na escala 1:2500 (Figura 3).

1. LOCALIZAÇÃO E ACESSO

A região em estudo (Figura 1 e Prancha 1A) localiza-se na extremidade sul da Serra Dourada, a oeste do Rio Maranhão, município de Minaçu. O principal marco fisiográfico é o córrego Pela Ema (que cede doravante o nome à ocorrência de alexandrita - Figura 3), basicamente numa faixa de 500m para o sul a partir de sua margem direita, por 2000m de comprimento. O garimpo do “Mergulhão” (cassiterita), desativado, e do “Zé Leite” (esmeralda), este último tendo os trabalhos reiniciados pelo atual proprietário (Pranchas 1B e 1C), além do local escolhido para exploração inicial da alexandrita (Prancha 1D) situam-se aproximadamente no centro desta área, sendo a sua parte sul cortada pela estrada Trombas-Minaçu.

De Goiânia são 387 km de asfalto pela BR-153 (Belém - Brasília) até Santa Tereza e mais 84 km de estradas estaduais “cascalhadas”, passando por Formoso e Trombas.

A área pode ser localizada no noroeste da Quadrícula de Minaçu, Goiás (SD-22-X-D-VI) próximo às coordenadas 48°30'00" W e 13°30'00" S, na escala 1:1.000.000 do Departamento de Serviços Geográficos do Exército.

Figura 1 - Mapa de localização da área de pesquisa. Adaptado de Marini *et al.*, 1996.

2. ASPECTOS GEOGRÁFICOS E GEOMORFOLÓGICOS

A área situa-se ao sul de um braquianticlinal com núcleo de rochas granito-gnáissicas envolvido por rochas metapelíticas e quartzosas, acompanhado por outros braquianticlinais e braquissinclinais subordinados, além de domos, configurando estruturas tectônicas de interferência.

Morfologicamente a região se apresenta extremamente acidentada, com grandes elevações de feições arredondadas, formadas basicamente pelos granito-gnáisses, micaxistos e quartzo-muscovita xistos.

A cobertura vegetal se caracteriza por um cerrado muito ralo nas zonas graníticas, cerrados mais altos nas zonas metapelíticas e mata ciliar ao longo dos cursos de rios.

O clima na região é tipo tropical úmido: alternância de duas estações bem definidas, uma seca (abril a outubro - propícia para os trabalhos de campo) e outra chuvosa (novembro a março); a temperatura média anual situa-se entre 15 e 24°C no inverno (maio a junho) e 15 e 30°C no verão (janeiro a fevereiro).

(A)

(B)

(C)

(D)

Prancha 1 – Fotografias da área de pesquisa: (A) visão geral de benfeitorias para implantação da mina de esmeralda; (B) veio de quartzo (qz) com biotita (bt) em meio ao muscovita-biotita-quartzo xisto mineralizado em esmeralda (ber) na parede da galeria; (C) detalhe de uma parte de veio de quartzo mineralizado em esmeralda; (D) cava exploratória de alexandrita com detalhe do xisto e do início da construção de um túnel para acompanhar a zona portadora de alexandrita.

CAPÍTULO II

AMOSTRAGEM E MÉTODOS ANALÍTICOS

Foram utilizados para o desenvolvimento deste trabalho diversos métodos analíticos visando a caracterização físico-química do crisoberilo da variedade alexandrita, assim como de suas inclusões cristalinas e fluidas, minerais e rochas associadas, provenientes da região do Pela Ema. Os métodos de análises incluíram microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X, absorção na luz visível, microtermometria, espectrometria de fluorescência e análise de terras raras por ativação com nêutrons.

1. TRABALHOS DE CAMPO E AMOSTRAGEM

Foram realizadas 3 etapas de campo, somando cerca de 40 dias com caminhamentos, que incluíram visitas a galerias abandonadas e ao *shaft* principal (112m de profundidade), além da descrição de testemunhos. Foram coletadas aproximadamente 100 amostras das rochas encaixantes tanto de superfície, do shaft, assim como dos testemunhos de sondagem na área de pesquisa. Uma exploração piloto para alexandrita forneceu aproximadamente 10 kg de amostras de alexandrita e minerais associados.

Todas as amostras foram gentilmente cedidas pelo proprietário da mina para o presente trabalho de pesquisa.

2. MÉTODOS FÍSICOS

Para medição de densidade de mineral foi utilizado uma balança OKHAUS ANALYTICAL PLUS com adaptador DICHTEBEST-SET FNR 223015 do Laboratório de Química do Departamento de Mineralogia e Petrologia do IG/USP, sendo que os resultados apresentam precisão de 0,001 g/cm³.

3. MÉTODOS ÓPTICOS

Foram confeccionadas 48 lâminas delgadas das rochas encaixantes além de algumas de minerais como a própria alexandrita, estauroлита e esmeralda. O estudo das seções delgadas foi realizado em microscópios AXIOPLAN e LEITZ WETZLAR do Laboratório de Petrologia do Departamento de Mineralogia e Petrologia do IG/USP. Nestes equipamentos foram também obtidas as fotomicrografias apresentadas neste trabalho.

Nas medições de índice de refração foram utilizados refratômetros portáteis SCHNEIDER e RAYNER DIALDEX, acoplados a um sistema de iluminação para refratômetros SCHNEIDER do Laboratório de Gemologia do Departamento de Mineralogia e Petrologia do IG/USP.

4. MICROTERMOMETRIA

O trabalho de microtermometria foi executado com o auxílio de um microscópio LEITZ WETZLAR, utilizando-se duas platinas CHAIX-MECA tipo MTM 85 (Platina I para resfriamento e Platina II para aquecimento) do Laboratório de Inclusões Fluidas do Departamento de Mineralogia e Petrologia do IG/USP, onde a seção do mineral pode ser resfriada a -180°C e aquecida até 600°C .

As medições das duas platinas da "SOCIÉTÉ CHAIX-MECA" foram padronizadas para correção da temperatura, uma delas utilizada apenas para resfriamentos (platina I: -180 à 40°C) e outra para aquecimento (platina II: 40 à 550°C) onde foram estabelecidas curvas de padronização das leituras apresentadas na Figura 2.

Durante as medições, foi desenvolvido um sistema de isolamento da platina por meio de uma embalagem plástica, para evitar erros de leitura decorrentes do excesso de umidade acumulada, durante os repetidos resfriamentos.

Para o estudo de inclusões fluidas, foram escolhidas amostras do crisoberilo com maior transparência, sendo confeccionadas seções perpendiculares e paralelas ao eixo óptico c. Estas seções foram então reduzidas a uma espessura entre 0,3 e 0,5 mm, procedendo-se a um polimento com pasta diamantada nas duas faces.

Figura 2 – Curvas de padronização para correção de temperaturas: **(A)** entre -60 a +40°C para a Platina I, onde $T_p = -1 + t$; **(B)** entre +120 a +360°C para a Platina II, onde $T_p = -48,8698 + 1,45401 t - 0,00101 t^2$. T_p = temperatura padronizada e t = temperatura medida).

Foram confeccionadas 10 lâminas bipolidas de alexandrita, 4 de esmeralda, 2 de estaulolita e 4 de quartzo, das quais, após cuidadoso mapeamento, foram selecionadas 6 de alexandrita e 2 de esmeralda, por apresentarem os grupos mais apropriados para as medições microtermométricas realizadas neste trabalho. Foi feito mapeamento detalhado de cada amostra, visando caracterizar o posicionamento, tamanho, morfologia, presença de minerais de saturação, número de fases e razão volumétrica entre as diversas fases, em um microscópio LEITZ WETZLAR do Laboratório de Inclusões Fluidas do Departamento de Mineralogia e Petrologia do IG/USP. Em foram fotografados aspectos característicos de uma série de inclusões fluidas utilizando os dois microscópios (com e sem platina de medição) com uma câmera fotomicrográfica OLYMPUS PM-6-8 acoplada a um fotômetro OLYMPUS IMM-7.

A variação de temperatura induzida nas seções produz mudanças de fases presentes nas inclusões fluidas que são registradas através de um termômetro digital com impressora no controlador. A comparação dos resultados com modelos previamente estudados permite a determinação de composição, salinidade, densidade dos fluidos envolvidos, bem como as condições de temperatura e pressão de aprisionamento dos fluidos (Weisbrod *et al.*, 1976; Collins, 1979; Hollister, 1981, Roedder, 1984, Fuzikawa, 1985, Nicholls & Crawford, 1985).

5. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A análise utiliza o princípio da difração dos raios X, resultado de um processo em que estes raios são dispersos pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda (dispersão coerente ou de Bragg). Para que ocorra um feixe difratado por dispersão é necessário que algumas condições geométricas satisfaçam a lei de Bragg traduzido na forma de $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$, onde λ é o comprimento de onda da radiação (aproximadamente monocromática), d_{hkl} é a distância interplanar e θ é o ângulo de Bragg. A difração resultante, que compreende posições e intensidades das linhas de difração, é uma propriedade física fundamental da substância e fornece dados para sua identificação e de sua estrutura atômica (Gomes *et al.*, 1984).

Utilizou-se a difração de raios X para determinação dos parâmetros de cela unitária para a alexandrita em um equipamento SIEMENS/BRUKER D-5000 equipado com um espelho de Göbel do Laboratório de Difractometria de Raios X do Departamento de Mineralogia e Petrologia do IG/USP. O recurso do espelho de Göbel no equipamento utilizado permite a análise de amostras com superfícies irregulares (pó ou grãos).

O mineral foi moído a menos de 200 *mesh* sendo então montado no suporte apropriado do equipamento, adicionando quartzo puro na mesma granulação para padronização. O tempo de exposição foi de cerca de 5 horas, utilizando a seguinte configuração: 40 kV, 40 mA, *stepscan* com *step* 0.020 e *step time* 5,0s e radiação Cu K α .

O diagrama resultante foi processado pelo programa original do equipamento (SIEMENS), sendo então realizada uma indexação dos planos cristalográficos segundo a tabela 45-1445 do ICDD (crisoberilo) para obtenção dos valores de h, k, l.

6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O MEV consiste de um fino feixe de elétrons produzido pelo aquecimento de um filamento de tungstênio, sendo que este feixe varre a superfície da amostra, devidamente preparada, no interior de uma câmara de vácuo. A superfície da amostra emite, até certa profundidade, elétrons secundários e estes são detectados, amplificados e enviados a uma tela de raios catódicos produzindo uma imagem tridimensional da amostra em estudo.

Foram preparadas amostras de alexandrita (2 amostras), estaurolita (2 amostras) e esmeralda (2 amostras) com menos de 1 mm de espessura. Estas amostras foram montadas com fita de carbono sobre *plugs* de alumínio padrões do equipamento e recobertos com ouro por meio de deposição eletrostática.

Foi utilizado um equipamento MEV LEO 440 I com detector de elétrons secundários retroespalhados, catodoluminescência e espectrômetro de energia dispersiva de raios X com janela de Si-Li, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IG/USP.

7. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA LUZ VISÍVEL

A análise espectroscópica de absorção na luz visível (700 a 400 nm) foi realizada em um espectrofotômetro MIDAC, modelo PRS-INT série 192, com transformada de Fourier e programa de processamento MIDAC GRAMS – 92. O equipamento utilizado pertence ao Instituto de Química da USP-SP, tendo sido operado sob orientação do Dr. Túlio Chaves Gil.

Foram utilizadas pequenas lâminas bipolidas de cristais de alexandrita, tendo sido feita uma lavagem em HCl a frio.

8. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Este método utiliza um feixe de raios X com longitude de onda (λ) que emana de um tubo com ânodo de molibdênio, operando em condições de alta voltagem. Os elementos químicos da amostra bombardeada emitem raios X característicos com seus comprimentos de ondas específicos. Estas emissões são colimadas e transformadas num feixe de raios paralelos que incidem na superfície de um cristal analisador, o qual difrata estes raios em função de seus comprimentos de onda. Com o auxílio de um goniômetro, tanto o cristal como o detector se movimentam, varrendo diferentes ângulos, identificando desta maneira seus elementos e concentrações, através da medição de intensidades das linhas emitidas e posterior comparação com padrões adequados.

Na análise por meio de espectrometria de fluorescência, as amostras, na forma de pó, são excitadas por uma fonte de raios X com as radiações fluorescentes dispersas por meio de um cristal analisador cobrindo o intervalo de 0,2 a 18 Å. A varredura completa do espectro é feita pelo detector resultando em um espectro em função da distância angular (2θ) percorrida pelo goniômetro (Gomes *et al.*, 1984).

Foram realizadas análises de espectrometria por meio de fluorescência em 5 amostras de alexandrita e 2 estauroлита.

O equipamento utilizado é um modelo Philips PW2400 do Laboratório de Fluorescência de Raios X do Departamento de Mineralogia e Petrologia do IG/USP, com os seguintes cristais analisadores: LIF 220, Ge e PX1.

A determinação de Be não foi possível pela falta de um cristal analisador de lignocerato de chumbo que além de exigir cuidados especiais para sua fabricação, não pode ser exposto por longo tempo às condições atmosféricas e que, além disso, perde eficiência com o tempo, provavelmente como decorrência dos efeitos de radiação incidente (Gomes *et al.*, 1984).

9. ANÁLISE DE TERRAS RARAS POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS INSTRUMENTAL (INAA)

Neste tipo de análise, as amostras são irradiadas dentro de um fluxo neutrônico termal para gerar isótopos instáveis, que então decaem de acordo com seu tempo de vida média. Os produtos deste decaimento incluem raios gama, sendo sua energia característica de cada isótopo em particular. Os instrumentos de análise de ativação neutrônica medem simultaneamente a intensidade dos picos dos espectros de raios gama da amostra.

Foram determinadas concentrações de terras raras em amostras de alexandrita, estaurolita, esmeralda, fluorita em quartzo de veios e calcita associados à mineralização de alexandrita, além de uma amostra do granito da Serra Dourada, sob orientação da Dr^a. Ana Maria Graciano Figueiredo do IPEN-CNEN/SP.

O equipamento consiste de um detector de Ge hiperpuro ORTEC com eficiência de 20% e resolução de 1,9 keV para o pico de 1332 keV do ⁶⁰Co, um bastidor com 12 módulos conectores Modelo 4001C/4002D ORTEC e um amplificador espectroscópico ORTEC, modelo NS672. O processamento se dá via ACE CARD 8K ORTEC em um PC 486/DX2 utilizando-se os programas MAESTRO, VISPECT e ESPECTRO.

A preparação das amostras tem início com a separação de aproximadamente 100 mg de amostra em envelopes de polietileno com 1 cm² de superfície, previamente limpos com ácido nítrico diluído, sendo então selados a quente; procede-se da mesma maneira com os materiais de referência GS-N e BE-N (GIT-IWG). São pipetados a seguir alíquotas de 50 µL das soluções de terras raras sobre papéis de filtro Whatman nr. 40 com 1 cm², sob lâmpada de raios infravermelhos; estes são igualmente colocados em envelopes de polietileno selados a quente (Figueiredo, 1996).

As amostras e padrões são inseridos em recipientes de alumínio ("coelhos"), especialmente desenvolvidos para o uso no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP e irradiados por 8 horas em um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Aproximadamente cinco dias depois de irradiados, as amostras e padrões são retirados dos coelhos de alumínio, transferidos para recipientes de aço inoxidável e levados ao sistema de espectrometria gama de alta resolução, com detector de Ge hiperpuro, sendo submetidos a tempos de contagem de 90 minutos. É feita uma nova série de medidas cerca de 15 dias após a irradiação com períodos de tempo de 150 minutos (Figueiredo, 1996).

Nas condições de análise, obtêm-se desvios padrão da ordem de 5% e erros relativos (em relação aos materiais de referência) inferiores a 10%. Por INAA se consegue analisar somente 8 ETR, a saber: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu, sendo que os resultados são dados em ppm. Desta maneira não se obtém uma concentração do total dos ETR, mas com aproximação suficiente, devendo-se considerar que as ETR leves (La, Ce, Nd, Sm) ocorrem geralmente em maior concentração.

CAPÍTULO III

GEOLOGIA REGIONAL E LOCAL DA ÁREA ESTUDADA

A Serra Dourada encontra-se dentro do segmento setentrional definido por Fuck & Marini (1981), onde se distribuem os Grupos Serra da Mesa e Araí, constituindo o principal marco fisiográfico nesta pesquisa. Este corpo granítico ocupa as porções internas da Faixa de Dobramentos Uruaçuanos, de idade mesoproterozóica, com forma ovalada e estirada segundo a estruturação regional (aproximadamente 50 km segundo o seu maior eixo com direção NS), constituindo o núcleo de um braquianticlinal com fácies de borda foliada, e envolvido por metassedimentos do Grupo Serra da Mesa.

O granito da Serra Dourada recebe um enfoque detalhado por ser a fonte de berílio para a mineralização de berilos e crisoberilos, nos metassedimentos do Grupo Serra da Mesa.

Este capítulo apresentará uma descrição regional para o granito da Serra Dourada e para os metassedimentos que envolvem este, seguidos então da geologia local da área de pesquisa.

1. GEOLOGIA REGIONAL

1.1 Metassedimentos do Grupo Serra da Mesa

Os metassedimentos encaixantes do granito da Serra Dourada constituem-se predominantemente de micaxistos e quartzitos, com raros e delgados níveis anfíbolíticos e grafitosos.

Estas rochas eram reconhecidas como sendo do Grupo Araxá, sendo que este foi dividido na região da Inflexão dos Pirineus (próximo ao paralelo Brasília) e a sua porção norte é atualmente denominada de Grupo Serra da Mesa (Marini *et al.*, 1977).

Quanto às características da bacia deposicional onde se originaram estes metassedimentos, os Grupos Natividade e Araí devem representar fácies proximais depositadas na borda da plataforma, na porção leste da bacia, e o Grupo Serra da Mesa compreenderia as fácies distais, formados nas partes mais profundas, a oeste. A

sucessão estratigráfica está bem definida nas fácies marginais em virtude da deformação e do metamorfismo não terem afetado muito as disposições e características originais (Marini *et al.*, 1984).

Os metassedimentos do Grupo Serra da Mesa necessitam de maiores estudos, mas existe a certeza de que este grupo foi afetado pelo metamorfismo relativo ao ciclo Uruaçuano e Brasileiro (Tassinari *et al.*, 1981). Definiu-se ainda, uma idade de 1150Ma, pelo método Rb-Sr, para o metamorfismo das rochas do Grupo Serra da Mesa, situados na borda oeste do maciço de Cana-Brava (Girardi *et al.*, 1978).

Marini & Botelho (1986) sugerem duas alternativas possíveis para a ordem do eventos, considerando que a idade mínima dos granitos Serra da Mesa é de 1578Ma (Pimentel *et al.*, 1991): a) a sedimentação do Grupo Serra da Mesa deu-se sobre os granitos Serra da Mesa (mesoproterozóico), sendo que os efeitos da intrusão e metamorfismo observados resultaram da remobilização do corpo granítico durante seu envolvimento na porção mais interna da orogênese Uruaçuana e b) o Grupo Serra da Mesa sofreu intrusão do granito (sedimentação anterior a 1578Ma) e as mineralizações são da época da intrusão (sintectônico, $\pm 1578\text{Ma}$) ou subsequente (Uruaçuano, $\pm 1150\text{Ma}$).

1.2 Granito da Serra Dourada

O corpo granítico da Serra Dourada, também chamado de “tipo Serra da Mesa” (Schobbenhaus *et al.*, 1975a) ou maciço granito-gnássico (Reis Neto, 1983), apresenta foliação conspícua exibindo grandes cristais de ortoclásio microclinizados, quartzo, biotita, e mais raramente anfibólio. Em virtude da falta de estudos detalhados no granito Serra Dourada, serão apresentados diversas análises realizadas no granito Serra da Mesa que, em comum acordo aos autores anteriormente mencionados, é considerada plenamente correlacionável com o granito Serra Dourada, dito tratarem-se de granitos tipo “Serra da Mesa”.

Genericamente são biotita granitos, mais ou menos moscovitizados, exibindo textura gnáissica acentuada. Apresentam ainda albitos, greisens e pegmatitos, principalmente em suas regiões marginais, mineralizados em Sn, Be, Terras Raras, S, Zn, entre outros (Marini & Botelho, 1986).

Os granitos apresentam minerais cristalizados precocemente como titanita, allanita, zircão, sendo monazita, xenotima e apatita mais raras. Os grãos de zircão de amostras representativas do biotita-granito são levemente marrons, geralmente euédricos com um prisma {100} e pirâmide {101} sem apresentar núcleos reliquias visíveis opticamente (Rossi *et al.*, 1992). Tal morfologia segundo Pupin (1980) caracteriza zircões de granitos *hipersolvus* de alta temperatura. O quartzo forma às vezes associações gráficas com feldspato.

Os cristais de plagioclásio são geralmente subedrais e levemente zonados, sendo que este zoneamento fraco pode refletir o crescimento lento dos cristais próximo à condições de equilíbrio e em condições onde a pressão aquosa não foi perturbada. Os minerais descritos acima podem ser encontrados inclusos em K-feldspato pertítico subeudral. Cristais não pertíticos são freqüentes e podem ter origem no *subsolidus* (Rossi *et al.*, 1992).

A biotita ocorre geralmente como finos cristais alongados. A biotita não apresenta zonamento óptico, mas tem XFe variando de 0,79 a 0,91, nos biotita-granitos e abaixo de 0,97 nos anfibólio-granitos. Os altos valores de XFe se devem provavelmente a baixa fO_2 e/ou composição global rica em ferro (Rossi *et al.*, 1992).

O anfibólio ferrohastingsítico ($0,93 < XFe < 0,99$) é em geral anédrico. Sulfetos e fluorcarbonetos com ETR foram igualmente identificados (Rossi *et al.*, 1992).

De maneira geral, os granitos estaníferos de Goiás da Subprovíncia Tocantins são ricos em sílica com teores médios entre 73% e 76%. Possuem razão $K/Na > 1$ (granitos tipo A e S de Plimer, 1983) e são, em geral, peraluminosos, definidos pelo coríndon normativo acima de 2%, razão $Al/(Na + K + Ca/2) > 1,1$ (Marini & Botelho, 1986) e com níveis de valores de Al_2O_3 , K_2O , NaO que permitem classificá-los como cálcio-alcalinos e alcalinos.

Ainda há controversias com respeito ao relacionamento entre o granito Serra Dourada (assim como os ditos "granitos correlatos" Serra da Mesa e Serra Branca) e os metassedimentos encaixantes. A falta de fácies marginais com granulação fina e a sutileza com que se manifestaram possíveis reações de contato nas rochas encaixantes ao redor do corpo intrusivo podem indicar que somente existiu um fraco gradiente termal durante o posicionamento e resfriamento do magma. A cronologia das associações minerais concorda com o quimismo de um granito tipo A, sugerindo que parte dos minerais principais e sua forma devem-se principalmente pelo resultado dos

processos de cristalização magmática, mesmo se recristalizações em regime *subsolidus* aconteceram após o estágio primário. A foliação interna do plúton, geralmente definida pela orientação de cristais de plagioclásio euédrico e biotita, pode ser o resultado do fluxo magmático ou deformação em estado sólido à altas temperaturas. A colocação da intrusão em ambiente metamórfico da fácies anfibolito causou resfriamento lento favorecendo a foliação devido ao fluxo magmático, assim como sua própria deformação pelos processos tectônicos regionais associados ao metamorfismo, após sua solidificação, entretanto as evidências de campo não mostram nenhuma deformação proterozóica sobreposta à zona de metamorfismo de contato, nem às lentes de pegmatíticas, reforçando assim a hipótese da foliação ser magmática (Rossi *et al.*, 1992). Macambira (1983) cita notáveis variações texturais, dobras ptigmáticas, nítidas texturas fluidais e evidências de deformações plásticas na mina do Buriti (cata do Tião Gaucho).

Rossi *et al.* (1992) considera o granito Serra da Mesa como intrusivo em metassedimentos deformados na parte interna do cinturão dobrado Uruaçu. Estes maciços alongados em NE-SW são compostos de rochas com megacristais de biotita e biotita-anfibólio em monzogranitos *subsolidus* de granulação média. O granito foi introduzido na seqüência metassedimentar portadora de granada-cianita da mesozona do Grupo Serra da Mesa, assim como paragnaisses de granulação fina interacamadados com quartzitos micáceos e mica xistos portadores de grafita da formação Cachoeira das Éguas, com até 1 km de espessura. O granito exhibe estruturas planares e lineares bem desenvolvidas em suas margens, perdendo estas características em direção ao centro do corpo.

O plúton granítico Serra da Mesa seria assim a intrusão mais recente dentro da subprovíncia do Rio Tocantins. Seu posicionamento ocorreu em um ambiente da fácies anfibolito após eventos compressionais. Rossi *et al.* (1992) enfatizam que as características petrológicas e geoquímicas da intrusão tipo A do granito Serra da Mesa concordam com um posicionamento mais jovem. A presença de Y, ETR, Ti, Zr, Be, U, Th e minerais portadores de ETR e características químicas como Nb>Ta, o exaurimento em P, B e álcalis raros nos granitos Serra da Mesa e pegmatitos associados, permitem sua classificação como uma associação NYF (para Nb, Y e F) segundo Cerny (1991) derivado pela fusão de um protólito crustal superior exaurido ou litologias juvenis após curta residência crustal (Rossi *et al.*, 1992).

A cristalização no estado *subsolvus* do granito Serra da Mesa indica $P_{H_2O} > 2,5$ kbar, mas a relação P_{H_2O}/P_{Tot} não está bem delimitada. A falta de qualquer zonamento no granito evidencia ou condições de resfriamento lento onde a P_{H_2O} não foi alterada ou uma cristalização em estado *solidus-subsolidus*. Experimentos realizados por Maaloe & Wyllie (1975) em líquidos de magmas graníticos não saturados em H_2O mostraram que a temperatura do *liquidus* do magma granítico contendo 4% de H_2O a aproximadamente 5 kbar é de 850°C, utilizando-se o geotermômetro de Pupin (1980). Este valor alto está de acordo com a temperatura de 900°C para um líquido granítico tipo A (Clemens *et al.*, 1986) e ainda situa-se dentro do campo de estabilidade da estauroлита (Rossi *et al.*, 1992).

Os pegmatitos na área da mina do Buriti (sul da Serra Dourada) contém minerais fortemente zonados de Nb-Ta (Adusumilli, 1991) caracterizados por uma razão global Nb/Ta > 1 e alto teor de ETR e Y (até 5,5% de Y_2O_3). A mineralogia em parte comum aos pegmatitos e granitos sugere que ambos estão fortemente correlacionados. As direções de posicionamento dos pegmatitos lenticulares em geral relacionados à estruturas de fluxo planar (fraturas) indicam que os planos de anisotropia controlam os posicionamentos dos pegmatitos. Isto pode mostrar uma origem primária para uma grande parte da foliação no granito (Rossi *et al.*, 1992).

Pimentel *et al.* (1991) obtiveram idades U-Pb em zircões entre 1574-1614 Ma para amostras do granito Serra da Mesa e sugerem idade semelhante para os demais granitos da Subprovíncia Tocantins, pela similaridade das características de campo, estruturais, petrográficas, geoquímicas e do tipo de mineralização estanífera (Marini & Botelho, 1986).

Foram realizadas análises geocronológicas recentes utilizando de maneira gradativa o método de evaporação direta do Pb em monocristal de zircão (Kober, 1986 *in*: Rossi *et al.*, 1992) afim de evitar o problema da "herança" do zircão (Cocherie *et al.*, 1992). A idade obtida de 1578 ± 20 Ma está de acordo com uma datação U-Pb obtida por Pimentel *et al.*, 1991 (Rossi *et al.*, 1992).

1.3 Mineralizações

Em decorrência do Projeto Brasília (Barbosa *et al.*, 1981) foram caracterizados depósitos estaníferos importantes, associados a maciços graníticos, ao sul da Serra Dourada, Serra da Pedra Branca, Serra Branca e diversos pontos na região de Monte Alegre de Goiás.

Os depósitos estaníferos goianos associam-se aos "granitos" *sensu lato* do tipo Serra da Mesa (Marini *et al.*, 1977, 1984) estando este encaixado nos metassedimentos do Grupo Serra da Mesa na porção sul da Serra Dourada (área do Pela Ema, veja Tabela 1). Algumas mineralizações derivam do granito (garimpo Areia e Chapéu) sendo sua origem mais duvidosa em outros locais, como no Buriti, onde a jazida primária associa-se com rochas fortemente foliadas e gnaissificadas (paragnaisses).

A cassiterita primária em Goiás ocorre encaixada ou relacionada a vários litotipos: pegmatitos, aplitos, greisens, albititos, granitos albitizados, biotititos e filetes ou veios em xistos e em granitos. Em alguns depósitos há sulfetos associados à cassiterita, como nas jazidas da borda da Serra Dourada (Mata Azul e Mina do Buriti). A clorita, biotita, fluorita, granada e o berilo são igualmente acessórios comuns. Em paragnaisses que acondicionam os pegmatitos é freqüente a presença de columbita-tantalita e de berilo, chegando o primeiro a constituir subproduto na mineração da cassiterita.

As rochas portadoras de cassiterita primária ocorrem em rochas granito-gnaissicas, com relações de contato incomuns, formando faixas com larguras variáveis e bordas indefinidas, passando gradativamente a granito. As feições sugerem transformação total dos feldspatos em micas e intenso desenvolvimento de quartzo e muscovita (Scudeller, 1980).

Em alguns depósitos existe associação de cassiterita com micaxistos, clorita-xistos, biotititos, biotita-quartzo xisto, biotita-quartzo greisens entre outros. Internamente aos corpos de greisens ocorrem cristais isolados de cassiterita envolvidos em glomérulos de biotita sugerindo uma possível contribuição das encaixantes (ou pelo menos da biotita) na acumulação de Sn (Macambira & Villas, 1984).

Nas bordas da Serra Dourada e nas imediações dos contatos com as encaixantes da Formação Cachoeira das Éguas são conhecidas importantes mineralizações de cassiterita, tanto primárias como eluviais e coluviais, além de ocorrências de columbita-tantalita, wolframita e berilo (esmeralda, água marinha) e, agora, crisoberilo (variedade alexandrita). As acumulações primárias de Sn relacionam-se a albititos, quartzo-biotita greisen e massas irregulares de biotitito. A estrutura e o condicionamento estrutural constituem-se basicamente de colunas quase cilíndricas ("buchos" ou "cachimbos") controlados pelo caimento dos planos dos eixos das "dobras graníticas" e por *boudinage*; o controle litológico é exercido por albititos e greisen. O *trend* litológico do Buriti continua para N-NE até os garimpos Areia e Chapéu pelo menos.

TABELA 1 - Caracterização e situação dos garimpos na região sul da Serra Dourada. A área de pesquisa situa-se às margens de córrego Pela Ema, junto aos garimpos do Pela Ema, Zé Leite e Mergulhão (desativado), grifado na tabela.

Nome da ocorrência	Natureza das encaixantes/mineralização	Associação mineralógica	Fase de atividade de mineração (1988)
Área/Esperança	granito albitizado	cas	pesquisa
Buriti	veios ao longo do <i>plunge</i> e <i>boudinados</i>	cas, fluorita, sulfetos (py, cpy) em albitito, bornita, ber	minério primário, mina desativada
Tatu-Pique	granito greisenizado	cas	garimpo
Granada	granito greisenizado	cas, alex, ber (esmeralda)	garimpo de alex. (1996)
Pela Ema, Zé Leite, Mergulhão	granito greisenizado e micaxisto	cas, alex, ber (esmeralda), est, ci, gr, sulfetos, fluorita	garimpo de alex e ber (esmeralda) (1996)
Japão	granito greisenizado	cas	garimpo
Chapéu	granito albitizado	cas	garimpo, pesquisa

est = estauroilita, ci = cianita, gr = granada, cas = cassiterita, py = pirita, cpy = calcopirita, ber = berilo, alex = alexandrita

Adaptado de Schobbenhaus *et al.*, 1988;

Scudeller, 1980 e resultados próprios

2. GEOLOGIA LOCAL

A nova ocorrência do crisoberilo variedade alexandrita localizada à margem direita do córrego Pela Ema (Prancha 1D e Figura 3) situa-se geologicamente na zona de transição do granito gnaisse que margeia a Serra Dourada para os metassedimentos encaixantes do Grupo Serra da Mesa.

A alexandrita ocorre nas zonas próximas de exogreisens e ao contrário da maioria das minas em atividade no Brasil e no mundo, esta jazida não possui caráter aluvionar, mas mineraliza na forma de porfiroblastos em um biotita-muscovita-quartzo xisto (por vezes calcítico), intimamente associados com porfiroblastos de estaurolita, cianita e granada, o que leva a concluir sobre os estreitos vínculos metamórficos deste jazimento.

Com relações mais estreitas em relação aos exogreisens ocorrem mineralizações de cassiterita, wolframita e columbita-tantalita. Associados aos veios de quartzo e pegmatitos concordantes e discordantes, existem níveis mineralizados em esmeraldas, que apesar de não apresentarem qualidade gemológica (raramente translúcidas), ocorrem em quantidades bastante representativas (dentro da área de pesquisa foram lavrados centenas de quilos).

A área pesquisada abrange basicamente uma zona de transição entre metassedimentos do Grupo Serra da Mesa na margem direita do córrego Pela Ema, que nessa parte incluem exogreisens e pegmatitos, e uma pequena porção sudeste do granito-gnaiss Serra Dourada (margem esquerda do córrego Pela Ema), portadores de pegmatitos e endogreisens (Figura 3). Todas as litologias são atravessadas concordantemente e discordantemente por veios de quartzo leitoso e freqüentemente fraturados.

2.1 Grupo Serra da Mesa

O pacote metassedimentar portador das mineralizações de alexandrita compõe-se de um biotita-muscovita-quartzo xisto apresentando ainda finas lentes de xisto feldspático, delgados níveis anfíbolíticos, pegmatitos concordantes e veios de quartzo. Ao biotita-muscovita-quartzo xisto mencionado, associam-se intimamente ainda porfiroblastos de granada, estaurolita, cianita e o crisoberilo da variedade alexandrita. Estes metassedimentos pertencem ao Grupo Serra da Mesa (Marini *et al.*, 1977) que na faixa estudada é limitada ao norte pelo granito-gnaiss da Serra Dourada e endogreisens e ao sul por um contato gradacional com quartzitos micáceos, por vezes ferruginosos, ainda dentro do Grupo Serra da Mesa, permeado por diversos corpos

pegmatíticos, exogreisens e veios de quartzo concordantes e discordantes, por vezes portadores das mineralizações de esmeraldas.

Em afloramentos, o biotita-muscovita-quartzo xisto se apresenta com coloração cinza-claro, avermelhados devido ao intemperismo e em função da proporção de seus constituintes. Sua granulação vai de fina a média ($< 1\text{mm}$), por vezes bandado, com textura granulométrica e granolepidoblástica com pórfiroblastos de granada, estaurolita, cianita e crisoberilos, com tamanhos que podem passar dos 5cm.

Macambira (1983) propôs uma separação das associações mineralógicas do xisto feldspático utilizando as fases características do metamorfismo, em ordem decrescente de teores:

- quartzo-muscovita-oligoclásio (An_{25})-biotita-granada
- quartzo-biotita-oligoclásio (An_{25})-muscovita-estaurolita-cianita
- quartzo-oligoclásio (An_{25})-microclina-biotita-muscovita-titanita
- oligoclásio (An_{25})-quartzo-biotita-granada-estaurolita-clorita-cianita
- oligoclásio (An_{25})-biotita-quartzo-muscovita-granada-microclina

A base do pacote metassedimentar apresenta-se mais feldspática com uma associação quartzo-biotita-muscovita-oligoclásio(An_{23-25})-estaurolita-clorita-cianita-granada (Macambira, 1983) que demonstra com bastante precisão o grau metamórfico deste pacote rochoso. Este nível inferior, tratado doravante por biotita-muscovita-quartzo xisto, apresenta bandamentos centimétricos incipientes, no qual o leucossoma se compõe basicamente de quartzo e feldspato freqüentemente *boudinados* com granulação em torno de 0,5 mm e, o melanossoma, predominantemente de muscovita e biotita com granulação ao redor de 1,5 mm. Em alguns locais a muscovita torna-se rara, tendo-se então um biotita-quartzo xisto que aparece associado à lentes de anfíbolitos, hornblenda-xistos e lentes de flogopita-xistos, que quando alterados, apresentam cores vermelha, cinza ou ocre. O feldspato se torna mais róseo a medida que aproxima do contato basal com o granito-gnaiss devido aos efeitos do metassomatismo potássico (Macambira, 1983). A rocha é foliada com granulação média, textura lepidoblástica, xistosidade marcante apresentando pouco quartzo, sendo que numerosos sills e diques pegmatíticos se alojam preferencialmente em concordância com a xistosidade (Scudeller, 1980).

Na seqüência ocorre uma zona com níveis métricos de muscovita-biotita xisto portando disseminadamente porfiroblastos de granada, estaurolita, cianita e

alexandrita, em ordem decrescente de teores. Apresenta colorações cinza-prateadas com finas lentes negras de biotitas contrastando com as lentes claras de muscovitas. Ocorrem porções com predominância de quartzo, passando localmente a quartzo-muscovita xistos, lentes quartzo feldspáticas (microgranitos) e níveis grafitosos.

A presença, anteriormente mencionada, de cristais de estaurolita euédrica e sem sinais de deformações, indica que a suposta intrusão do granito seguiu-se à episódios de deformação regional anteriores a eventos Brasilanos mais jovens, os quais reabriram sistemas K-Ar e Rb-Sr (Reis Neto, 1983). O desenvolvimento de estaurolita nos metassedimentos marginais à intrusão pode estar relacionado ao evento de contato termal (Rossi *et al.*, 1992).

O biotita-granito-fino (microgranito ou aplito) ocorre próximo e intrusivo nos biotita-xistos em estruturas de injeção *lit-par-lit*, representando o leucossoma (componente clara) na rocha híbrida com textura sacaróide, leucocrática, apresentando coloração rósea e matizes amareladas. A granulação é fina podendo ocorrer magnetita e sulfetos. No contato inferior (lapa) com os muscovita-quartzo greisen podem ocorrer bolsões estruturados e mineralizados em cassiterita (garimpo do Mergulhão, Mutuca) sendo que, no contato superior (capa), este conecta-se aos biotita-xistos onde sills e diques de pegmatito aparecem às vezes com mineralizações de berilos e mineralizações associados.

Na parte superior, o quartzo-muscovita xisto se apresenta com cor amarelada e esverdeada clara, às vezes grafitoso com cor cinza escura, granulação fina a média e orientação micácea com textura lepidogranoblástica, com quartzo e muscovita e, às vezes, sericita. Apresenta ainda disseminações de óxido de ferro (martita) em forma de cristais menores que 2 mm, responsável pela cor vermelha da rocha. Ocorrem alguns níveis mais maciços, gradando a quartzito, onde podem ser encontradas concentrações locais de turmalina (turmalinitos) de cor verde escura a negra com cristais milimétricos a centimétricos e disposições radiais. Podem ser vistos ainda veios de quartzo leitoso com espessuras e tamanhos diversos, além de pegmatitos grosseiros com feldspatos caulinizados.

A ocorrência de filitos carbonáticos pode ser relacionada à Formação Minaçu (Marini & Fuck, 1981) ou ao nível III do Grupo Serra da Mesa (Marini *et al.*, 1974). Na área de estudo próximo à ocorrência das alexandritas foram colhidas diversas calcitas coluviais intemperizadas (ver Capítulo VI).

O biotita-muscovita-quartzo xisto apresenta crenulações e pequenas dobras apertadas do tipo isoclinal inversa com dimensões centimétricas, onde podem ter ocorrido duas fases deformativas: a primeira gerando a xistosidade predominante além dos porfiroblastos de granada, estauroлита, cianita e alexandrita e uma segunda promovendo uma crenulação (Scudeller, 1980 - no presente trabalho de pesquisa não foram verificados rotacionamentos de porfiroblastos). Ocorrem dobramentos isoclinais com 3 eixos principais: N20°E, N50°W, N80°E, com xistosidade principal mergulhando radialmente desde o centro do braquianticlinal da Serra Dourada.

2.2 Biotita-granito-gnaiss da Serra Dourada

Ocorrem biotita-granito-gnaisses bandados no contato basal com os granito-gnaisses da Serra Dourada, sendo comum sua passagem gradual para muscovita-xistos. Esta litologia possui uma espessura de aproximadamente 3 km a partir da encaixante para o núcleo. Macroscopicamente os biotita-gnaisses se apresentam regularmente bandados com coloração rósea clara, quase branca com bandas félsicas de plagioclásio e K-feldspato e, máficas de biotita, nem sempre bem individualizados (Scudeller, 1980). A foliação é conspícua e concordante com os metassedimentos envolventes, sendo que sua estrutura mais característica se manifesta na forma de uma rocha maciça com bandamento descontínuo. Apresenta ainda textura granolepidoblástica, mais raramente porfiroblástica com granulação fina a média.

Sob o microscópio a rocha se apresenta granoblástica a granolepidoblástica em função da variação de plagioclásio e micas; ocorrem porfiroblastos de granada almandina com bordas corroídas, às vezes rotacionadas sugerindo crescimento sintectônico, portando inclusões de biotita, feldspato, micas e cristais de quartzo formados precocemente, além de efeitos de retrometamorfismo transformando biotita em clorita. Foram observados ainda efeitos de metassomatismo em função da cristalização tardia do microclínio, sendo que estas devem situar-se particularmente no contato com granito-gnaiss ou em xenólitos. Sugere condições semelhantes de pressão e temperatura da fácies Anfibolito (Scudeller, 1980).

Os minerais principais são: quartzo, K-feldspato, plagioclásio, biotita, muscovita e às vezes hornblenda; como acessórios tem-se: zircão, epídoto e apatita com

ocorrências de carbonato, clinozoisita, turmalina (não foram evidenciadas no presente trabalho), titanita e monazita. A cristalização tardia da microclina sugere efeitos metassomáticos, particularmente no contato com os xenólitos.

É comum a ocorrência de contaminação por máficos nas bordas dos granitos, devido a incorporação de rochas regionais e sua desintegração e reação com o magma granítico. Na região mais próxima ao contato ocorre o granito a duas micas ou biotita-muscovita granito com descrição semelhante a anterior acrescentada do incremento em muscovita. Este posiciona-se geralmente na zona de transição entre as rochas graníticas e as greisenizadas com orientação micácea conspícua, aumentando gradativamente o teor de micas com a proximidade das rochas greisenizadas, ao mesmo tempo que se reduz o feldspato. Ocorrem nesta litologia níveis de biotitito, diques pegmatíticos, biotita-greisen e muscovita-quartzo greisen, estes últimos com espessuras submétricas a métricas e mineralizados em cassiterita.

2.3 Pegmatitos

Eles ocorrem como corpos intrusivos tanto nos biotita-muscovita-quartzo xistos do Grupo Serra da Mesa quanto no granito-gnaisses da Serra Dourada com dimensões em geral reduzidas, textura pegmatítica e granulação grossa. Os minerais principais são quartzo (leitoso) e microclínio pertítico (cor branca a rósea-clara, 2,5 a 30 cm), sendo que os minerais de menor representatividade são oligoclásio e muscovita. Outros minerais comuns são biotita, granada, berilo (esmeralda), ametista, topázio, turmalina, columbita-tantalita, wolframita e cassiterita (Pagotto, 1981).

2.4 Greisens

São as rochas constituídas essencialmente por muscovita e quartzo provenientes da alteração metassomática por meio de fluidos residuais do período de resfriamento do corpo granítico. Essas rochas ocupam porções onde houve facilidade de condução dos fluidos como falhas, fraturas, planos de foliação e zonas de dobramentos. Eles ocorrem tanto dentro dos limites graníticos (endogreisens),

caracterizados por resíduos alterados de feldspato, cristais oxidados de biotita e enriquecimento em muscovita assim como nas encaixantes marginais (exogreisens), apresentando às vezes coloração avermelhada em função dos óxidos e resíduos de biotita alterada, podendo ser originários do muscovita-biotita-quartzo xisto ou de biotititos.

Estes corpos afloram na borda sul-sudeste precisamente na terminação periclinal do braquianticlinal como intercalações submétricas a decamétricas nos biotita-granito-gnaisses próximos a borda de contato com as encaixantes, dobradas em isoclinais. Reconhecem-se pelo menos duas xistosidades sendo a principal bem evidente e concordante com os metassedimentos encaixantes.

A cassiterita ocorre em faixas centimétricas concordantes com a xistosidade e associando-se a sulfetos de cobre (garimpo de Pique, Tatu e Granada); apresenta textura granolepidoblástica e granulação média a grossa. A disposição do minério ocorre segundo dois plano, um segundo a disposição planar das micas e outro pelo mosaico granoblástico de quartzo (Scudeller, 1980).

Os minerais principais são: quartzo e muscovita, e como acessórios tem-se zircão, fluorita, epídoto com cassiterita, sulfetos e monazita. Os acessórios são condicionados a xistosidade o que é bem evidente para a cassiterita e fluorita, sendo que a fluorita cristalizou-se posteriormente à xistosidade, pois seu crescimento deforma a muscovita.

As cotas mais altas dentro da área estudada (garimpo do Mergulhão), se compõe de um exogreisen mineralizado com cassiterita que aparentemente sustenta o relevo, pela sua maior resistência relativa aos micaxisto, frente aos processos intempéricos. Os greisens na região do Pela Ema são mineralizados em cassiterita e columbita-tantalita.

2.5 Veios de Quartzo

Ocorrem veios de quartzo de diversos tamanhos, leitosos, freqüentemente *boudinados* e, muitas vezes sustentando as cristas do relevo. A esmeralda está freqüentemente associada à estes veios *boudinados* (prancha 1B e 1C) capeados por biotitas.

FIGURA 3

MAPA GEOLÓGICO DA REGIÃO DO PELA EMA, MINAÇU - GOIÁS

USP - INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPT. DE MINERALOGIA E PETROLOGIA
KLAUS J. PETERSEN JR.
(modificado de Pagotto, 1995)

CAPÍTULO IV

ASPECTOS MINERALÓGICOS DO CRISOBERILO DA VARIEDADE ALEXANDRITA

O crisoberilo foi reconhecido por Abraham Gottlob Werner como um novo mineral no século 18, sendo que existem 3 variedades deste mineral: crisoberilo comum verde-amarelado, crisoberilo olho-de-gato (*cymophana*) e a alexandrita, com efeito de mudança de cor.

A variedade alexandrita foi descoberta em 1833 nas minas de esmeralda do rio Tokowaya nos Urais e o nome foi dado em 1842 por Nordenskjöld (Bank, 1971) porque a descoberta se deu no dia em que o futuro Czar Alexandre II completava a maioridade. Este mineral tornou-se símbolo nacional pois representava as cores militares russas: verde, azul esverdeado na luz natural e vermelho, vermelho azulado na luz incandescente.

O crisoberilo é um óxido de alumínio e berílio (BeAl_2O_5) sendo que, pode ser amarelado até esverdeado pelo ferro trivalente, enquanto a variedade alexandrita é colorida pelo efeito do cromo substituindo o alumínio.

1. ESTRUTURA CRISTALINA

O crisoberilo, possui cristalização ortorrômbica e pertence à classe rômica-bipiramidal, apresentando como formas especiais pinacóides e prismas (Figura 4). As geminações no crisoberilo são freqüentes, sendo que as de contato com formas em V (ângulo de 60°) ocorrem com penetração segundo (031), levando a uma enganosa simetria hexagonal.

A estrutura do crisoberilo é isomorfa da olivina e a composição química é semelhante à dos minerais do grupo do espinélio (Farrell & Newnhan, 1965).

A relação dos parâmetros de cela unitária é $\frac{\sqrt{2}}{3} : 1 : \frac{\sqrt{3}}{3}$ (muito semelhante à da olivina), correspondendo a um denso empacotamento esférico hexagonal, análogo ao

do espinélio, onde os íons de oxigênio estão densamente empacotados e os íons metálicos ocupam as lacunas restantes.

Figura 4 - Hábito genérico do crisoberilo geminado, segundo Ramdohr, 1954.

O empacotamento esférico hexagonal mais denso dos átomos de oxigênio (raio atômico 2,7 Å) é levemente distorcido pela presença dos átomos de alumínio que ocupam a metade dos espaços octaédricos.

Quatro átomos de alumínio localizam-se nos centros de simetria equivalentes 000 , $00\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ e os quatro átomos de alumínio restantes situam-se em planos refletidos. Todo Al é circundado por 6 átomos de oxigênio densamente empacotados (Bragg & Brown, 1926).

A Figura 5, extraída de Farrell *et al.* (1963), detalha as posições dos átomos de berílio na estrutura do crisoberilo, sendo que o berílio ocupa $1/8$ das lacunas tetraédricas no distorcido e denso empacotamento esférico hexagonal dos átomos de oxigênio. O comprimento da ligação do Be-O é de 1,63 Å.

Devido à distorção causada pelo alumínio, ocorrem dois sítios octaédricos com tamanhos diferentes. Os octaedros de Al_I localizam-se nos centros de inversão e são maiores que os octaedros de Al_{II} . Assim, os sítios octaédricos de Al_I podem ser ocupados pelos íons de tamanhos semelhantes tais como ferro e cromo. Os octaedros de Al_{II} localizam-se nos planos especulares, assim como Be, O_I e O_{II} , sendo que O_{II} ocorre

em posições gerais (Figura 5). As distâncias médias de ligação Al-O são de 1,914 Å, comparável com as verificadas no coríndon que são de 1,915 Å.

Figura 5 - Estrutura cristalina detalhada do crisoberilo, projetada em (001) segundo Farrell *et al.*, 1963.

Os valores para parâmetros de cela da alexandrita citados por Strunz (1966), e baseado em determinações de Bragg & Brown, 1926 e Farrell *et al.*, 1963 são:

$$a_0 = 5,48 \text{ Å} \quad b_0 = 4,43 \text{ Å} \quad c_0 = 9,41 \text{ Å}$$

Para efeito de comparação, a alexandrita de Novello Claims, Zimbábue (Bank & Okrusch, 1967) fornecem parâmetros de cela e grupo espacial com resultados dentro da margem de erro:

$$a_0 = 5,476 \text{ Å} \quad b_0 = 9,404 \text{ Å} \quad c_0 = 4,427 \text{ Å},$$

onde os eixos b e c são trocados em comparação com aqueles anteriormente citados.

$$\text{Grupo espacial} \quad D_{2h}^{16} - \text{Pmnb}$$

A análise dos parâmetros de cela da alexandrita do Pela Ema neste trabalho forneceu os seguintes valores (ver também o espectro na Figura 6):

$a_0 = 4,43(2) \text{ \AA}$ $b_0 = 9,40(9) \text{ \AA}$ $c_0 = 5,48(3) \text{ \AA}$
 com grupo espacial Pbnm segundo Rosenstingl *et al.* (1963).

Figura 6 – Espectro da difração de raios X para a determinação dos parâmetros de cela da alexandrita do Pela Ema. Nota-se a utilização de um padrão de quartzo e a ocorrência de uma mica, provavelmente biotita, como inclusão.

2 PROPRIEDADES ÓPTICAS DO CRISOBERILO DA VARIEDADE ALEXANDRITA

As cores da alexandrita de Pela Ema apresentam tonalidades que vão do azul esverdeado, verde escuro ao verde claro sob luz natural (luz solar ou lâmpada fluorescente “luz do dia” sem pleocroísmo evidente (Prancha 2A e 2B). Já sob condições de luz incandescente (lâmpadas comuns à base de filamentos aquecidos ou chama) ocorrem tonalidades do vermelho forte, violeta, violeta médio e claro até incolor; nestas condições ocorre normalmente um forte pleocroísmo sendo que a direção perpendicular ao pseudo-hexágono apresenta sempre intensidade mais forte da cor dominante; freqüentemente ocorre um violeta médio perpendicular ao pseudo-hexágono e uma ausência quase total de cor paralelo ao mesmo.

(A)

(B)

Prancha 2 – Forma de ocorrência dos cristais de alexandrita na área do Pela Ema **(A)** sob diferentes fontes de iluminação (a Figura 9 apresenta a explicação do fenômeno); **(B)** com seu hábito e granulação mais frequentes.

Algumas vezes, ocorrem fenômenos de “olho de gato” ou *chatoyancy*, que se caracterizam por uma faixa luminosa móvel de acordo com o posicionamento da fonte luminosa. Este efeito é causado pela reflexão da luz sobre a pedra que contém grande número de inclusões aciculares, normalmente paralelas ao eixo c, sendo que isso também acarreta perda da transparência, dando aspecto leitoso à gema (Webster & Anderson, 1983).

Gemologicamente, as cores mais valorizadas nesta jazida são as das pedras com tonalidade azulada à luz do dia, com efeito “olho de gato” somado a uma forte tonalidade de vermelho sob luz incandescente.

Para efeito de comparação, os índices de refração para a alexandrita de Novello Claims são relativamente altos com n_β em torno de 1,750 a 1,753 (Bank & Okrusch, 1967), sendo que os valores médios considerados são 1,748 (Winchell, 1951). Em geral, ocorre apenas uma margem muito estreita de variação do índice de refração para os crisoberilos e especialmente para a alexandrita (Bank, 1967):

$$1,741 - 1,751 \ n_\alpha$$

$$1,750 - 1,760 \ n_\gamma$$

$$0,009 \ n_\gamma - \alpha$$

Recentemente foi publicado na (Bank *et al.*, 1997) uma análise dos índices de refração em alexandrita da Serra Dourada, sem localização precisa, fornecendo os seguintes valores:

$$1,743 - 1,746 \ n_\alpha$$

$$1,746 - 1,748 \ n_\beta$$

$$1,751 - 1,755 \ n_\gamma$$

$$n_\gamma - n_\alpha = 0,008 - 0,009$$

Efetuaram-se várias séries de medidas do índice de refração em alexandrita do Pela Ema neste trabalho, que estão apresentadas na Tabela 2. Foram utilizadas pedras com lapidação convencional e lâminas bipolidas com espessuras de 0,3 – 0,5 mm. Devido ao pequeno tamanho das amostras lapidadas de forma convencional (<0,3 quilates) e às direções de corte das lâminas bipolidas (paralelas ou perpendiculares à direção do pseudo-hexágono da alexandrita), ocorre grande dificuldade na leitura das medições.

Tabela 2 – Índices de refração da alexandrita do Pela Ema com precisão de $\pm 0,002$.

n_{α}	n_{γ}
1,747	1,752
1,747	1,748
1,747	1,752
1,747	1,752
1,747	1,752
1,743	1,757
1,744	1,750
1,743	1,756
1,742	1,748
1,750	1,750
1,743	1,751

3 PROPRIEDADES FÍSICAS DA ALEXANDRITA

3.1 Morfologia

A alexandrita ocorre geralmente sob a forma de geminados tríplexes, com os planos de crescimento segundo (031) (Bank & Okrusch, 1967). Os contatos da geminação nem sempre seguem estas superfícies e os indivíduos formam, freqüentemente, combinações das formas {100}, {111} e {211} (Bank & Okrusch, 1967).

Na Figura 7 tem-se um modelo da seção do pseudo-hexágono da alexandrita (ver ainda Prancha 2a).

3.2 Clivagem

As clivagens mais freqüentes no crisoberilo são {010}, {001}, {101}, {012}, tendo às vezes ainda {111} bem desenvolvido e, {112}, {010} em geral com fortes estrias. As geminações se dão geralmente segundo {103} com ângulos muito próximos a 60°; quando três cristais se atravessam segundo esta regra, formam-se então bipirâmides hexagonais com uma base, pelo fato de as superfícies {111} de cristais vizinhos quase

coincidirem no mesmo plano. Estas gemações tríplices caracterizam principalmente o crisoberilo da variedade alexandrita (Ramdohr, 1954).

Figura 7 - Possível seção do pseudo-hexágono do cristal geminado da alexandrita (Goldschmidt, 1913).

3.3 Densidade

As medidas da densidade efetuadas em diversos cristais de alexandrita por Bank & Okrusch (1967) resultaram em valores de $3,646$ a $3,768 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$. Estas medições se deram em exemplares relativamente livres de inclusões, sendo que um artigo recente (Bank *et al.*, 1997), fornece densidades de $3,72$ e $3,74 \text{ g/cm}^3$ para alexandrita proveniente da Serra Dourada (sem especificar localização precisa).

A densidade calculada a partir dos parâmetros da cela unitária determinada pela difração de raios X é de $3,71 \text{ g/cm}^3$ (Bragg & Brown, 1926) e $3,692 \text{ g/cm}^3$ (Rosenstingl *et al.*, 1963).

A maioria dos cristais de alexandrita do Pela Ema são ricos em inclusões cristalinas (principalmente micas) o que impede uma maior precisão na medição de densidade. Apesar deste fato, foi efetuada uma série de medições em cristais de alexandrita do Pela Ema, apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados das densidades obtidas neste trabalho em amostras de alexandrita da nova ocorrência do Pela Ema.

DENSIDADE* DE ALEXANDRITA BRUTA DE PELA EMA (g/cm³)	
Amostra PE11	3,670 ± 0,001
Amostra PE12	3,563 ± 0,001
Amostra PE13	3,689 ± 0,001
Amostra PE14	3,654 ± 0,001
Amostra PE15	3,667 ± 0,001

$$*d = \frac{\text{peso}_{AR}}{\text{peso}_{AR} - \text{peso}_{\text{ÁGUA}}} d_{\text{ÁGUA}}^T \text{ onde } d_{\text{ÁGUA}}^T = 0,9973 \text{ g/cm}^3 \text{ para } T = 24^\circ\text{C}.$$

CAPÍTULO V

A COR DO CRISOBERILO VARIEDADE ALEXANDRITA

Sem qualquer dúvida, o maior atrativo na alexandrita reside na propriedade da mudança da cor em função do tipo de iluminação. Neste capítulo, serão discutidos as causas e particularidades da cor na alexandrita.

1. COR

Na busca de uma explicação para a cor da alexandrita, Neuhaus (1958) propôs que, em geral, cristais coloridos por Cr^{3+} possuem uma curva de absorção característica, independentemente da cor real observada; pré-requisito para isso seria uma coordenação octaédrica do íon do cromo na estrutura. As diferentes cores provocadas pelo Cr^{3+} são motivadas por deslocamentos específicos do comprimento de onda dos máximos de absorção característicos (Neuhaus, 1960). As absorções características, por sua vez, são promovidas pelo alargamento das unidades moleculares nas estruturas, as quais produzem complexos de cores devido a: (a) efeitos de contrapolarização de cátions vizinhos, (b) troca diadoquímica dos íons centrais, (c) aquecimento ou resfriamento e (d) lacunas nas celas e alargamento da estrutura.

Ainda segundo Neuhaus (1960), podem ser observados três grupos típicos de espectros devido ao Cr^{3+} , que apresentam as cores vermelhas, verdes e de transição:

- Minerais do grupo "vermelho" com máximo entre 540 e 570 nm e entre 390 e 415 nm;
- Minerais do grupo "verde" com máximo entre 580 e 650 nm e entre 420 e 460 nm;
- Minerais do grupo "de transição" com máximo possuindo diferenças pequenas nos valores máximos das bandas marginais, entre os máximos dos grupos vermelhos e verdes, o que resulta na troca de cores, dependendo das características espectrais da iluminação como no caso da alexandrita.

A presença deste grupo "de transição" e os espectros de absorção foram descrito também em outros minerais (Schmetzer *et al.*, 1980), tais como espinélio, fluorita e granada.

A Figura 8 apresenta os espectros da intensidade de absorção de luz pelo Cr^{3+} nos grupos minerais “vermelho” (rubi), “verde” (esmeralda) e “de transição” (alexandrita).

Neuhaus (1960) vincula o efeito de troca de cores da alexandrita ao efeito da contrapolarização na rede cristalina, promovendo um alargamento das distâncias inter-iônicas no octaedro AlO_6 , devido à presença do Cr^{3+} .

Figura 8 - Espectro de absorção de Cr^{3+} no rubi, alexandrita e esmeralda onde o eix vertical representa a absorção. Adaptado de Lehmann, 1978.

Segundo Farrel & Newnham (1965), o espectro da alexandrita possui três fortes bandas de absorção em 600 e 400 nm. Estas bandas de absorção são relacionadas aos saltos de elétrons dos ligantes para os íons centrais; a largura das três bandas de absorção pode ser explicada através do princípio de Franck-Condon. Quando a configuração espacial dos elétrons no estado normal se diferencia do estado excitado, o excitação óptica é acompanhado de excitação oscilatória. Estas condições de oscilação são energeticamente diferentes, formando-se largas bandas de absorção. Barry & Troup (1969) apontam a largura das bandas de absorção no espectro da alexandrita como efeitos de troca entre Cr^{3+} e Fe^{3+} .

Os valores máximos próximos no espectro da alexandrita em 610, 620 e 640 nm são igualmente relacionados ao excitação oscilatório. Essas bandas são geralmente

formadas de modo linear e podem ser comparadas às linhas R e B do espectro do rubi (Farrell & Newnham, 1965), ambos produzidos pelo Cr^{3+} .

Segundo White *et al.* (1967), a troca de cores da alexandrita depende das forças de campo do cristal dos complexos octaédricos de cromo. Com uma mudança do campo cristalino ocorre um deslocamento das bandas de absorção.

No trabalho de Hassan & El-Rakhawy (1974) esta idéia é ainda mais detalhada pelo fato da estrutura do crisoberilo, apresentarem duas grandes lacunas octaédricas de tamanhos e simetrias diferentes. O cromo dá preferência à lacuna maior, mas pode ocorrer também na lacuna menor do Al_{II} , em função da temperatura de formação e da presença de outros íons substituintes. A intensidade da troca de cores é explicada devido a relação $\text{Cr}_{\text{I}}/\text{Cr}_{\text{II}}$.

No caso do crisoberilo comum, as cores amarela, amarela esverdeada e amarela amarronzada são causadas pelo ferro trivalente. Segundo Farrell & Newnham (1965), o espectro do crisoberilo apresenta uma absorção marcante no campo azul-violeta do espectro visível, donde resulta a cor amarela como cor complementar do azul. O elemento corante ferro evidencia, como Fe^{3+} , fortes bandas de absorção entre 440 e 355 nm.

2 INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL

Na estrutura do crisoberilo existem dois sítios independentes para o Al^{3+} , coordenados octaedralmente. A distância média da ligação Al-O no octaedro é de 1,890 Å para o Al_{I} (simetria c) e 1,938 Å para Al_{II} (simetria m). Substituições por Fe^{3+} e Cr^{3+} no crisoberilo, envolvem quase sempre as posições do Al_{II} (Schmetzer, 1980).

O espectro de absorção do Cr^{3+} em alexandrita natural e sintética, têm sido descrito por Farrell & Newnham (1965), sendo que este se caracteriza por apresentar duas bandas fortes na região do visível, onde os máximos de absorção dependem da direção da polarização ($X \parallel c_0$, $Y \parallel a_0$, $Z \parallel b_0$), localizando-se entre 595 e 562 nm (ν_1) e entre 440 e 411 nm (ν_2), respectivamente.

Em investigações posteriores (Hassam & El-Rakhawi, 1974), o espectro de absorção na alexandrita sintética foi explicado pela superposição das bandas do Cr^{3+} nas posições do Al_{I} e Al_{II} , devido ao desdobramento da banda na região do visível. Por

outro lado, a diferença de intensidade das duas bandas na alexandrita pode ser explicada como devido a distribuição diferente do cromo substituinte nos dois sítios do Al^{3+} (Hassam & El-Rakhawi, 1974). De acordo com Sollntsev *et al.* (1977 *in*: Hassam & El-Rakhawi, 1974) e Matrosov *et al.* (1978 *in*: Hassam & El-Rakhawi, 1974), 65-80% do Cr^{3+} no crisoberilo ocupa a posição do Al_{II} . Assim a intensidade do efeito fotocromático na alexandrita pode ser explicada em função da relação $\text{Cr}^{3+}(\text{Al}_{\text{II}})/\text{Cr}^{3+}(\text{Al}_{\text{I}})$.

Nas análises realizadas por Schmetzer (1980), foi constatado que o vanádio não tem significado nas feições das cores do mineral. Segundo o mesmo autor têm-se na Tabela 4 os valores para os máximos de absorção de Cr^{3+} e Fe^{3+} na alexandrita (em nm).

Tabela 4 - Máximos de absorção de Cr^{3+} e Fe^{3+} na alexandrita (nm) segundo Schmetzer, 1980.

	$\nu_1(\text{Cr}^{3+})$	$\nu_2(\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+})$
E $c_0 : x$	562	425 (muito larga)
E $a_0 : y$	565	425 (muito larga)
E $b_0 : z$	595, 625	440, 411

Orientação: X || $c_0 = 4,427 \text{ \AA}$, Y || $a_0 = 9,904 \text{ \AA}$ e Z || $b_0 = 5,476 \text{ \AA}$

Schmetzer *et al.* (1980) descreve as seguintes características ópticas para minerais que apresentam o efeito alexandrita:

1. Transparência espectral na região de 666 a 625 nm (região do vermelho);
2. Máximos de absorção forte na região visível entre 578 e 562 nm (região do amarelo);
3. Mínima de absorção entre 508 e 476 nm (região do verde ao azul);
4. Aumento contínuo da absorção de 476 ao limite da região visível (350 nm na presente análise) sem mínimos bem definidos.

Cristais com máximos de absorção < 562 nm são sempre vermelhos (por exemplo o rubi), sendo que os máximos > 578 nm são sempre verdes (por exemplo a esmeralda) e azuis (por exemplo a água-marinha).

Como a cor representa uma superposição de todas as regiões do espectro não absorvidas sob luz do dia, as cores do mineral são geralmente determinados pela posição do mínimo de absorção entre 508 e 476 nm, dependendo se ele é verde, azul esverdeado ou azul na região visível (Schmetzer *et al.*, 1980).

No caso da exposição da alexandrita à luz incandescente e, portanto, rica em comprimentos de onda no vermelho, ocorre o seguinte: sendo a transmissão na região do vermelho (666 nm) maior do que na região do azul-verde, a cor vermelha no visível será mais pronunciada (Figura 9). Ao expor a alexandrita à luz natural (solar ou lâmpadas fluorescentes “luz do dia”), a parcela na região do vermelho muito menor deste tipo de transmissão, permite a dominância da cor verde-azul no visível.

Henn (1980 *in*: Henn, 1985) caracterizou diversos máximos em seu trabalho relatados à seguir:

- a) 678-680 nm, 653-656 nm e 644-646 nm, provenientes de excitação oscilatória, não sendo observada influência na cor.
- b) uma banda larga em 560-594 nm que pode ser devida à transição eletrônica do Cr^{3+} do estado fundamental $4A_{11}$ para o excitado $4T_{11}$ (F); a diferença no comprimento de onda e largura da banda é devida a orientação da amostra e dos teores de ferro e vanádio, cujas bandas sobrepõem-se a do cromo;
- c) a banda em torno de 400 nm é devida a transição eletrônica do estado fundamental $4A_{11}$ para o estado excitado $4T_1(F)$ no campo octaédrico cristalino do Cr^{3+} . Da mesma maneira que o ferro e o vanádio sobrepõem esta banda influenciando na sua largura, a orientação da amostra pode também induzir um duplete nas bandas;
- d) Foram registrados ainda, máximos entre 375 e 365 nm provocados por transferências eletrônicas de campo cristalino no Fe^{3+} (Farrell & Newnham, 1965), que ocorrem em todas as orientações.

Os espectros na região do visível dos cristais de alexandrita analisados neste trabalho (Figuras 10A, 10B e 11A) mostram a tendência da alexandrita da ocorrência do Pela Ema de possuir uma cor mais verde (luz natural), sendo que, para efeito de comparação, foi obtido o espectro de uma alexandrita sintética com forte tonalidade de azul (Figura 11B).

A Tabela 5 apresenta os dados de Henn (1984 *in*: Henn, 1985) e Koivula *et al.* (1988 *in*: Henn, 1985), obtidos de alexandrita das diversas ocorrências no mundo além de algumas sintéticas.

As análises realizadas em amostras da ocorrência do Pela Ema neste trabalho são apresentadas no Tabela 6, sendo que os valores são coerentes com a Tabela 5, podendo admitir-se ainda uma maior semelhança desta alexandrita com as de Lake Manyara, Tanzânia.

Figura 9 – Dois espectros idênticos de absorvância na região do visível (espectro em preto) de uma amostra de alexandrita do Pela Ema/GO. A estes espectros foram sobrepostos as intensidades da luz de duas fontes diferentes (em azul): **(A)** luz solar, em duas posições na Terra, e **(B)** luz incandescente. Quando a alexandrita é irradiada pela luz solar em **(A)**, a parcela de comprimentos de onda muito menor na região do vermelho permite a dominância da cor verde-azulada (região destacada pelo oval cinza); cabe aqui destaque para o detalhe da variação do tipo de luz solar sobre o globo terrestre, o que representa um complicador na avaliação gemológica. Quando se utiliza luz incandescente em **(B)**, a parcela muito menor na região do verde-azul permite a dominância da cor vermelha (região destacada pelo oval cinza). As duas amostras de alexandrita representam de maneira fiel este fenômeno.

Figura 10 - Espectros do visível de cristais de alexandrita da ocorrência do Pela Erma em (A) e (B).

Figura 11 – (A) Espectro do visível de um cristal em estado bruto de alexandrita do Pela Ema/GO; **(B)** espectro do visível de uma alexandrita sintética lapidada para efeito de comparação; a amostra apresenta forte tom de azul sob luz natural, o que pode ser percebido no espectro através da absorção mais forte na região do verde (amostra gentilmente cedida pelo Sr. Jorge / ITACOLOR).

Tabela 5 – Exemplos de máximos de absorção na região visível encontrados em alexandrita de diversas localidades e alexandrita sintética.

Alexandrita natural (nm)							
Lake Manyara *	680	662	654	644	590	430,410	382,375,365,328
Zâmbia *	680			645	575	440,414	380,304
Sri Lanka *	678		654	644	570	410	335
Tookowaya *	680		654	644	560	468,410	395,302
Montes Urais **	680		650	625,616	590,535	471,445	
Malacacheta *	680		655	645	595	442,412	398,304
Bahia *	680		656	646	566	470,442	395
Alexandrita sintética (nm)							
Creative Crys. *	680		655,654		582	440,412	400,360,305
Czochoalski *	680		655	645	582	500,420	402,306

*Henn (1984 *in*: Henn, 1985); ** Koivula *et al.* (1988 *in*: Henn, 1985)

Tabela 6 – Resultado dos máximos de absorção na região visível encontrados nas análises deste trabalho de amostras de alexandrita do Pela Ema.

Alexandrita da ocorrência do Pela Ema (nm)							
a	696	676	649	639	576	415	
b	700	672	650	645	572	427	358
c	697	672	650	639	602,573	429	354

3 SUBSTITUIÇÕES NA ESTRUTURA DO CRISOBERILO

O crisoberilo possui a composição teórica BeAl_2O_4 com 42,5% de Al, 7,1% de Be e 50,4% de O. Os elementos Al e Be podem ser substituídos por diversos elementos com raio iônico semelhante como: Co, Cr, Cu, Li, Ga, Mg, Mn, Ni, Pb, Sc, Si, Sn, Ti, e V, todos comprovados espectroscopicamente na alexandrita (Wild & Klemm, 1926).

O alumínio trivalente (0,57 Å) é substituído preferencialmente pelos íons de Cr^{3+} (0,64 Å) e de Fe^{3+} (0,67 Å), os quais induzem cores ao mineral. Em Novello Claims, Zimbábue, foram encontradas concentrações mais altas de cromo (1,84%) em alexandrita.

Vanádio trivalente (0,65 Å) pode substituir até 70 % do Al na estrutura do crisoberilo (dados experimentais de Sarazan & Forestier, 1959), sendo que White *et al.* (1967) mencionaram teores de 0,45 a 0,55% em peso de V_2O_5 em alexandrita natural.

O titânio trivalente (0,76 Å) pode substituir Al sendo que foram detectados 2,9% em peso de TiO₂ em amostras de crisoberilo brasileiro (Bauer & Schlossmacher, 1932).

A inclusão de estanho tetravalente (0,71 Å) na alexandrita foi descrita por Ottemann (1965) como uma substituição acoplada de Mg e Sn por Al ou Sn e Fe por Al (Ottemann *et al.*, 1978):

Os teores mais altos de estanho foram encontrados em alexandrita do Lake Manyara na Tanzânia.

O silício, por possuir raio iônico de 0,41 Å, pode substituir o Be, tendo sido encontrado em alexandrita da USSR por Rossowskij (1964 *in*: Ottemann *et al.*, 1978) e o gálio pode substituir o alumínio nas lacunas octaédricas podendo chegar a 1200 ppm em alexandrita brasileiras (Ottemann *et al.*, 1978). Kuhlmann (1983) obteve análises para detectar Cu que em média ficou abaixo de 10 ppm, chegando a 108 ppm em crisoberilo do Zimbábue, e, escândio (Sc³⁷), que só foi encontrado em alexandrita provenientes de Tokowaya e Carnaíba, chegando a teores de 940 ppm.

4 ANÁLISE QUALITATIVA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X EM ALEXANDRITA DO PELA EMA

Foram obtidas análises em cinco cristais de alexandrita do Pela Ema previamente limpas com HF. Cada amostra possui características ópticas diferentes relatadas na Tabela 7.

A análise por fluorescência de raios x utilizou cristais analisadores LIF220, Ge e PX1, o que forneceu diversos elementos presentes na alexandrita (Tabela 8), dos quais apenas Sn, Ga, Cu, Ni, Cr, Ti, Si, Mg podem efetivamente ingressar na estrutura do crisoberilo.

Será dado maior destaque à presença do Cr, pelo fato deste elemento comprovadamente induzir cor na alexandrita, o que é ainda reforçado pelo espectro das análises das duas amostras de alexandrita 12A e 12B (Tabela 7). Estas amostras apresentam as mudanças e intensidades de cores mais fortes, o que se reflete no espectro de fluorescência de Raios-x pela presença de K_b do Cr (Figuras 12A e 14),

comportamento este não verificado nas outras amostras (Figuras 12B, 13A e 13B), que apresentam mudanças e intensidades de cores menos intensas.

Tabela 7 – Descrição de cores das amostras de alexandrita analisadas sob iluminação natural e incandescente.

CARACTERÍSTICAS DA ALEXANDRITA DO PELA EMA SUBMETIDAS À FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X		
AMOSTRA	LUZ NATURAL	LUZ INCANDESCENTE
12A	Verde escura com pouca transparência sem sinais evidentes de pleocroísmo.	Boa mudança de cor tanto paralela quanto perpendicular ao eixo c para um vermelho-violeta forte.
12B	Verde escura com transparência média sem sinais evidentes de pleocroísmo.	Violeta médio perpendicular ao eixo C e quase incolor paralelo ao eixo C.
13A	Verde médio levemente leitoso sem sinais evidentes de pleocroísmo.	Violeta muito claro perpendicular ao eixo C e incolor paralelo ao eixo C.
13B	Verde escura com boa transparência sem sinais evidentes de pleocroísmo.	Violeta médio perpendicular ao eixo C e quase incolor paralelo ao eixo C com sinais sutis de <i>chatoyance</i> .
14	Verde escura transparente e relativamente livre de inclusões sem sinais evidentes de pleocroísmo.	Violeta forte perpendicular ao eixo C e médio paralelo ao eixo C com sinais sutis de <i>chatoyance</i> .

Observações:

- Todas as amostras possuem tamanhos de 5 a 8 mm apresentando o hábito pseudo-hexagonal; a Tabela faz referência ao eixo c do pseudo-hexágono.
- Os minerais foram estudados sob luz solar com céu claro (9:00 h da manhã) e sob luz incandescente em quarto escuro utilizando uma lanterna MINI MAGLITE.

Tabela 8 – Elementos detectados pelo exame de fluorescência de raios-x na alexandrita do Pela Ema (análise qualitativa) onde (X) indica presença e (-) ausência do elemento e (X?) indica incerteza.

	Ba	Sn	Mo	Zr	Rb	Bi	Hg	Ga	Zn	Cu	Ni	Fe	Cr	Ti	Ca	Cl	S	P	Si	Al	Mg
12A	-	X	-	-	-	-	-	X	-	X	X	X	X	-	X	X	X	X	X	X	X
12B	-	X	-	-	-	-	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
13A	X	X	X	X	X	-	-	X	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
13B	X	X	-	X	-	-	-	X	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
14	X	X	-	X	-	X	X	X	X	X	X?	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X?

Em uma análise quantitativa por INAA, foi obtido teor de 483 ± 16 ppm de Cr para um cristal de alexandrita que apresentava muitas inclusões e fraca transparência e intensidade na mudança de cor.

(A)

(B)

Figura 12 - Espectros da fluorescência de raios X das amostras de alexandrita 12A (A) e 12B (B), notar K_β do Cr em 90° do LIV220.

(A)

(B)

Figura 13 - Espectros da fluorescência de Raios X das amostras de alexandrita 13A (A) e 13B (B).

Figura 14 - Espectros da fluorescência de raios X das amostras de alexandrita 14, notar K_b do Cr em 90° do LIV220.

CAPÍTULO VI

ELEMENTOS TERRAS RARAS NA ALEXANDRITA, NOS MINERAIS E ROCHAS ASSOCIADAS

O presente capítulo visa apresentar o quimismo dos ETR (do La ao Lu) através da análise do seu comportamento em diversos tipos de rocha para efeito de comparação com as análises realizadas em rochas e minerais da região do Pela Ema. O grupo de elementos terras raras (ETR) apresenta números atômicos entre 57 (lantânio) e 71 (lutécio), tendo como característica comum o preenchimento do subnível interno 4f à medida que o número atômico varia, ocorrendo ainda, com o aumento do número atômico, uma redução no raio iônico ("contração lantanídea"). Os elementos escândio (Sc, número atômico 21) e ítrio (Y, número atômico 39) são também tratados como membros dos ETR por apresentarem características químicas semelhantes. Estes elementos possuem teores médios nas rochas, ao contrário do que o nome sugere, relativamente alto, semelhante ao cobalto, estanho ou chumbo, sendo maior que a da prata e do ouro.

1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Apresentando um comportamento químico semelhante, os ETR se diferenciam basicamente pelo número atômico (Tabela 9), sendo que o grupo é dividido em elementos terras raras leves (ETRL: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu) e pesados (ETRP: Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). O fato de serem eletropositivos, permite a estes elementos formarem compostos iônicos, principalmente óxidos, haletos, carbonatos, fosfatos e silicatos e, em certas ocasiões, boratos e arseniats.

Os ETR possuem uma estrutura eletrônica proveniente do xenônio, e estes ocupam sítios com número de coordenação 8 na maioria dos minerais, sendo que, os raios iônicos entre 1,160 Å (La) e 0,977 Å (Lu) incluem apenas os elementos Na⁺ com 1,18 Å e Ca⁺ com 1,12 Å, portanto desenvolvem-se substituições de outros cátions pelos ETR nos minerais formadores de rochas, levando-se em conta relações de tamanhos de íons e desequilíbrios de cargas (McLennan, 1989).

Tabela 9 – Número atômico, configuração eletrônica e raio iônico dos ETR. [Xe] representa a configuração do xenônio ($= 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) e n.d. = não disponível. Adaptado de Henderson, 1996.

ELEMENTO	NÚMERO ATÔMICO	CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA	RAIO IÔNICO ()
Lantânio (La)	57	[Xe] $5d^1 6s^2$	1,032
Cério (Ce)	58	[Xe] $4f^2 6s^2$	1,010
Praseodímio (Pr)	59	[Xe] $4f^3 6s^2$	0,990
Neodímio (Nd)	60	[Xe] $4f^4 6s^2$	0,983
Promécio (Pm)	61	[Xe] $4f^5 6s^2$	n.d.
Samário (Sm)	62	[Xe] $4f^6 6s^2$	0,958
Európio (Eu)	63	[Xe] $4f^7 6s^2$	0,947
Gadolínio (Gd)	64	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	0,938
Térbio (Tb)	65	[Xe] $4f^9 6s^2$	0,923
Disprósio (Dy)	66	[Xe] $4f^{10} 6s^2$	0,912
Hólmio (Ho)	67	[Xe] $4f^{11} 6s^2$	0,901
Érbio (Er)	68	[Xe] $4f^{12} 6s^2$	0,890
Túlio (Tm)	69	[Xe] $4f^{13} 6s^2$	0,880
Itérbio (Yb)	70	[Xe] $4f^{14} 6s^2$	0,868
Lutécio (Lu)	71	[Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$	0,861

2. DISTRIBUIÇÃO DE ETR NA CROSTA

Apesar de pequenas variações, existe um padrão similar entre os modelos de composição para a crosta terrestre (Wakita *et al.*, 1971; Weaver & Tarney, 1984; Taylor & McLennan, 1985; Shaw *et al.*, 1986; Condie, 1993), sendo que os estudos indicam uma maior concentração de ETR na crosta em relação ao manto e núcleo.

Na crosta superior a ocorrência de ETR oscila com respeito ao número atômico, motivado pela geração de ETR nos processos núcleo-sintéticos e ainda, pela maior estabilidade relativa dos núcleos com número atômico par (Henderson, 1996). Para se eliminar estas oscilações, os valores das concentrações dos ETR em gráficos são normalizados para facilidade comparativa. Foram estabelecidos diversos padrões para normalização sendo que, neste trabalho será utilizada a normalização com o padrão condritos (Taylor & McLennan, 1985 *in*: Henderson, 1996), conforme a Tabela 10.

Tabela 10 – Abundância dos ETR em ppm nos condritos (Taylor & McLennan, 1985 *in*: Henderson, 1996), nos folhelhos (NASC ou North American Shales Composite, McLennan, 1989 *in*: Henderson, 1996) e na crosta continental (Taylor & McLennan, 1985 *in*: Henderson, 1996); não há dados sobre o Pm.

ELEMENTO	Condritos	NASC	Crosta Continental
Lantânio (La)	0,367	32,00	16,00
Cério (Ce)	0,957	73,00	33,00
Praseodímio (Pr)	0,137	7,90	3,90
Neodímio (Nd)	0,711	33,00	16,00
Promécio (Pm)	*	*	*
Samário (Sm)	0,231	5,70	3,50
Európio (Eu)	0,087	1,24	1,10
Gadolínio (Gd)	0,306	5,20	3,30
Térbio (Tb)	0,058	0,85	0,60
Disprósio (Dy)	0,381	5,80	3,70
Hólmio (Ho)	0,0851	1,04	0,78
Érbio (Er)	0,249	3,40	2,20
Túlio (Tm)	0,0356	0,50	0,32
Ítérbio (Yb)	0,248	3,10	2,20
Lutécio (Lu)	0,0381	0,48	0,30

3. ETR EM MINERAIS E ROCHAS

Os ETR podem ocupar posições estruturais compatíveis com o seu raio iônico em minerais e rochas, sendo que o coeficiente de partição (K_d) dos ETR determine sua concentração em minerais como anfibólios, feldspatos, biotita, entre outros (Henderson, 1984). Minerais como o zircão e a granada concentram ETRP, allanita cede preferência aos ETRL e titanita e apatita assumem ETR trivalentes.

A análise dos padrões de ETR é feita por meio de interpretação em diagramas de fracionamento (Coryell *et al.*, 1963), utilizando-se nas abscissas a ordem crescente dos números atômicos dos ETR e, em ordenadas logarítmicas, a razão da concentração de cada elemento na amostra em ppm pela concentração dos ETR nos condritos (Haskin *et al.*, 1968) ou outro meio de normalização (por exemplo: NASC, crosta continental, etc.).

Para superar-se dificuldades na análise de certos ETR, utilizam-se razões normalizadas como La/Yb ou Ce/Yb, sendo que, no ciclo exógeno, dá-se preferência à razão $La/Yb_{Condriso}$, uma vez que o Ce se comporta anormalmente quando oxidado. Anomalias de Eu podem ser definidas pela razão Eu/Eu^* , onde Eu representa o teor real normalizado e Eu^* é um valor obtido pela interpolação linear entre Sm e Tb no padrão da amostra analisada, de maneira que: $Eu/Eu^* = \frac{3Eu_{NASC}}{2Sm_{NASC} + Tb_{NASC}}$. O mesmo se aplica para o Ce, sendo que a interpolação linear neste caso se aplica entre o La e o

$$Nd: Ce/Ce^* = \frac{3Ce_{NASC}}{2La_{NASC} + Nd_{NASC}} \text{ (Formoso et al., 1989).}$$

A composição do magma é responsável pelo Kd dos minerais formados, onde o coeficiente de partição é geralmente mais alto nas rochas ácidas do que nas básicas e que, existe uma tendência de aumento na razão $(Ce/Yb)_{Condriso}$ e da ΣETR das rochas ácidas para as básicas.

As anomalias de európio, que dependendo do potencial redox, assumem valência 2^+ ou 3^+ , são controladas pelo feldspato especialmente nos magmas félsicos, pelo fato do Eu em estado bivalente ser compatível com plagioclásios e feldspatos potássicos. A remoção destes feldspatos dos magmas félsicos através de cristalizações fracionadas ou fusões parciais da rocha, pode gerar anomalias negativas de Eu (Rollinson, 1994).

Henderson (1982) realizou uma compilação da distribuição de Kd mineral/magma para sistemas naturais, revelando algumas características específicas, a saber (Henderson, 1984):

- a) A faixa de valores para Kd é freqüentemente muito ampla como resultado de efeitos das variáveis temperatura, pressão, composição, assim como impurezas minerais, entre outras;
- b) Os valores médios para Kd para os ETR, com exceção do Eu, são normalmente menores que 1 para minerais formadores de rocha. Entretanto em rochas ígneas ácidas, os valores de Kd são freqüentemente maiores que 1 para clinopiroxênio e anfibólio. Os ETRP são fortemente particionados em relação aos ETRL na granada, tanto em sistemas ricos em sílica como em sistemas básicos;
- c) Minerais acessórios podem desempenhar um papel importante na distribuição de ETR. Os valores de Kd podem ser muito variáveis e os ETR podem se apresentar

extremamente fracionados. Alguns minerais acessórios favorecem os ETRL (p. ex. allanita) enquanto outros os ETRP (p. ex. zircão);

- d) Os valores de Kd mostram que as anomalias de Eu podem ser gerados pela cristalização fracionada ou pela fusão do plagioclásio, granada, apatita, allanita, magnetita e, possivelmente, clinopiroxênio e anfibólio.

Em rochas graníticas os ETR estão geralmente concentrados em minerais acessórios como a titanita, apatita e monazita; como estes minerais tendem a concentrar ERTL, isto se reflete na característica da rocha (Clark, 1984). Para o restante dos ETR, os minerais formadores de rocha plagioclásio, feldspato potássico e biotita atuam como hospedeiros seguindo a ordem citada em abundância (Condie & Lo, 1971)

Teóricamente uma evolução por fracionamento tende a aumentar os teores globais de ETR nos termos sucessivamente mais evoluídos. No caso de magmas de granitos cálcio-alcálinos em 90% dos ETR concentram-se nos minerais acessórios como allanita, titanita, zircão e apatita, sendo que apenas os dois primeiros concentram mais de 80%; volumetricamente estes minerais compõe 1-3% do total da rocha. Uma diminuição do teor global em ETR com o aumento da acidez nas amostras pode ser interpretado como indicativo de um processo de fracionamento num magma suficientemente fluido capaz de permitir a separação das fases minerais acessórios precoces (Wernick *et al.*, 1992).

O fracionamento de pequenas quantidades de minerais acessórios tem forte influência no particionamento de ETR, Y, Th e U entre magmas e minerais porque os acessórios contém a maioria destes elementos, ou seja, minerais maiores desempenham um papel secundário em relação aos acessórios (Gromet & Silver, 1983 *in*: Bea, 1996), especialmente em sistemas peraluminosos (Bea, 1996). O comportamento químico dos ETR muda em função da saturação de alumínio, sendo que de maneira geral, quanto maior a saturação em Al, maior o exaurimento em ETR (com exceção do Eu), Y, Th e U em diferenciados leucocráticos (Bea, 1993 *in*: Bea, 1996).

Granitos peraluminosos possuem teores mais altos de fósforo do que granitos metaluminosos com o mesmo teor de sílica, permitindo o incremento na solubilidade da apatita a altos índices de saturação de Al (London, 1992; Bea *et al.*, 1992; Pichavant *et al.*, 1992; Wolf & London, 1994 *in*: Bea, 1996). Quando a solubilidade da monazita e

xenotima permanece muito baixa independente da aluminosidade (Rapp & Watson, 1986; Wolf & London, 1995 *in*: Bea, 1996), o magma peraluminoso rico em fósforo torna-se saturado em monazita e xenotima com baixas concentrações de ETR. Os fosfatos dos ETR precipitados são então removidos de maneira eficiente do magma na forma de inclusões de biotita, que é também um mineral de cristalização precoce, resultando então em um forte exaurimento dos ETR no magma residual (Bea, 1996).

Os ETR possuem alta mobilidade em estágios pós-magmáticos manifestando-se na forma de: a) epidoto primário com um filme de carbonatos com ETRL nas bordas e preenchendo fraturas radiais do mineral, b) a allanita primária também se torna fonte de migração secundária de carbonatos com ETRL, c) a allanita secundária forma-se facilmente às custas da monazita ao longo de fraturas em micas. A mobilidade dos ETR (assim como Y, Th e U) está relacionada ao fato que a maioria dos acessórios são metamíticos e estão circundados por danos estruturais provocados pela radioatividade, que libera os elementos, permitindo sua migração. Ocorre ainda o fato que acessórios característicos de granitos peraluminosos, como a monazita, xenotima e huttonita, são inerentemente mais estáveis que os de rochas peralcalinas, como a allanita e thorita (Bea, 1996).

4. ETR NO GRANITO DA SERRA DOURADA

O granito da Serra Dourada se enquadra nos padrões do granito tipo Serra da Mesa, com idade de 1578 ± 20 Ma, fortemente deformados, com estruturas metamórficas, sendo de caráter calcioalcalino, podendo ainda apresentar anfibólios além da biotita. Os granitos são ricos em SiO_2 com teores de 73-76%, possuindo caráter peraluminoso (Capítulo III).

Cullers & Graf (1984) divide as rochas graníticas (quartzo-diorito, tonalito, granodiorito e trondhjemitó) em três grupos: um com anomalia de Eu negativo ($\text{Eu/Sm} = 0,041-0,27$), um com anomalia positiva ($\text{Eu/Sm} = 0,39-1,76$) e por último um granito com ausência de anomalia ($\text{Eu/Sm} = 0,23-0,38$). Esta divisão se baseia no fato que normalmente a presença ou ausência da anomalia de Eu pode ser relacionada com a quantidade de plagioclásio em equilíbrio com o magma. O granito da Serra Dourada enquadra-se no grupo de rochas com fortes anomalias negativas de Eu e com altos teores de ETR (faixa Σ ETR = 60-499 ppm), sendo que o mesmo ultrapassa estes

limites (Tabela 12). No caso da fração ETRL/ETRP (faixa de $La/Lu_{\text{Condrito}} = 8,9-66$), tem-se para o granito da Serra Dourada valores que se situam entre 9,53-17,70 (Tabela 12). Este teor em ETR caracteriza os granitos Serra Dourada como sendo de continente ou margem continental para quaisquer períodos geológicos (Cullers & Graf, 1984).

Utilizar os ETR para definir modelos genéticos de granitos é particularmente difícil frente a grande variedade de fontes que podem gerar este tipo de magma. Estas fontes incluem rochas basálticas (anfíbolitos a gabros a baixas pressões e eclogitos a altas pressões), metagrauvacas, metarcóseos, metargilitos, granito-gnaisses de outras rochas ígneas. Outro problema com modelos de fusão parcial incluem a falta de conhecimento nas relações precisas da fusão das fontes, porque os valores do Kd do mineral/magma mudam em função da temperatura, pressão e composição (Cullers & Graf, 1984).

Cullers & Graf (1984) propõe modelos de fusão parcial e cristalização fracionada para a gênese destes magmas, onde equilíbrios entre plagioclásio/magma ou feldspato alcalino/magma resultam nas anomalias negativas de Eu em magmas evoluídos e, positivas em resíduos ricos em feldspatos.

No caso de fusão parcial, granodiorito, tonalito, quartzo diorito e trondhjemitos com anomalias negativas de Eu e altos teores de ETR assim como da relação ETRL/ETRP, requerem fontes com plagioclásio em abundância (para produzir anomalias negativas de Eu no magma) e, pequenas quantidades de granada, anfíbólio ou piroxênio (para reduzir os ETRP frente aos ETRL no magma). É provável que haja poucas fases ricas em K presentes na rocha fonte por causa da ausência de feldspatos alcalinos no magma (Cullers & Graf, 1984). Tais fontes seriam granulitos portadores de granada (Condie & Harrison, 1976; Condie & Hunter, 1976; Fryer & Jenner, 1978; Peccerillo *et al.*, 1976 *in*: Cullers & Graf, 1984), rochas básicas com hornblenda-granada-clinopiroxênio-plagioclásio (Barker *et al.*, 1976 *in*: Cullers & Graf, 1984), metagrauvacas (Albuquerque, 1977, 1978 *in*: Cullers & Graf, 1984) e metatonalitos (Cullers & Graf, 1984).

Trondhjemitos, granodioritos, quartzo dioritos e tonalitos com altos teores de ETR associado à anomalias negativas de Eu exigem um modelo de cristalização fracionada, no qual muito plagioclásio é removido (Drury, 1978; Perfit *et al.*, 1980 *in*: Cullers & Graf, 1984). Considerando-se ainda teores muito altos dos ETR com fortes anomalias

negativas de Eu como nos granitos da Serra Dourada, são necessários modelos com dois estágios de fracionamento. Estes estágios incluem fusão e cristalização com muito plagioclásio residual (Condie, 1978 *in*: Cullers & Graf, 1984). Um processo de convecção-difusão dirigido por gradientes de temperatura e gravidade, nas porções superiores de alguma câmara com magma muito silicoso, pode causar o incremento nos ETRL e decréscimo dos ETRP, assim como da anomalia negativa do Eu, no sentido do topo para as partes inferiores da câmara (Cullers & Graf, 1984).

Os padrões de ETR nos granitos da Serra Dourada (Tabela 11) apresentam-se conforme a Figura 15, onde estão representadas duas análises de Marini & Botelho (1986) e duas deste trabalho, de amostras do granito da mina do Buriti. A forte anomalia negativa de Eu é característica de granitos estaníferos e o enriquecimento de ETRP se deve à ação dos voláteis envolvidos no autometassomatismo gerador de greisens, albitos e demais alterações associadas com a mineralização estanífera na região (Marini & Botelho, 1986). As diferenças entre os diagramas das duas análises pode ter sido causada pelos métodos de análise (ICP e INAA) e localização da amostragem.

Tabela 11 – Teores em ppm do biotita granito e albitito (método ICP) segundo Marini & Botelho (1986) e de 2 análises de granito da mina do Buriti realizadas neste trabalho (método INAA).

	Biotita granito	Albitito	Granito da mina do Buriti (a)	Granito da mina do Buriti (b)
La	119,94	211,46	203 ± 9	202 ± 9
Ce	249,09	392,24	364 ± 4	363 ± 4
Nd	87,11	117,11	117 ± 9	109 ± 8
Sm	16,86	19,84	24,0 ± 0,5	24,1 ± 0,5
Eu	0,78	0,90	0,34 ± 0,03	0,29 ± 0,02
Gd	13,25	14,38		
Tb	-	-	3,4 ± 0,2	3,4 ± 0,2
Dy	12,29	12,91	-	-
Er	7,09	7,05	-	-
Yb	7,45	8,38	22,0 ± 0,7	21,9 ± 0,7
Lu	1,08	1,24	2,5 ± 0,3	2,2 ± 0,3

Segundo a classificação para rochas e depósitos minerais associados a granitóides de Taylor & Fryer (1983), os granitos da Serra Dourada podem ser enquadrados nos depósitos do tipo granófiro. Nesta caracterização, as mineralizações são associadas caracteristicamente à greisenização, envolvendo Sn, W, Mo, U e Ta e, as rochas com conotações de intrusões félsicas ($\text{SiO}_2 > 70\%$) são leucocráticas com duas micas, biotita e muscovita. Estes magmas devem ser ricos em H_2O , o que promove solidificação à profundidades entre 12 e 16 km, ao contrário dos magmas

calcioalcalinos, mais secos que ascendem níveis mais elevados da crosta, sendo que, a presença de F, Be, Li, P deprime ainda mais a curva do *solidus* permitindo sua ascensão a níveis próximos da superfície.

Figura 15 – Padrões dos ETR normalizados segundo condritos dos biotita granitos e albititos segundo Marini & Botelho (1986) e granito da mina do Buriti (2 análises) neste trabalho; os ETR não reconhecidos pelo método de ativação neutrônica são representados por meio de letras menores, na abscissa.

Grossi *et al.* (1989) propõe os seguintes modelos do comportamento dos ETR nos granitos:

- Granitos tardios ou pós-orogênicos, ácidos, sem vulcanismo co-magmático: envolve forte eliminação de Eu, $Eu/Eu^* < 0,6$, em geral $< 0,3$ ocorrendo dois subtipos, um rico em ETRL e outro em ETRP, $(La/Lu)_{Condrito} \approx 1$, $ETRL/ETRP = 0,46 - 4,08$ (quase sempre > 1);
- Granito de subducção intermediários a ácidos, com vulcanismo magmático intenso: ocorre um modelo de arranjo suave dos ETR, inclinado para a direita, sem exaustão do Eu ($Eu/Eu^* = 0,8 - 1,1$), fracionamento elevado para ETRL, $ETRL \gg ETRP$, $(La/Lu)_{Condrito} > 1$;
- Ofiolitos, rochas vulcânicas submarinas ácidas e intrusivas básicas: o diagrama dos ETR se apresenta suavemente inclinado para a direita, sem exaustão do Eu, fracionamento discreto e $(La/Lu)_{Condrito} > 1$;
- Granitos migmatíticos: comportamento semelhante ao da crosta superior com declive moderado no diagrama e $Eu/Eu^* \approx 6$.

Acrescentaram-se os dados das duas análises do granito da Serra Dourada do presente trabalho aos dados de Marini & Botelho (1986), resultando na Tabela 12. Ao se aplicarem os modelos de Grossi *et al.* (1989) aos dados da Tabela 12, obtém-se um quadro intermediário entre os granitos tardios ou pós-orogênicos sem vulcanismo magmático e os granitos de subducção intermediários a ácidos.

Tabela 12 – Parâmetros característicos dos ETR do granito Serra Dourada em ppm onde as três primeiras análises foram executadas pelo método ICP por Marini & Botelho (1986) e as duas últimas análises do granito da mina do Buriti na Serra Dourada realizadas neste trabalho pelo método INAA.

ETRL	ETRP	ΣETR	ETRL/ETRP	(La/Lu) _{Condritos}	Eu/Eu*	Rochas
473,78	41,16	514,94	11,51	11,53	0,15	Biotita-granito
741,57	33,96	785,53	21,84	17,70	0,15	Albitito
708,34	27,9	736,24	25,39	8,43	0,07	Granito róseo
698,39	27,5	725,89	25,40	9,53	0,06	Granito róseo

Segundo modelos geológicos chineses, o granito da Serra Dourada se enquadra, em termos de fracionamento de ETR aos granitóides de refusão crustal, onde o biotita-granito carrega ETR, o leucogranito Nb-Ta (Li-Rb-Cs) Sn-W-Mo-Bi-As, o granófiro Cu-Zn-Pb e os diques básico-intermediários Sb-Hg-U (Liankui *et al.*). Estas rochas apresentam características peculiares como: a) fenômeno multifásico intrusivo; b) textura progressivamente mais fina em função do tempo (diferenciação), além de diminuição do teor de biotita em relação à muscovita; c) decréscimo em função do tempo de Th, ETR, K/Rb, e, aumento de K₂O + Na₂O, Na₂O/K₂O, U/Th, Rb, Cs, W, Sn, Cu, Nb e Ta (Grossi Sad & Dutra, 1989).

Em granitos peraluminosos ~90-95% em peso do teor global de ETRL na rocha residem dentro de minerais acessórios e os ~5-10% em peso restantes provêm dos feldspatos. Entre os minerais acessórios, ~80-85% em peso compõe-se de monazita e o restante quase apenas de apatita. A allanita é um reservatório substancial de ETRL, entretanto a basteanita, fluocerita e aeschinita podem ser igualmente importantes (Bea, 1996).

O feldspato potássico e plagioclásio contém frações similares do Eu total nos granitos peraluminosos, sendo que juntos somam até ~90% em peso de Eu. A apatita junto com a monazita contabiliza ~5-7% em peso de Eu e as micas podem ter ~1-25% em peso de Eu neste mesmo tipo de rocha (Bea, 1996).

Nas variedades de granitos peraluminosos com alto teor de Ca não ocorre a xenotima reforçando assim o papel do zircão com ~35-40% em peso do ETRP total, monazita com ~20% e apatita com 20-25% (Bea, 1996).

A fração de Th em granitos peraluminosos residentes dentro de componentes minerais maiores é muito baixa, ~5% em peso; a monazita se apresenta com ~60-80% em peso e os ortossilicatos de Th com ~20-30%. Zircão, xenotima e apatita somam ainda ~1-2% em peso para cada um. O conteúdo de U nos minerais maiores é sempre menor que 5% em peso sendo que, em granitos peraluminosos com altos teores de Ca, o zircão contém ~80-90% em peso do total de U, enquanto que ortossilicatos de Th e uraninita contabilizam por mais 5-10% em peso de U (Bea, 1996).

A composição de terras raras do mineral é relacionada ao tipo de coordenação dos ETR na estrutura mineral como no caso de minerais portadores de ETR com coordenação de 6-8 (p. ex. zircão, xenotima) que são seletivos de ítrio, enquanto que aqueles com coordenação de 10-12 são minerais seletivos de cério (perovskita, monazita, bástnaesita). Minerais portadores de ETR complexos, tais como allanita, titanita e apatita possuem maior capacidade de isomorfismo (Rapp & Watson, 1986). As limitações impostas à capacidade de isomorfismo dos ETR em minerais acessórios está ligado à importância de fatores de cristalização tais como estrutura mineral e raio iônico (Semenov, 1958; Semenov & Barinski, 1958 *in*: Rapp & Watson, 1986).

A granada ocorre em quantidades maiores em granitos com duas micas e granitos greisenizados podendo ser de origem magmática tardia ou pós-magmática, formada metassomaticamente dos feldspatos; ela pode ainda formar-se em granitóides como resultado de assimilações. Granada da fácies anfibolito são ricas em ETRP e Y, mas possuem teores próximo do zero de ETRL, Th e U (Bea, 1996). Os padrões normalizados segundo condritos são fortemente positivos de La para Dy-Er, com $(\text{Sm/Gd})_{\text{Condrito}} < 0,6$ e sem anomalia de Eu ($\text{Eu/Eu}^* \sim 0,4-1,4$) (Bea, 1996). Granada da fácies anfibolito pode-se apresentar zonada, com ETRP e Y ou ligados ao Mn (Hickmott *et al.*, 1987 *in*: Bea, 1996), ou desligados de componentes maiores (Lanzirotti, 1995; Delima *et al.*, 1995 *in*: Bea, 1996).

O epidoto magmático possui altos teores de ETRL e U com teores moderados de ETRP e Y; os grãos de epidoto primário são freqüentemente circundados por um filme de carbonatos secundários com ETRL como bastnaesita ou perisita, produzidos pela reação com fluidos tardios ou pós-magmáticos (Bea, 1996). O epidoto secundário

ocorre mais em granitos alterados sendo um mineral pós-magmático formado como resultado da alteração do plagioclásio cálcico. Além de conter quantidades variáveis de magnésio e ferro, o epidoto pode ter magnésio, cujo raio iônico é similar aos ETRP, sendo que o mesmo é um mineral seletivo do cério (Lyakhovich, 1962).

Ocorrem minerais com ETR (por exemplo com Y, U, e Th) como componentes estruturais essenciais (monazita, allanita) e minerais com ETR (por exemplo com Y, U, e Th) como impurezas abundantes (zircão, apatita, fluorita e rutilo) segundo a divisão de Bea (1996).

Monazita ($[\text{ETRL}]\text{PO}_4$) é mais freqüente em granitos biotíticos porfiríticos, sendo que em biotita-anfibólio granitos e granodioritos sua ocorrência se torna muito mais rara, cedendo seu lugar para a allanita. O seu teor diminui também em granitos alterados e greisenizados. A associação de ETR na monazita é bem constante em diferentes regiões (Vainshtein *et al.*, 1955 *in*: Lyakhovich, 1962) sendo que ocorrem pequenas variações que dependem basicamente do origem da monazita. Segundo a proposta de Vainshtein *et al.*, 1955 e Vainshtein *et al.*, 1956 *in*: Lyakhovich, 1962, toda as monazita primária em granitóides possui composição constante de ETR, enquanto que monazita pegmatítica pode ser dividida em dois grupos: a) monazita de composição similar às que ocorrem em granitos e b) monazita notavelmente enriquecida em Sm e ETRP (às custas de La e Ce). Em monazita de pegmatito alterado hidrotermalmente e de veios de carbonato e quartzo, o teor em La e Ce incrementa-se fortemente ao contrário do teor em Sm (Semenov & Barinskii, 1958 *in*: Lyakhovich, 1962). Frequentemente ocorrem diversas gerações de monazita em um dado pegmatito ou veio hidrotermal (Turovskii, 1955; Murata *et al.*, 1959 *in*: Lyakhovich, 1962). Em tais casos a monazita primária amarelada é enriquecida em cério enquanto que a monazita marrom avermelhada tardia possui altos teores de ítrio. As condições de precipitação da monazita indicam uma dependência de H_2O no magma e saturação de ETRL (Rapp & Watson, 1986). Estas condições de precipitação limitadas transformam a cristalização da monazita em um motivo possível, do porque certas suítes de diferenciação félsica tornam-se progressivamente exauridas em ETRL e Th (Rapp & Watson, 1986). A composição de ETR da monazita pode refletir mudanças na estabilidade relativa dos complexos de ETRL como função da composição magmática; complexos de La+Ce+Pr são mais estáveis em um magma pouco evoluído e menos polimerizado (Rapp & Watson, 1986).

A allanita é o segundo mineral acessório de ETR depois da monazita em rochas graníticas e, a allanita primária e monazita podem coexistir em equilíbrio (Bea, 1996). Acredita-se que a allanita concentra a maior massa de ETR em granitos portadores deste mineral e que por isso desempenhe um papel principal para o cálculo do balanço de ETR em granitóides (Gerasimovskii, 1958; Vasil'yeva, 1958 *in*: Lyakhovich, 1962). Ao lado dos ETR, a allanita contém urânio e tório e existem ainda toda uma gradação de allanitas de tório-cério a urânio-ítrio. A associação de ETR nas allanitas é complexa, havendo sempre tendência de maior concentração de cério (Semenov, 1958 *in*: Lyakhovich, 1962).

Zircão (ZrSiO_4) é o mineral acessório mais comum em granitóides, sendo que o mesmo pode conter várias combinações com variedades enriquecidas em nióbio (naegita), háfnio (alvita), tório, urânio ou ETR. O alto conteúdo de fósforo em zircões enriquecidos em ETR sugere o seguinte esquema de substituição: $\text{ETR}^{3+} + \text{P}^{5+} = \text{Zr}^{4+} + \text{Si}^{4+}$ (Lyakhovich, 1962). É sabido que zircão de pegmatitos contém altos teores de ETR, de 8 – 16% (Kimura & Hironaka, 1936 *in*: Lyakhovich, 1962), sendo que o zircão de pegmatitos alcalinos contém menos ítrio (1,4%) e, os de rochas alcalinas apresentam máximos de Ce-Nd e Er-Dy (Semenov & Barinskii, 1958 *in*: Lyakhovich, 1962).

Apatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$] é um dos minerais acessórios mais comuns em todas as variedades de granitóides, sendo que nos granitos greisenizados ocorrem várias gerações de apatita. A apatita possui uma estrutura complexa na qual os íons de Ca são substituíveis por ETR ocupando dois sítios diferentes: alguns são circundados por 9 íons de oxigênio e outros por 7. Os íons de Ca são também freqüentemente substituídos por Sr^{2+} e Mn^{2+} . Entre as variedades de apatita existem basicamente as de cério (britolita, belovita) que ocorrem em rochas alcalinas e as de ítrio (abukumalita) de pegmatitos graníticos (Lyakhovich, 1962). A apatita ocorre em grãos de tamanhos e morfologias variáveis, de pequenos (~30-5 μm) cristais aciculares mais freqüentes em granitos do tipo I e A, até grandes cristais (~500-50 μm) grosseiramente equidimensionais típicos de granitos do tipo S, fortemente peraluminosos (Bea, 1996). Em rochas peraluminosas, a apatita possui os maiores enriquecimentos em Y, U, Th e ETRP, com padrões normalizados pelos condritos planos ($(\text{La}/\text{Lu})_{\text{Condrito}} \sim 1$) e forte anomalia negativa de Eu ($\text{Eu}/\text{Eu}^* \sim 0,1$) (Bea, 1996).

Todos os 14 membros dos ETR são encontrados nos minerais acessórios citados sendo que alguns são extremamente seletivos do cério (monazita e allanita, em alguns casos apatita e titanita). Foi estabelecido que os teores mais altos dos ETR são encontrados na titanita e fluorita (100x o teor das rochas graníticas) enquanto que zircão, apatita, granada e epidoto possuem concentrações menores (20x o teor das rochas graníticas). Outro fato interessante é que granitos contendo quantidades consideráveis de monazita ou allanita e minerais como fluorita ou granada, normalmente de origem pós-magmática ou magmatismo tardio, têm teores muito mais baixos de ETR_2O_3 que os mesmos de granitos com baixas quantidades de allanita ou monazita (Lyakhovich, 1962).

Existem diferenças no conteúdo de ETR_2O_3 nos mesmos minerais acessórios de granitos alterados e não alterados; granada, apatita e fluorita de granitos greisenizados ou silicificados contém apenas um quinto ou um décimo de ETR_2O_3 encontrados nos mesmos minerais de outros granitos não alterados. Zircões de granitos albitizados são fortemente enriquecidos em ETRY se comparados aos zircões com associações de ETR complexas de granitos não alterados. Estas diferenças na composição do teor de ETR não indica que a ocorrência de tais minerais possa ser relacionada à greisenização ou albitização, mas é provavelmente o resultado de sua cristalização do magma granítico (Lyakhovich, 1962).

5. ETR NA ALEXANDRITA, NA ESTAUIROLITA E NA ESMERALDA

Foram realizadas análises dos ETR por meio de ativação neutrônica na alexandrita e, buscando aprimorar seu modelo genético, na estauirolita em paragênese, esmeralda e em fluorita associadas à veio de quartzo próximo da mineralização de crisoberilo. Por último realizou-se análise de ETR em quatro amostras de calcita encontrada na parte superior do solo da cava exploratória de alexandrita. Foram realizadas duas análises em cada mineral por motivo de segurança e verificação da homogeneidade das amostras, sendo que cada amostra de mineral ou rocha foi partido para se selecionar apenas sua parte central.

Os minerais analisados apresentam anomalias dos ETR principalmente em função do minerais acessórios portadores de ETR inclusos nestes. Considerando-se os

minerais acessórios com teores menores que 1% do mineral hospedeiro, é nítido o enriquecimento dos ETR em relação ao granito.

Os resultados das análises da alexandrita, estaurolita e esmeralda são apresentadas na Tabela 13, sendo que se optou por uma organização de dados na Tabela 14 para comparação com o granito da Serra Dourada.

Tabela 13 – Resultados de concentrações de terras raras em alexandrita, além da estaurolita e esmeralda (em ppm) que ocorrem associado à alexandrita.

	ALEXANDRITA 01	ALEXANDRITA 02	ESTAUIROLITA 01	ESTAUIROLITA 02	ESMERALDA 01	ESMERALDA 02
La	26 ± 1	29 ± 1	98 ± 3	97 ± 3	4,9 ± 0,2	4,5 ± 0,2
Ce	50 ± 1	55,0 ± 0,6	123 ± 1	123 ± 1	8,54 ± 0,05	10,2 ± 0,1
Nd	25 ± 2	24 ± 2	50,9 ± 0,3	55,2 ± 0,3	---	5,8 ± 0,1
Sm	3,41 ± 0,07	3,73 ± 0,07	9,3 ± 0,3	9,7 ± 0,4	0,94 ± 0,07	0,93 ± 0,03
Eu	0,32 ± 0,01	0,33 ± 0,02	0,92 ± 0,07	0,93 ± 0,08	0,20 ± 0,01	0,12 ± 0,01
Tb	0,23 ± 0,01	0,39 ± 0,02	0,84 ± 0,02	1,38 ± 0,04	---	---
Yb	---	---	1,2 ± 0,1	2,7 ± 0,2	1,4 ± 0,2	1,1 ± 0,1
Lu	---	---	0,14 ± 0,02	0,32 ± 0,02	---	---

A Tabela 14 mostra enriquecimento dos ETRL na alexandrita e na estaurolita ao e empobrecimento na esmeralda em relação aos granitos (Tabela 12). Ocorre ainda um forte enriquecimento de La na estaurolita, com alexandrita e esmeralda abaixo dos limites de detecção para este elemento. A esmeralda apresenta um forte enriquecimento em Eu em relação à alexandrita e estaurolita, sendo mesmo assim todos são mais enriquecidos que o granito da Serra Dourada.

Tabela 14 – Parâmetros característicos dos ETR das alexandrita, estaurolita e esmeralda para efeito de comparação com os dados do granito da Serra Dourada.

ETRL	ETRP	ΣETR	ETRL/ETRP	(La/Lu) _{Condritos}	Eu/Eu*	MINERAIS
104,73	0,23	104,96	455,35	-	0,52	Alexandrita 01
112,06	0,39	112,45	287,33	-	0,45	Alexandrita 02
282,12	2,18	284,30	129,41	616,00	0,52	Estaurolita 01
285,83	4,40	290,23	64,96	266,75	0,44	Estaurolita 02
14,58	1,40	15,98	10,41	-	1,47	Esmeralda 01
21,55	1,10	22,65	19,59	-	0,89	Esmeralda 02

Os diagramas dos ETR normalizados pelo condrito da alexandrita e estauroлита podem ser vistos na Figura 16, onde se pode perceber a herança da anomalia negativa do Eu proveniente do granito.

Figura 16 - Padrões dos ETR normalizados segundo condritos de duas análises de alexandrita e estauroлита intimamente associados na petrografia, sendo que o Yb e Lu estão abaixo dos limites de detecção na alexandrita; os ETR não reconhecidos pelo método de ativação neutrônica são representados por meio de letras menores, na abscissa.

A anomalia de ETR na alexandrita é provavelmente provocada por inclusões de monazita (comprovado pelo MEV), apatita, zircão e granada (comprovados em lâminas delgadas). O padrão de ETR é parcialmente compatível com o granito da Serra Dourada com notada ausência de Yb e Lu (abaixo dos limites de detecção).

A Figura 17 apresenta o diagrama dos ETR normalizados para condrito de uma amostra de esmeralda. O padrão da esmeralda apresenta ainda a anomalia negativa de Eu. Destaca-se neste diagrama um empobrecimento relativo à alexandrita, estauroлита e mesmo ao granito em Yb e ausência (abaixo do limite de detecção) de La.

Os ETR (assim como Th e U) podem relacionar-se à minerais maiores dois quais se reconheceu a granada e epidoto como inclusões minerais.

Figura 17 - Padrões dos ETR normalizados segundo condritos de uma amostra de esmeralda que ocorre a poucas dezenas de metros da jazida de alexandrita, sendo que o Lu está abaixo dos limites de detecção; os ETR não reconhecidos pelo método de ativação neutrônica são representados por meio de letras menores, na abscissa.

6. FLUORITA EM VEIO DE QUARTZO ASSOCIADO À MINERALIZAÇÃO

A fluorita analisada encontram-se em veios de quartzo leitosos decimétricos atravessando a zona da cianita-estauroлита-granada, onde ocorre a alexandrita. Foram realizadas duas análises, pelo método de ativação neutrônica, resultando nos valores da Tabela 15. Os valores normalizados para o condrito estão apresentados no diagrama da Figura 18, mostrando ainda a anomalia negativa do Eu.

Tabela 15 – Teores de ETR em fluorita associada a veios de quartzo que atravessam a zona da alexandrita analisados pelo método de ativação neutrônica.

CONCENTRAÇÃO DE TERRAS RARAS EM ppm NA FLUORITA ASSOCIADA								
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
01	10,8160,2	25,0760,3	29,2160,01	9,8960,3	0,6960,01	3,4560,02	34,563	4,7360,1
02	10,5860,3	23,060,3	25,4860,01	8,7460,3	0,66760,01	3,4360,02	34,563	4,7360,1

Figura 18 - Padrões dos ETR normalizados segundo condrito de duas amostras de fluorita associada a veios de quartzo que atravessam a zona da alexandrita; os ETR não reconhecidos pelo método de ativação neutrônica são representados por meio de letras menores, na abscissa.

Os valores de Tb e La foram normalizados pelo condrito, tendo sido realizada ainda uma análise para teores de cálcio nas mesmas amostras de fluorita; os valores são apresentados na Tabela 16 em ppm.

Möller *et al.* (1976) construíram um diagrama Tb/Ca – Tb/La na tentativa de identificar a origem dos fluidos mineralizantes com base em fluorita (Figura 19), com três campos em evidência: pegmatítico, hidrotermal e sedimentar.

A fluorita do campo pegmatítico apresenta valores mais elevados para as razões Tb/Ca em função do fracionamento dos ETR em líquidos magmáticos, e o campo hidrotermal apresenta valores menores e intermediários para Tb/Ca, sendo que o campo sedimentar, incluindo fluorita diagenética, apresenta os menores valores para a mesma relação. Estes valores mais baixos se assemelham aos encontrados na água do mar (Dardenne, 1989).

Os dados da Tabela 16 foram inseridos no diagrama (Figura 19) de Möller *et al.* (1976) dando como resultado uma concentração no campo pegmatítico, muito próximo ao campo hidrotermal. Para maior segurança em virtude do pequeno número de análises considerar-se-á os dois campos classificando assim as fluoritas como sendo pegmatíticas a hidrotermais. Este resultado vem a reforçar ainda a grande proximidade destes processos geradores, evidentes na zona de mineralização da alexandrita.

Tabela 16 – Teores do La, Tb e Ca em ppm na fluorita associada a veios de quartzo que atravessam a zona da alexandrita, os mesmos valores normalizados pelo condrito e as relações necessárias para aplicação no diagrama de Möller *et al.* (1976).

	La	Tb	La _{Condrito}	Tb _{Condrito}	Ca	Tb _{Condrito} /Ca	Tb _{Condrito} /La _{Condrito}
01	10,81	3,45	29,45	59,48	$51,34 \times 10^4$	1.16×10^{-4}	2.02
02	10,58	3,43	28,83	59,14	$51,34 \times 10^4$	1.15×10^{-4}	2,05

Figura 19 – Diagrama Tb/Ca – Tb/La para o ambiente genético da fluorita (modificado de Möller *et al.*, 1976), onde foram plotados os resultados das análises de fluorita (amostras 01 e 02) em veios de quartzo.

7. CALCITA DE ELÚVIOS DA ÁREA DE OCORRÊNCIA DA ALEXANDRITA

Foram coletadas diversas amostras de calcita na área de ocorrência da alexandrita muito próxima aos xistos mineralizados (< 5m).

Na tentativa de se determinar o ambiente gerador das calcitas, foram realizadas análises de quatro amostras, pelo método de ativação neutrônica, apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Resultados de concentrações de terras raras em calcita (em ppm) que ocorrem próximas à ocorrência de alexandrita, somado ao teor de cálcio (Ca) em porcentagem nas mesmas.

	CONCENTRAÇÃO DE TERRAS RARAS EM ppm								CÁLCIO (%)
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	
01	2,5060,02	5,360,1	2,560,2	0,4360,02	0,06060,002	0,0360,01	0,2360,01	0,03060,003	1361
02	8,5360,05	16,360,3	6,160,4	0,9660,05	0,1260,01	0,0460,01	0,1960,01	0,03060,003	1761
03	3,9660,08	7,660,2	3,260,2	0,5760,03	0,08060,003	0,0760,01	0,1860,01	0,02060,002	1761
04	3,7760,04	6,760,1	2,160,1	0,3860,02	0,06060,002	0,0360,01	0,0660,01	0,01060,001	1461

O diagrama dos ETR normalizados pelo condrito para as quatro amostras é apresentado na Figura 20, sendo que fica evidente a concentração menor dos ETR em relação ao granito Serra Dourada e minerais associados à este, assim como uma ausência da forte anomalia negativa de Eu.

Figura 20 - Padrões dos ETR normalizados segundo condritos de quatro amostras de calcitas de elúvios próximos aos xistos ricos em alexandrita; os ETR não reconhecidos pelo método de ativação neutrônica são representados por meio de letras menores, na abscissa.

A Tabela 18 apresenta os valores de Yb, La e Ca, sendo os dois primeiros normalizados pelo condrito, além dos resultados das relações Yb/Ca e Yb/La necessários para plotar os valores no diagrama (Figura 21).

A Tabela 18 apresenta os valores de Yb, La e Ca, sendo os dois primeiros normalizados pelo condrito, além dos resultados das relações Yb/Ca e Yb/La necessários para plotar os valores no diagrama (Figura 21).

A análise do teor de cálcio nas mesmas amostras permitiu a aplicação dos dados de Yb e La no diagrama Yb/Ca – Yb/La (Figura 21), proposto por Parekh & Möller (1977). Este diagrama delimita campos para calcitas de diversas origens, onde as razões Yb/Ca e Yb/La aumentam progressivamente desde os campos associados à carbonatitos até os diversos tipos de fluidos hidrotermais. As calcitas se enquadram perfeitamente na zona de mineralizações hidrotermais vindo a reforçar mais uma vez o tipo de ambiente genético na zona da alexandrita.

Tabela 18 – Teores do La, Yb e Ca em ppm na calcita associada à zona da alexandrita, os mesmos valores normalizados pelo condrito e as relações necessárias para aplicação no diagrama de Parekh & Möller (1977).

	La	Yb	La _{Condrito}	Yb _{Condrito}	Ca	Yb _{Condrito} /Ca	Yb _{Condrito} /La _{Condrito}
01	2,50	0,23	6,81	0,93	13×10^4	$7,15 \times 10^{-6}$	0,14
02	8,53	0,19	23,24	0,77	17×10^4	$4,53 \times 10^{-6}$	0,033
03	3,96	0,18	10,79	0,72	17×10^4	$4,23 \times 10^{-6}$	0,067
04	3,77	0,06	10,27	0,24	14×10^4	$1,71 \times 10^{-6}$	0,023

Figura 21 – Diagrama Yb/Ca – Tb/La para o ambiente genético da calcita (modificado de Parekh & Möller, 1977), onde foram plotados os resultados das análises de quatro amostras de calcita (amostras 01, 02, 03 e 04) encontradas próximas à ocorrência de alexandrita. Fica evidente o vínculo hidrotermal destes minerais.

CAPÍTULO VII

INCLUSÕES CRISTALINAS NA ALEXANDRITA, NA ESTAUIROLITA E NA MUSCOVITA, ANALISADAS PELA MICROSCOPIA ELETRÔNICA

O termo inclusão cristalina abrange todo o tipo de espécie mineral estranha ao mineral hospedeiro, sendo que as mesmas podem ser classificadas em proto-, sin- ou epigenéticas em relação ao mineral hospedeiro.

As inclusões minerais são um dos fatores preponderantes na classificação gemológica dos minerais onde quase sempre o valor da gema varia inversamente à quantidade de inclusões.

1. INCLUSÕES CRISTALINAS NA ALEXANDRITA

A Tabela 19 resume as inclusões encontradas em crisoberilo e alexandrita de diversas localidades.

Tabela 19 – Inclusões cristalinas em crisoberilo e alexandrita de diversas ocorrências (Martin, 1962; Bank, 1964; Bank & Okrush, 1967; Eppler, 1973; Bank & Gübelin, 1976; Henn, 1985; Henn, 1987).

LOCALIDADE	bt	flo	mu	ort	tal	apt	act	ant	anr	prf	ct	goe	and	alb	olg
CRISOBERILO															
Sri Lanka			X												
Três Barras (MG)			X	X											
Malacacheta (MG)				X							X				
Córrego do Fogo (MG)					X		X	X							
Água Fria (Ba)							X	X						X	
Jaqueta (Ba)													X		X
ALEXANDRITA															
Novello Claims (Zimbábue)		X									X	X			
Lake Manyara (Tanzânia)	X					X				X					
Zâmbia		X									X				
Tokowaja (antiga URSS)		X													
Carnaíba (Bahia)		X													

bt – biotita, flo – flogopita, mu – muscovita, ort – ortoclásio, tal – talco, apt – apatita, act – actinolita, ant – antofilita, prf – pirofilita, ct – clorita, goe – goetita, and – andaluzita, alb – albita, olg – oligoclásio

Foram realizadas análises em duas amostras de alexandrita da ocorrência do Pela Ema por meio de microscopia eletrônica de varredura. Segue-se uma apresentação de cada inclusão estudada.

1.1 Quartzo

O quartzo é sem dúvida o mineral mais freqüente como inclusão na alexandrita, que em alguns casos chega a superar em 50% de. O quartzo apresenta-se normalmente com bordas arredondadas (proto- a singenético), extinção ondulante em alguns casos caracterizando a associação clássica de crisoberilo + quartzo. Pode ser facilmente identificado nas fotomicrografias das Pranchas 9A, 9A', 9B, 9B'.

1.2 Biotita

A biotita ocorre também em grande quantidade marcando os cristais de alexandrita com pequenos pontos negros (Pranchas 3F, 4C, 4H e 5E). O mineral apresenta-se em pequenos agregados, sendo nítidamente protogenético (ver Pranchas 6B e 6C).

1.3 Muscovita

A muscovita apresenta texturas de ser tanto proto- como singenética, principalmente pela mesma recobrir os cristais de alexandrita e também demarcar a geminação da alexandrita (Pranchas 3E, 3G, 4E, 5F e 5G).

1.4 Rutilo

O rutilo pode ser observado também com o microscópio petrológico tendo uma ocorrência freqüente como inclusão cristalina na alexandrita e possuindo um caráter protogenético. Ver Pranchas 3D, 4D e 4G.

1.5 Monazita

Esta é provavelmente a inclusão característica desta ocorrência de alexandrita. Possui nítido caráter protogenético (ver Pranchas 5C, 5D e 6A) sendo que a análise semi-quantitativa indicou alto teor em elementos de terras raras como Nd, Sm, Gd e Th.

(A)

(B)

(C) EDS do ponto 1 com Al, O e traços de Fe (crisoberilo variedade alexandrita).

(D) EDS do ponto 2 com O, Ti, Nb e traços de Si, V e Fe (provavelmente rutilo).

(E) EDS do ponto 3 com O, Al, Si, K e traços de Na, Ti e Fe (muscovita).

(F) EDS do ponto 4 com O, Mg, Al, Si, K, Fe e traços de Ti (biotita).

(G) EDS do ponto 5 com O, Na, Al, Si, K e traços de Fe (muscovita).

Prancha 3 - (A) Amostra de alexandrita do Peia Ema analisada onde se vê uma pequena área retangular (B) escolhida para exames através de EDS semi-quantitativo nos pontos 1 (C), 2 (D), 3 (E), 4 (F) e 5 (G). O Be não é detectável por essa metodologia de análise.

(A)

(B)

(C) EDS do Ponto 1 com O, Mg, Al, Si, K, Fe com traços de Ti (biotita).

(D) EDS do Ponto 2 com O, Al, Si, Ti, Fe com traços de K, Mn e Zn (rutilo).

(E) EDS do Ponto 3 com O, Na, Al, Si, K (Mg?) com traços de Fe (muscovita).

(F) EDS do Ponto 4 com O, Al (crisoberilo).

(G) EDS do Ponto 5 com, O, Ti, Nb, Fe com traços de Si, V, Sn (rutilo).

(H) EDS do Ponto 6 com, O, Mg, Al, Si, K, Fe com traços de Ti (biotita).

Prancha 4 - (A) Amostra de alexandrita do Pela Ema analisada, onde se vê uma pequena área retangular **(B)** escolhida para exames através de EDS semi-quantitativo nos pontos 1 **(C)**, 2 **(D)**, 3 **(E)**, 4 **(F)**, 5 **(G)** e 6 **(H)**.

(A)

(B)

(C) EDS do Ponto 1 com monazita ($\text{Ce}[\text{PO}_4]$) apresentando ainda Nd e Gd.

(D) EDS do Ponto 2 com monazita ($\text{Ce}[\text{PO}_4]$) apresentando ainda Nd e Gd.

(E) EDS do Ponto 3 com O, Mg, Al, Si, K, Fe com traços de Ti (biotita).

(F) EDS do Ponto 4 com O, Na, Al, Si, K, Fe com traços de Ti (muscovita).

(G) EDS do Ponto 5 com O, Mg, Al, Si, K, Fe com traços de Br (muscovita).

(H) EDS do Ponto 6 com O, Al (crisoberilo).

Prancha 5 - (A) amostra de alexandrita do Pela Ema analisada onde se vê uma pequena área retângular (B) escolhida para exames através de EDS semi-quantitativo nos pontos 1 (C), 2 (D), 3 (E), 4 (F), 5 (G) e 6 (H).

Prancha 6 – Detalhes de inclusões minerais de monazita (A) e biotita, (B) e (C), na alexandrita da ocorrência do Pela Ema.

2. INCLUSÕES CRISTALINAS NA ESTAUIROLITA

Face à grande importância que a estauirolita desempenha na associação mineral com a alexandrita, esta foi submetida a um exame semelhante de suas inclusões cristalinas. O espectro da análise semi-quantitativa mostrou tratar-se de Fe-estauirolita (Prancha 7C).

Devido à sua forte cor castanho-avermelhada, induzindo mesmo em lâminas delgadas uma tonalidade amarelada, e pouca transparência, o mineral não permite uma análise de inclusões sem microscópio. As amostras analisadas ao microscópio eletrônico de varredura apresentaram entretanto inclusões cristalinas que vieram a reforçar o caráter singenético destes minerais com a alexandrita.

As amostras de estauirolita não apresentavam inclusões fluidas (ao contrário da alexandrita) e suas inclusões cristalinas são relatadas a seguir.

2.1 Quartzo

Da mesma maneira que na alexandrita, o quartzo desempenha um papel predominante como inclusão cristalina, evidenciando também contornos arredondados (Pranchas 10C e 10C') sugerindo um caráter singenético.

2.2 Biotita

A biotita tem sua presença marcante também na estauirolita como inclusão protogenética. Na Pranchas 7D e 7E, ela ocorre como grandes palhetas disseminadas na massa de estauirolita. Tal qual a biotita, a estauirolita apresenta contaminações por titânio.

2.3 Zircão

Cristal praticamente euédrico de zircão com traços de alumínio e cálcio (Prancha 8A).

2.4 Cianita

O cristal de cianita subédrico, nitidamente protogenético, reforça a associação mineral portadora de alexandrita (Prancha 8B).

(A) – Vista geral da amostra de estaurólita com pontos de análise EDS e áreas A, B e C de detalhamento.

(B) – Área A da Prancha 7A (ao lado) com pontos de análise EDS, sendo que o ponto 4 foi realizado apenas uma análise semi-quantitativa (sem espectro) revelando quartzo.

(C) – EDS de uma pequena área do ponto 1 com Fe-estaurólita com traços de Ti; Au do recobrimento da amostra.

(D) - EDS do ponto 2 com O, Mg, Al, Si, K, Fe e traços de Ti (biotita); Au do recobrimento da amostra.

(E) - EDS do ponto 3 com O, Mg, Al, Si, K, Fe e traços de Ti; mesmo mineral do ponto 2 (biotita); Au do recobrimento da amostra.

Prancha 7 - (A) amostra de estaurólita (Fe) do Pela Ema analisada onde se vê uma pequena área retangular (B) escolhida para exames através de EDS semi-quantitativo nos pontos 1 (C), 2 (D) e 3 (E).

(A) – Detalhe da Prancha 7A (área B) apresentando uma inclusão euédrica de zircão.

(B) - Detalhe da Prancha 7A (área C) apresentando uma inclusão subédrica de cianita.

(C) – EDS do ponto 5 com zircão portando traços de Ca e Al; Au do recobrimento da amostra.

(D) - EDS do ponto 6 com cianita; Au do recobrimento da amostra.

Prancha 8 - (A) detalhe da estauroлита Prancha 7A(B), (B) detalhe da estauroлита (Fe) Prancha 7A(C), onde se realizaram os EDS semi-quantitativo nos pontos 5 (C) e 6 (D).

3. INCLUSÕES CRISTALINAS NA MUSCOVITA

A análise da muscovita por meio de microscopia eletrônica de varredura forneceu informações importantes em relação a origem do cromo necessário à formação de alexandrita.

Na imagem do MEV pode-se reconhecer as bordas da muscovita biotitizadas (Prancha 9A) que reforça a relação de intercrescimento de muscovitas e biotitas, verificadas em lâminas delgadas.

As únicas inclusões verificadas na muscovita foram minerais do grupo de espinélios, formando uma solução sólida entre os membros finais da ganita (ZnAl_2O_4), cromita (FeCr_2O_4) e, possivelmente, herzinita (FeAl_2O_4).

Cabe aqui resaltar a importância destas inclusões de espinélios, contendo os elementos Zn e Cr, por serem provavelmente estes a fonte de cromo para gerar a cor da alexandrita. Outro fator que vem a reforçar esta afirmação, é a presença de Zn, além de Cr na alexandrita, determinado por meio de espectrometria de fluorescência de raios X (Figuras 12, 13 e 14).

(A)

(B)

(C)

(D)

Prancha 9 – Imagem do MEV de uma muscovita (A) da associação mineral portadora de alexandrita com análises qualitativas do ponto 1 (B) com a muscovita, ponto 2 (C) com biotita e ponto 3 (D) a solução sólida entre ganita, cromita e, possivelmente herzinita. O intercrescimento entre muscovita e biotita fica evidente nesta imagem.

CAPÍTULO VIII

ASPECTOS PETROLÓGICOS DA ASSOCIAÇÃO COM ALEXANDRITA

No presente capítulo será feita inicialmente uma descrição petrográfica da zona mineralizada em alexandrita, seguido a análise das principais reações de equilíbrio dos minerais envolvidos na associação quartzo-biotita-muscovita-granada-estaurolita-clorita-cianita-crisoberilo, que resume o nível mineralizado em alexandrita.

1. DESCRIÇÃO PETROGRÁFICA DA ZONA MINERALIZADA

Microscópicamente este xisto possui textura granolepidoblástica predominante, com um leve bandamento de níveis escuros compostos de teor maior em biotita e os mais claros com mais quartzo/feldspato, sendo que o quartzo pode apresentar localmente texturas em mosaico.

Há fortes indícios de que todos os porfiroblasto sejam singenéticos pela íntima associação dos mesmos e por nenhum deles apresentar sinais de rotação.

As amostras do xisto portador de porfiroblastos de crisoberilo foram obtidos através de cuidadosa inspeção das paredes da cava exploratória e apresentam certo grau de alteração.

O crisoberilo da ocorrência do Pela Ema apresenta uma grande riqueza de inclusões cristalinas, além das inclusões fluidas (Capítulo IX), que realçam a intimidade da associação mineral com quartzo, muscovita, biotita, granada, estaurolita e cianita.

A seqüência de processos para formação de porfiroblastos (principalmente da alexandrita) pode ser descrita da seguinte forma: a) dissolução de material para prover a fonte de íons; b) a transferência desta solução de íons para o local da nucleação e crescimento; c) nucleação e d) crescimento (cf. Harker, 1932; Ramberg, 1952 *in*: Bell, 1986). Estes processos são provavelmente influenciados ou controlados pelo desenvolvimento microestrutural da rocha (e vice-versa), como também um número de aspectos correlatos que incluem: a) a criação de locais adequados para a nucleação dos porfiroblastos; b) posicionamento destes locais com respeito às feições microestruturais e, c) preservação ou dissolução dos porfiroblastos durante deformações futuras e/ou metamorfismo (Bell, 1986).

O oligoclásio (An_{25})-quartzo-biotita-muscovita-granada-estaurolita-cianita xisto apresenta um fino nível pegmatítico em sua base, constituído basicamente de quartzo fraturado com extinção ondulante, cristais gigantes de plagioclásio e muscovitas. Este veio pegmatítico é mineralizado em esmeralda e situa-se sobre um metabasito (?) com cerca de 30 cm de espessura, constituído basicamente de tremolita (90-40%), plagioclásio (30%), biotita (15%), quartzo (10%) e titanita (>5%); como acessórios ocorrem apatita, opacos (óxidos).

Segue-se a descrição petrográfica da zona mineralizada:

Feldspatos (5-35%)

O oligoclásio de composição An_{23-25} (Macambira & Villas, 1985) pode apresentar feições de dissolução preenchidas com clorita e/ou material calcítico. As características ópticas do feldspato remanescente são fortemente afetadas pelo hidrotermalismo: geminações desaparecem e a birrefringência diminui. É o plagioclásio mais freqüente em rochas magmáticas ácidas.

Quartzo (10-70%)

O quartzo se apresenta fraturado, com grãos irregulares, muitas vezes com extinção ondulante.

Biotita (20-30%)

Ocorre na forma de cristais alongados, subédricos com pleocroísmo incolor, castanho claro variando para castanho médio à verde; apresenta às vezes uma clivagem forte em uma direção

Apresenta halos pleocróicos produzido por zircões inclusos ou próximos do cristal e intercrescimento de opacos alongados, anédricos (sulfetos). Os cristais inclusos de zircão e opacos são nitidamente protogenéticos. Às vezes altera-se em clorita (retrometamorfismo) e óxidos de ferro.

Muscovita (5-20%)

A muscovita ocorre como cristais subédricos associada com biotita e grafita (Macambira, 1983). Aparece freqüentemente intercrescida com biotita.

Crisoberilo, variedade alexandrita

O crisoberilo apresenta-se como porfiroblastos incolor em lâminas delgadas, sendo que seu maior caráter distintivo é a geminação tríplice realçada sob polarização cruzada no microscópio petrológico (Pranchas 10A e 10A'), além do relevo alto.

Ao microscópio, utilizando aumentos maiores e sob polarização cruzada, percebe-se o caráter de agregado cristalino do crisoberilo somados ao grande número de inclusões cristalinas. Os cristais normalmente apresentam diversos sistemas de fraturas e grande variação nos teores de inclusões cristalinas, sendo raros os casos de ausência destes complicadores do valor gemológico do mineral.

Os porfiroblastos de crisoberilo apresentam-se invariavelmente recobertos por camadas de muscovitas, que também demarcam e se desenvolvem nos limites das geminações.

Granada

A granada ocorre como porfiroblastos geralmente euédricos, por vezes alongados que deformam a estrutura mas não apresentam sinais de rotação.

Os cristais fraturados (2-3 mm) apresentam inclusões de quartzo (às vezes com extinção ondulante), biotita, muscovita, estaurolita, clorita (provavelmente clinocloro), turmalina (Macambira, 1983 – não foi evidenciada neste trabalho), zircão euédrico, opacos. Apresenta às vezes um enorme número de inclusões fluidas aparentemente bifásicas.

Estaurolita

Ocorrem como porfiroblastos marrom-amarelados, subédricos à anédricos, geralmente fraturados, com até 10 mm de comprimento (foram encontrados cristais em amostras de mão com até 5 cm).

Possuem inclusões de quartzo, biotita e zircão euédrico. Os cristais deformam a textura e estrutura do xisto pelo crescimento mas não apresentam feições de rotação.

Cianita

Os porfiroblastos de cianita apresentam-se incolores a levemente amarelados e subédricos a anédricos (Pranchas 11C, 11C' e 12A). Ocorrem um porfiroblastos com

até 10 mm em lâmina delgada, apresentando forte clivagem característica em duas direções (foram encontrados cristais em amostra de mão com até 5 cm). Os porfiroblastos não estão rotacionados mas apenas deformam a estrutura do xisto. A cianita possui muitas inclusões cristalinas de quartzo, opacos, biotita, zircão e monazita.

Clorita (acessório)

Ocorre como inclusão na granada (Pranchas 11A, 11A', 11B e 11B') apresentando cor verde clara com clivagem paralela ao eixo c com caráter biaxial positivo (clinocloro). A ocorrência de clorita pode ser explicada se a mesma for rica em Mg, o que estende a sua estabilidade até o fácies anfibolito baixo (Winkler, 1976).

Zircão (acessório)

Ocorre freqüentemente incluso nos cristais de biotita gerando halos pleocróicos normalmente com bordas arredondadas e anédricos, com inclusões de apatita euédrica. Quando incluso na granada, assim como na estaurolita (Prancha 8A), este ocorre na forma euédrica.

Clinozoisita (acessório)

Ocorre na forma de cristais prismáticos, euédricos

Apatita (acessório)

Ocorre tanto como inclusões como também disseminado no xisto, às vezes como cristais prismáticos

Fluorita (acessório)

Ocorre na forma de cristais euédricos, isotrópicos, incolor com bordas levemente esverdeadas.

Opacos (1-5%)

Em geral como cristais anédricos, alogados, preenchendo fraturas (pirrotita)

2. GEOTERMOBAROMETRIA DA ASSOCIAÇÃO COM ALEXANDRITA

As fotomicrografias das Pranchas 10B, 10B', 10C e 10C' mostram com perfeição a associação crisoberilo-quartzo-muscovita-biotita-estaurolita-granada. A associação do crisoberilo com a cianita pode ser vista nas fotografias da Prancha 12A, em amostra de mão.

Assume-se um limite máximo em 8 kbar para as reações de equilíbrio nos diagramas de fase baseado no estudo de inclusões fluidas na alexandrita (Capítulo IX), onde os resultados das isócoras de P-T nunca ultrapassam este valor para a faixa de temperaturas de 450 a 700°C.

2.1 A associação crisoberilo + quartzo no sistema BASH ($\text{BeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$)

O crisoberilo da ocorrência do Pela Ema ocorre invariavelmente associado ao quartzo (Pranchas 10B, 10B', 10C, 10C'), sendo que este se apresenta tanto como inclusão como também envolvendo os cristais de crisoberilo. Esta íntima associação, aliada à grande quantidade de aluminiossilicatos, encaixa-se perfeitamente no sistema BASH ($\text{BeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$).

A associação crisoberilo + quartzo normalmente indica condições de fácies anfibolito a granulito, a não ser que tenham sido cristalizados sob pressão de água mais baixa que a pressão total ($P_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{total}}$). Em relação a atividade dos componentes maiores Al_2O_3 , SiO_2 e H_2O , a associação crisoberilo + quartzo é a única (dentro das associações do sistema BASH) que pode ser interpretado sem maiores problemas nas condições de H_2O como uma variável independente (Barton, 1986).

Como não há maiores dados sobre as relações de pressão total/pressão da água ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P_t$) para a área em estudo, optou-se por escolher uma faixa de pressão entre uma fração de 0,5 a 1 da P_t ($0,5 \times P_t < P_{\text{H}_2\text{O}} < P_t$), conforme a Figura 22. Esta faixa foi adotada visando aproximar-se das condições reais de equilíbrio para o sistema, particularmente, pelo fato das soluções mineralizantes conterem altos teores de sais como NaCl, com cerca de 20% em peso (Capítulo IX), o que diminui a reatividade da

água nas soluções. Sendo assim, mesmo se P_{H_2O} fosse igual a P_t , a atividade reduzida da solução aquosas invalida as reações de equilíbrio desta igualdade.

O diagrama da Figura 22 inclui ainda os limites de estabilidade dos isomorfos de Al_2SiO_5 (Powell & Holland, 1990), que no caso da associação em estudo se limitam à ocorrência de cianita, não ocorrendo em momento algum silimanita e/ou andaluzita.

As reações de equilíbrio para esta associação são:

berilo + aluminiossilicato = crisoberilo + quartzo $(P_{H_2O} > 0,5xP_t)$

berilo + aluminiossilicato = crisoberilo + quartzo $(P_{H_2O} < P_t)$

cianita = andaluzita

cianita = silimanita

Figura 22 – Diagrama P-T do sistema BASH para a reação $ber + 2Als = 2cb + 8qz$ dentro do campo da cianita e com $0,5xP_t < P_{H_2O} < P_t$. Assume-se um limite máximo em 8 kbar para as reações de equilíbrio nos diagramas de fase baseado no estudo de inclusões fluidas na alexandrita. Als = aluminiossilicato. Adaptado de Barton, 1986.

Heinrich & Buchi (1969 *in* Burt, 1978) demonstraram que o berilo torna-se instável na presença de aluminiossilicatos onde a associação estável é crisoberilo-quartzo, o que explica a ocorrência de crisoberilo em pegmatitos com alumínio.

(A)

(A')

(B)

(B')

(C)

(C')

Prancha 10 – Fotomicrografias de lâminas delgadas onde: **(A)** corte de um cristal geminado de alexandrita perpendicular ao se eixo *c*, fraturado e com inclusões minerais; **(B)** associação crisoberilo (cb), quartzo (qz), granada (gr), biotita (bt), muscovita (mu) e estaurolita (est); **(C)** associação crisoberilo (cb), quartzo (qz), granada (gr), biotita (bt), muscovita (mu) e estaurolita (est). **(A')**, **(B')** e **(C')** com polarizadores cruzados.

Os dados experimentais de Franz & Morteani (1981) demonstram que seria praticamente impossível a formação de crisoberilo e quartzo durante a cristalização primária de pegmatitos graníticos. A formação desta associação ao invés da associação berilo e outra fase portadora de alumínio (feldspato potássico por exemplo) requer uma pressão pós-pegmatítica ou temperatura de cristalização metamórfica mais elevada, o que corrobora a rara ocorrência do crisoberilo.

Os trabalhos de síntese do crisoberilo realizados por Franz & Morteani (1981), sumarizados na Tabela 20, simulam condições muito próximas das encontradas para a mineralização da alexandrita na ocorrência do Pela Ema.

Tabela 20 – Resultados dos experimentos de síntese de crisoberilo realizados por Franz & Morteani (1981). Os parâmetros das celas unitárias (a, b, c, V) são dados em Å.

Nr.	P(kbar)	T(°C)	t(dias)	materiais de partida	a	b	c	V
10	4	500	14	BeO + SiO ₂	5.471±0.006	9.425±0.007	4.430±0.006	228.42
15	4	600	30	óxidos	5.469±0.002	9.409±0.003	4.424±0.001	227.65
30	4	500	30	óxidos	5.480±0.006	9.419±0.010	4.425±0.003	228.38

Stanek (1978 *in*: Franz & Morteani, 1981) subdividiu os pegmatitos na antiga União Soviética em pegmatitos portadores de berilo e de crisoberilo + quartzo. Os pegmatitos portadores da associação crisoberilo + quartzo apresentam deformação tectônica que somados aos experimentos de Franz & Morteani (1981) levaram à conclusão que a associação crisoberilo + quartzo resulta da dissolução do berilo. A formação do berilo se dá em um primeiro estágio promovido por fusões magmáticas e em um segundo estágio, caracterizado por aquecimento e tectonismo, o berilo reage com minerais ricos em alumínio (por exemplo mica e feldspato) formando crisoberilo e quartzo mais álcalis em solução. Em estágios tardios, durante o processo de resfriamento, o crisoberilo reage na presença de K⁺ e quartzo dando lugar ao berilo e mica branca (Franz & Morteani, 1981). Heinrich & Buch (1969 *in*: Franz & Morteani, 1981) descrevem uma cobertura de muscovita ao redor do crisoberilo e que também caracteriza a alexandrita do Pela Ema. Pode-se propor a seguinte seqüência de reações e eventos para estes pegmatitos:

- a) fusão = berilo + feldspato + quartzo
- b) berilo + feldspato = crisoberilo + quartzo + K⁺
- c) crisoberilo + quartzo + K⁺ = berilo + muscovita

2.2. A associação quartzo + muscovita + clorita (KFASH + KMASH)

A granada associada à mineralização de crisoberilo apresenta diversas inclusões reliquias de quartzo, muscovita e clorita que permite a aplicação desta associação em diagrama com a projeção de KFASH e KMASH (Powell & Holland, 1990 - Figura 23). Esta projeção de diagramas envolve combinações de estauroлита, cloritóide, clorita, biotita, cordierita, granada, andaluzita, silimanita e cianita com muscovita + quartzo + H₂O em excesso.

Figura 23 – Diagrama com a projeção de KFASH e KMASH apresentando os limites de estabilidade para a clorita dentro do campo da cianita. Assume-se um limite máximo em 8 kbar para as reações de equilíbrio nos diagramas de fase baseado no estudo de inclusões fluidas na alexandrita. Adaptado de Powell & Holland, 1990.

As reações envolvidas que limitam o campo P-T para a associação em estudo são:

clorita (Fe) = granada + biotita

clorita (Mg) = biotita + cianita

cianita = andaluzita

cianita = silimanita

A clorita analisadas ao microscópio petrológico se revelaram como sendo clinocloro (clorita magnesiana), o que a posiciona na parte mais à direita do campo de estabilidade da clorita no diagrama da Figura 23.

Conforme a discussão anterior sobre as condições de P_{H_2O} (subcapítulo 2.1), será assumido todo o campo de estabilidade da clorita visando maior segurança nas condições de P-T da associação.

2.3 A associação estaurolita + quartzo + almandina + cianita

A outra associação mineral extremamente importante que ocorre na zona mineralizada da alexandrita pode ser vista na fotografia das Pranchas 10A, 10A', 11C, 11C' e 12, e é traduzida pela reação de equilíbrio:

Para condições de P_{H_2O} , conforme a discussão no subcapítulo 2.1 ($0,5xP_t < P_{H_2O} < P_t$) tem-se as reações limitantes dos equilíbrios conforme:

O campo resultante no diagrama P-T pode ser visto na Figura 24.

(A)

(A')

(B)

(B')

(C)

(C')

Prancha 11 - Fotomicrografias de lâminas delgadas onde: **(A)** granada com inclusões de quartzo (qz), biotita (bt), muscovita (mu) e clorita (cl); **(B)** granada com inclusões de quartzo (qz), biotita, muscovita (mu) e clorita (cl); **(C)** associação cianita (ci), estauroлита (est), granada (gr), biotita (bt) e quartzo (qz). **(A')**, **(B')** e **(C')** com polarizadores cruzados.

(A)

(B)

Prancha 12 - (A) Associação alexandrita-cianita-muscovita de uma amostra fotografada com direções e aumentos diferentes; **(B)** fotografias de amostras de estaurolita onde a primeira mostra a associação alexandrita-estaurolita-muscovita-quartzo e a segunda o hábito prismático achatado do mineral; não foram encontrados cristais com a típica macla em cruz.

Figura 24 – Diagrama com a projeção da reação de equilíbrio clorita + muscovita = estauroлита + biotita + H₂O com $0,5xP_t < P_{H_2O} < P_t$, dentro do campo da cianita. Assume-se um limite máximo em 8 kbar para as reações de equilíbrio nos diagramas de fase baseado no estudo de inclusões fluidas na alexandrita. Adaptado de Hoschek, 1969.

2.4 Delimitação do campo P-T para alexandrita

Através da intersecção dos campo P-T para as reações de equilíbrio anteriormente mencionadas, chega-se ao diagrama da Figura 25.

Figura 25 – Diagrama com a projeção da intersecção das reações de equilíbrio envolvidas na zona de ocorrência da alexandrita do Pela Ema. Assume-se um limite máximo em 8 kbar para as reações de equilíbrio nos diagramas de fase baseado no estudo de inclusões fluidas na alexandrita.

As reações de equilíbrio da intersecção dos campos são:

berilo + aluminiosilicato = crisoberilo + quartzo

($P_{H_2O} > 0,5P_t$)

clorita + muscovita = estaurolita + biotita + quartzo + H_2O ($P_{H_2O} < P_t$)

clorita (Fe) = granada + biotita

cianita = andaluzita

Nota-se que o campo de formação da associação mineral contendo crisoberilo, seja ele formado por processos metassomáticos em sistemas semi-abertos ou por processos puramente metamórficos (sistemas fechados), é nítidamente delimitado, apesar do fato que os subsistemas possuem campos de estabilidade maiores.

Segundo a Figura 25, as condições prováveis situam-se entre 527 e 578°C e entre 4,4 até 8kbar.

Assim, nota-se condições de pressão e temperatura considerados em geral bem acima do domínio do metamorfismo de contato ($P_{máx}$ em torno de 2 kbar), reforçando suposições de eventos termobarométricos de maior profundidade crustal.

CAPÍTULO IX

INCLUSÕES FLUIDAS

Dada a importância da interação rocha-fluido no processo geológico, o estudo das soluções pode fornecer informações para uma interpretação mais precisa das condições dominantes durante a cristalização ou recristalização dos minerais envolvidos. Uma das maneiras de se estudar tais fluidos é através da análise microtermométrica de inclusões fluidas (IF), que são as pequenas porções de fluidos originais da cristalização do mineral ou de eventos posteriores que afetaram o mesmo. Existe assim a possibilidade de determinar as faixas de temperatura e pressão de cristalização do mineral, bem como as salinidades, densidades, composição dos fluidos mineralizantes e até o histórico evolutivo dessas soluções.

1. CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS INCLUSÕES FLUIDAS

As IF vêm sendo estudadas há muito tempo, mas apenas a partir da década de 70, com o desenvolvimento de um equipamento comercial para o seu estudo, conseguiu-se superar as dificuldades oriundas dos equipamentos mais antigos, os quais eram desenvolvidos pelos próprios pesquisadores. A "Société Chaixmeca" (Poty *et al.*, 1976) iniciou a comercialização e produção deste equipamento à partir de 1974, sendo que uma versão mais moderna e aperfeiçoada vem sendo utilizada no Laboratório de Inclusões Fluidas do IG-USP.

As IF podem ser caracterizadas quanto às morfologias, dimensões, quantidade, número de fases, composição, e distribuição espacial que, em alguns casos pode levar à identificação de sua origem e ao estabelecimento de uma cronologia relativa (Roedder, 1972; Fuzikawa, 1985; Shepherd *et al.*, 1985 *in*: Gandini, 1994).

A morfologia das inclusões é extremamente variável, passando por formas irregulares ovais ou achatadas, até cristais negativos alongados, canais ou tubos, com contornos losangulares, hexagonais, etc. (Roedder, 1984). As dimensões variam normalmente entre 1 até 20 μm , chegando raramente a 1 mm; inclusões centimétricas já foram observadas em cristais de pegmatitos e veios.

Existem estudos que mostram as relações entre os eventos metamórficos a que o mineral hospedeiro foi submetido e o tamanho das IF associadas. Fuzikawa (1985) propõe que em minerais metamorfizados as IF raramente excedem 10 micrômetros e que, em minerais não submetidos à esforços podem ser observadas inclusões de até 50 micrômetros. Roedder (1972) ainda relaciona a dimensão das IF com a sua frequência, mostrando que, o número de IF cresce exponencialmente com a redução do seu tamanho.

As IF podem ser classificadas com base em seu número de fases à temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$) em quatro tipos: a) monofásicas, constituídas apenas por uma fase, líquida ou gasosa; b) bifásicas, que podem ser constituídas por líquido + gás (l+g), líquido + sólido (l+s), dois líquidos imiscíveis (l_1+l_2) ou sólido + gás (s+g), como no caso de inclusões vítreas; c) trifásicas, sendo as mais comuns constituídas por dois líquidos imiscíveis + gás (l_1+l_2+g) ou por líquido + gás + sólido (l+g+s); d) polifásicas ou multifásicas exibindo quatro ou mais fases (Roedder, 1984; Fuzikawa, 1985 *in*: Gandini, 1994).

As substâncias gasosas das IF ocorrem basicamente na forma de $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vapor})}$, CO_2 , CO, CH_4 , N_2 , SO_2 , H_2S e H_2 onde as fases líquidas apresentam predominância de H_2O ou salmouras, sendo ainda bastante comum o $\text{CO}_{2(\text{líquido})}$. Os minerais de saturação (*daughter minerals*) mais comuns são cloretos de sódio, potássio, cálcio, magnésio, ferro, entre outros. Os três últimos ocorrem na forma de diferentes hidratos, em função da temperatura e da composição salina da fase aquosa. Sulfatos e carbonatos não são raros e ainda, óxidos e silicatos, na forma de minerais como hematita, magnetita, micas, feldspatos e quartzo são freqüentemente observados (Fuzikawa, *op. cit.*).

Quanto às relações temporais com o mineral hospedeiro, as IF podem ser separadas em: a) primárias, tendo sido aprisionadas durante a cristalização ou recristalização do mineral hospedeiro; b) secundárias, estando ligadas a algum tipo de evento posterior à formação do mineral, tendo sido aprisionadas, por exemplo, através de processos de cristalização de fraturas de várias gerações; c) pseudosecundárias, as quais foram englobadas durante processo de cicatrização de fraturas desenvolvidas ainda durante a cristalização do mineral.

Existe um grande problema na classificação cronológica das inclusões fluidas que, basicamente, permite a distinção dos fluidos aprisionados durante a formação do

mineral hospedeiro, dos outros fluidos introduzidos e/ou aprisionados pela cicatrização de fraturas posteriores (Wilkins, 1990). A distinção precisa entre as inclusões fluidas primárias e as secundárias muitas vezes não é possível; porém a ordenação cronológica relativa das inclusões permite fornecer a seqüência de eventos que interferiram nas condições físico-químicas dos fluidos pré-existentes além de caracterizar a evolução das suas condições de P e T durante a história do mineral, através de possíveis ciclos de metamorfismo progressivo e retrogressivo (Tan & Kwak, 1979; Hollister *et al.*, 1979).

Numa escala de veio, a base da cronologia consiste no decréscimo aparente da complexidade da assembléia de inclusões com o tempo (Bodnar & Beane, 1980; Preece & Beane, 1982), donde abre-se a possibilidade das inclusões secundárias se formarem pela cicatrização das fraturas desenvolvidas em quaisquer dos minerais preexistentes no veio e em qualquer época (Wilkins, 1990). Outra interpretação derivada deste conceito (Weisbrod & Poty, 1975) baseia-se no princípio de que o fluido presente em qualquer momento, num regime hidrotermal em evolução, pode ser aprisionado em qualquer mineral depositado anteriormente, porém nunca em minerais formados durante o desenvolvimento subsequente da rocha (Wilkins, 1990).

Kerrick (1976) e Wilkins & Barkas (1978) estudaram feições de IF no quartzo onde as mais importantes são as associadas às deformações dúcteis, de recuperação e de recristalização. Durante a deformação dúctil, as inclusões pré-existentes são redistribuídas durante o processo de recuperação e eliminadas pela recristalização. As inclusões primárias, cronologicamente mais precoces e freqüentemente denominadas de "isoladas" ou "solitárias", devem ser remanescentes, tendo escapado dos processos que acompanham o desenvolvimento das bordas de subgrãos e das migrações para as bordas dos grãos (Wilkins, 1990).

No caso de fraturas cicatrizadas com inclusões fluidas, após a nucleação, uma fratura tende a propagar-se para uma borda do grão, onde ocorre o preenchimento da fenda com fluido intergranular, seguida da cicatrização aprisionando inclusões fluidas (Wilkins, 1990). A cicatrização de fraturas capilares e o aprisionamento simultâneo do fluido coexistente nas inclusões secundárias ocorre instantaneamente em termos geológicos, havendo disponibilidade do fluido na rocha (Shelton & Orville, 1980). Isso leva a crer na razoável certeza de que a idade relativa das fraturas é também a idade relativa dos fluidos aprisionadas nelas (Wilkins, 1990).

Para que o estudo microtermométrico tenha validade, é necessário que os fluidos das IF sejam representativos das soluções originais e que, uma vez aprisionados, suas características físico-químicas permaneçam constantes durante o resfriamento natural e os processos de variação de temperaturas utilizados para as análises (Weisbrod *et al.*, 1976).

Para o estudo de IF pressupõe-se que o fluido original à época da formação do mineral hospedeiro pode ser homogêneo ou heterogêneo. No caso de um fluido homogêneo, observam-se, à temperatura ambiente, inclusões com composição e relação volumétrica, entre as fases, semelhantes, caso as mesmas não tenham sido afetadas por algum evento posterior. Sendo o fluido original heterogêneo, à temperatura ambiente serão observadas IF cogenéticas com grande variedade de relações volumétricas entre as fases (Roedder, 1984).

2. INCLUSÕES FLUIDAS DO CRISOBERILO VARIEDADE ALEXANDRITA DA OCORRÊNCIA DO PELA EMA

A alexandrita da ocorrência do Pela Ema apresenta um número relativamente alto de IF para este tipo de mineral, se comparado a outras ocorrências, sendo que elas ocorrem em pequenos grupos ou quase isoladas em partes dos cristais; cerca de 50% das lâminas bipolidas confeccionadas não apresentaram número suficiente de IF ou feições apropriadas para a realização de estudos microtermo-métricos. Estas inclusões apresentam principalmente formas achatadas com contornos irregulares, em cortes perpendiculares ao eixo *c*, ou formatos alongados paralelamente ao eixo *c*.

A grande maioria das IF encontradas apresentaram feições indicativas de origem primária e/ou pseudosecundária, sendo que o restante (aproximadamente 30%) não ofereciam condição de estudo por problemas de visualização ou por apresentarem possíveis fenômenos de escape de fluidos (*leakage*) e/ou estrangulamento (*necking down*). As IF selecionadas para o estudo microtermométrico variavam de 10 a 60 μm , podendo chegar até 100 μm (Pranchas 13A e 13B).

(A)

(B)

Prancha 13 - (A) Inclusão fluida típica na alexandrita, com contorno irregular mostrando seu caráter trifásico; **(B)** Inclusão fluida aberta na alexandrita pelo processo de polimento; notar as cristalizações de minerais nas paredes da inclusão.

Todas as inclusões selecionadas para o estudo microtermométrico mostraram-se trifásicas à temperatura ambiente ($\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2(l)} + \text{CO}_{2(g)}$). Não foram caracterizados cristais de saturação em IF selecionadas para microtermometria, embora porém alguns cristais cúbicos tenham sido observados em inclusões com feições de escape. Estes cristais não são corroídos pelo processo de resfriamento, podendo tratar-se silvita.

Através da determinação do ponto do eutético das soluções aquosas, foi possível sugerir que sua composição pertence ao sistema $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} \pm \text{CaCl}$ e outros.

Inclusões fluidas aquosas contendo CO_2 e sais são muito comuns em uma ampla variedade de ambientes geológicos. Como a solubilidade do CO_2 na água cresce sob elevadas temperaturas e pressões (Takenouchi & Kennedy, 1965), o CO_2 é geralmente o componente maior de inclusões fluidas formadas em rochas metamórficas de médio a alto grau, em “stocks” intrusivos e em depósitos hidrotermais mineralizados (Roedder, 1984).

A salinidade em inclusões fluidas aquosas livres de CO_2 é determinada pela comparação com dados experimentais da fusão do gelo no sistema $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$. Quando ocorre a presença de CO_2 , deve ser levado em conta o rebaixamento do ponto de fusão do gelo para estimativas de salinidade global (Hedenquist & Henley, 1985). Ultrapassados os 1,5 mol% de CO_2 forma-se clatrato – um componente cristalino no qual o CO_2 é aprisionado dentro de uma “gaiola” em uma rede cristalina expandida de gelo – em adição ao gelo durante o resfriamento (Roedder, 1963). A fórmula ideal do clatrato é $\text{CO}_2 \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$ que é não-estequiométrica, assim como outros membros do grupo de hidratos gasosos ao qual pertence (Sloan, 1990).

Collins (1979) propôs a utilização da temperatura de dissociação do próprio clatrato para deduzir a salinidade global (Figura 28) utilizando dados de Chen (1972), e demonstrou que uma inclusão fluida contendo $\text{CO}_{2(l)} + \text{CO}_{2(v)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ apresentando uma dissolução do clatrato a $+4,4^\circ\text{C}$, por exemplo, indica uma salinidade de 10% em peso de NaCl no líquido aquoso.

O trabalho de Diamond (1990) no sistema $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ demonstra que o KCl é menos eficiente que o NaCl no rebaixamento da temperatura de dissociação do clatrato, sendo que este efeito aumenta com o acúmulo da porcentagem em peso destes sais. Ou seja, em concentrações de aproximadamente 3 mol% (equivalente a 11,5 % em peso de KCl e 9,2 % em peso de NaCl) não existe diferença de efeito entre os sais. A partir de, por exemplo, 5,3 mol% de KCl (18,7 % em

peso), a temperatura de dissociação do clatrato abaixa em 9°C, enquanto que este mesmo rebaixamento é atingido com 4,9 mol% de NaCl (14,4 % em peso).

Foram realizadas medições microtermométricas em cerca de 130 IF em cristais de alexandrita da ocorrência do Pela Ema com determinação das temperaturas de fusão e homogeneização das fases presentes. O comportamento mais freqüentemente observado nestas IF pode ser visto na Prancha 14.

Foram realizados ainda alguns resfriamentos até -180°C na tentativa de se verificar alguma outra substância volátil além da água e do dióxido de carbono. Não tendo sido observado fenômenos referentes a outras substâncias, as demais medidas foram realizadas com resfriamentos até -130°C; à partir desta temperatura a observação de fenômenos de homogeneização e fusão das fases envolvidas prosseguiram até um máximo de +35°C, sendo que alguns grupos de IF especialmente escolhidos foram aquecidos até 550°C (limite superior da platina utilizada) para obtenção de temperaturas de homogeneização total.

2.1 Temperatura de fusão do CO₂ (T_{fCO₂})

As medições da temperatura de fusão de CO₂ apresentam valores bastante constantes nas cinco amostras analisadas (Figura 23) fornecendo uma faixa de variação de -57,0 a -56,6°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) o que permite inferir a grande pureza desse componente nas inclusões.

Figura 25 - Histograma de freqüências de medidas das temperaturas de fusão de CO₂ (T_{fCO₂}) de inclusões fluidas presentes nas amostras de alexandrita 01, 02, 03, 04 e 05, totalizando 122 medidas e caracterizando uma faixa de variação de -57,0 a -56,6°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$).

(A) A inclusão fluida à temperatura de -100°C apresentando as fases de $\text{CO}_{2(\text{S})}$ + $\text{CO}_{2(\text{G})}$ + clatrato + gelo + sais hidratados (notam-se 2 pequenos cristais de $\text{CO}_{2(\text{S})}$ pouco abaixo da bolha deformada).

(B) Quando a temperatura atinge $-56,7^{\circ}\text{C}$ ocorre a fusão do CO_2 (T_{CO_2}) fazendo com que a bolha retome sua forma arredondada; esta temperatura de fusão indica alta pureza do CO_2 na inclusão.

(D) Pode-se notar claramente o início da fusão do gelo a -35°C pela formação de gotas.

(D) Terminado o processo de fusão do gelo (aprox. -12°C) resta o clatrato que mantém a deformação da bolha de $\text{CO}_{2(\text{L})}$; a fotomicrografia registra a temperatura de -9°C .

(E) Ocorre a fusão do clatrato a $-4,2^{\circ}\text{C}$ e a bolha de $\text{CO}_{2(\text{L})}$ retoma sua forma original e não se encontram mais sinais de sólidos na inclusão fluida.

(F) A inclusão fluida à temperatura ambiente (20°C) mostra seu caráter trifásico: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{L})}$ + $\text{CO}_{2(\text{L})}$ + $\text{CO}_{2(\text{G})}$.

(G) – A homogeneização do CO_2 ocorre próximo dos 30°C , temperatura na qual foram realizadas as avaliações de $V_{\text{CO}_2}/V_{\text{tot}}$ com aproximadamente 0,30 de $\text{CO}_{2(\text{L})}$; a inclusão fluida apresentada aqui possui uma forma delgada com acunhamento para a borda inferior, sendo de difícil avaliação volumétrica.

Prancha 14 - IF na alexandrita do Pela Ema durante o processo gradual de aquecimento mostrando cada etapa de medição, (A) à (G), no processo de análise microtermométrica.

2.2 Temperatura do eutético (T_{eut})

As medições da temperatura do eutético (T_{eut}) apresentaram bastante dificuldade, devido à falta de reconhecimento visual preciso do fenômeno que marca o início da fusão da solução aquosa congelada. Foram obtidas 122 medições nas cinco amostras de alexandrita analisadas resultando numa faixa de maiores freqüências de temperatura entre $-56,0$ e $-53,0^{\circ}\text{C}$ ($\pm 1,0^{\circ}\text{C}$) conforme o histograma da Figura 24.

Baseado na Tabela 21 para valores menores que -50°C podemos assumir um sistema de $\text{H}_2\text{O}+\text{NaCl}$ mais um sal que pode ser CaCl_2 .

Tabela 21 – Dados de alguns sistemas de sais e água, considerados de maior relevância para as inclusões fluidas analisadas. Modificado de Shephard *et al.*, 1985.

Sistema salino	Temperatura do eutético ($^{\circ}\text{C}$)	Fases sólidas
$\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$	-55 (Borisenko (1977))	gelo+ $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}+\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$	-52 (Crawford, 1981a)	gelo+ $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}+\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2-\text{CaCl}_2$	$-52,2$ (Borisenko (1977))	gelo+ $\text{MgCl}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}+\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}-\text{CaCl}_2$	$-50,5$ (Borisenko (1977))	gelo+ $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$	$-49,5$ (Borisenko (1977))	gelo+ $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Figura 26 - Histograma de frequências de medidas das temperaturas do eutético (T_{eut}) de inclusões fluidas presentes nas amostras de alexandrita 01, 02, 03, 04 e 05, totalizando 115 medidas e caracterizando uma faixa de variação de -56 a -53°C ($\pm 1,0^{\circ}\text{C}$).

2.3 Temperatura de fusão do gelo ($T_{f_{H_2O}}$)

O fenômeno que marca o termino da fusão do gelo nas amostras de alexandrita do Pela Ema foi muitas vezes de difícil reconhecimento, freqüentemente perturbado pela formação dos cristais de clatrato. O histograma resultante das medições globais de fusão do gelo nas cinco amostras permitiu obter uma faixa principal de -13 a 10°C ($\pm 1,0^{\circ}\text{C}$) (Figura 25). No presente caso os valores de fusão do gelo não é um meio seguro para se obter a salinidade da solução pelo fato de ocorrerem cristais de clatrato.

Figura 27 - Histograma de frequências de medidas das temperaturas de fusão do gelo ($T_{f_{H_2O}}$) de inclusões fluidas presentes nas amostras de alexandrita 01, 02, 03, 04 e 05, totalizando 113 medidas e caracterizando uma faixa principal de -13 a -10°C ($\pm 1,0^{\circ}\text{C}$).

2.4 Temperatura de fusão do clatrato ($T_{f_{clat}}$)

A temperatura de fusão do clatrato em sistemas $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ constitui um dado fundamental nas análises microtermométricas para a estimativa do conteúdo de NaCl. Collins (1979) foi o primeiro que relacionou a fusão do clatrato ($\text{CO}_2.5,75\text{H}_2\text{O}$) com a quantidade de NaCl na inclusão fluida utilizando dados de Chen (1972a) e Bozzo *et al.* (1973, 1975). Bozzo *et al.* (1973, 1975) forneceu uma equação para o cálculo de NaCl à partir das temperaturas de fusão do clatrato, mas que só tinha validade para temperaturas de 0 a 10°C . Esta equação foi incorporada a programas comumente utilizados na interpretação de dados de microtermometria como HALWAT e CHNACL (Nicholls & Crawford, 1985) e FLINCOR (Brown, 1989), o que leva a erros na apresentação de resultados na faixa de 0 a -10°C , principalmente quando a

temperatura de fusão do clatrato se aproxima de -10°C . Darling (1991) apresenta uma equação alternativa que corrige os resultados para a faixa mais baixa de temperatura (ver Figura 26). As equações são apresentadas abaixo:

$$W = + 0,05286 (10 - T) (T + 29,361) \quad \text{Bozzo et al. (1973, 1975)}$$

$$W = + 0,00098241 (10 - T) (T^2 + 45,385 T + 1588,75) \quad \text{Darling (1991)}$$

Figura 28 – Gráfico mostrando a equação de Bozzo *et al.* (1973, 1975) utilizada nos programas como HALWAT e CHNACL (Nicholls & Crawford, 1985) e FLINCOR (Brown, 1989) e a curva de correção proposta por Darling (1991) que valida dados de temperaturas de fusão do clatrato no sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ entre 0 e -10°C .

Para evitar-se uma correção direta no programa FLINCOR (utilizado na análise microtermométrica neste trabalho) poderia se utilizar o recurso do cálculo da porcentagem em peso de NaCl pela equação proposta por Darling (1991) ao invés da equação de Bozzo *et al.* (1973, 1975), inserindo o resultado, convertido para fração molar, no programa FLINCOR, em substituição ao fornecimento da temperatura de fusão do clatrato. Não houve necessidade de se adotar tal procedimento nesta análise pelo fato do desvio da curva para temperaturas de fusão do clatrato entre -3 e -6°C ser praticamente desprezível.

As medições nas cinco amostras de alexandrita permitiu a construção de um histograma conforme a Figura 27 onde se obteve uma faixa de temperaturas para a fusão do clatrato entre -6 a -3°C ($\pm 1,0^{\circ}\text{C}$).

A Figura 28 mostra a determinação do intervalo da salinidade a partir dos dados da fusão do clatrato. A dispersão dos dados pode indicar fortes movimentos dos fluidos durante a fase da mineralização ou dificuldades no reconhecimento preciso das mudanças de fases durante as medições efetuadas.

Figura 29 - Histograma de frequência de medidas das temperaturas de fusão do clatrato ($T_{f,clat}$) de inclusões fluidas presentes nas amostras de alexandrita 01, 02, 03, 04 e 05, totalizando 114 medidas e caracterizando uma faixa de -6 a -3°C ($\pm 1,0^{\circ}\text{C}$).

Figura 30 - Diagrama da decomposição do hidrato de CO_2 pelo NaCl na presença de CO_2 líquido e CO_2 gás. Aplicando-se os limites de temperaturas para a fusão do clatrato na alexandrita do Pela Ema, obtém-se entre 18,5 e 21,5 % em massa de NaCl. Para efeito de comparação está representado o rebaixamento da temperatura de fusão do gelo pelo NaCl. Adaptado de Collins, 1979.

2.5 Temperatura de homogeneização do CO₂ (Th_{CO2})

As temperaturas obtidas para homogeneização do CO₂ apresentaram as maiores faixas de variações mas, em todos os casos, a homogeneização ocorreu para o estado líquido. Para evitar-se qualquer erro ou perda de informação foram utilizadas nos cálculos de isócoras e densidades todas as temperaturas limitantes das faixas obtidas. A Figura 29 apresenta o histograma de frequência para as cinco amostras analisadas com um total de 84 medidas onde se determinou as seguintes faixas de temperaturas: 20,75 a 21,75°C; 22,25 a 23,25°C; 27,75 a 30,25°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$).

Figura 31 - Histograma de frequência de medidas das temperaturas de homogeneização do CO₂ (Th_{CO2}), todas para o líquido, de inclusões fluidas presentes nas amostras de alexandrita 01, 02, 03, 04 e 05, totalizando 114 medidas e caracterizando as seguintes faixas: 20,75 a 21,75°C; 22,25 a 23,25°C; 27,75 a 30,25°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$).

2.6 Temperatura de homogeneização total (Th_{tot})

Apesar do número restrito de medições da homogeneização total das IF na alexandrita do Pela Ema, pôde-se definir uma faixa do valor mínimo para Th_{tot}, conforme o histograma da Figura 30, de 295 a 355°C ($\pm 10,0^\circ\text{C}$). Foram realizadas 33 medições, sendo que muitas outras foram perdidas em função da crepitação anterior à homogeneização total.

Figura 32 - Histograma de frequências de medidas das temperaturas de homogeneização total (Th_{tot}), todas para o líquido, de inclusões fluidas presentes nas amostras de alexandrita 01, 02, 03, 04 e 05, totalizando 33 medidas e caracterizando a seguinte faixa: 295 a 355°C ($\pm 10^\circ\text{C}$).

2.7 Determinação dos parâmetros físico-químicos dos fluidos

Através da utilização dos programas de computação FLINCOR (Brown, 1989) e MACFLINCOR (Brown & Hagemann, 1995) que oferecem planilhas de cálculo para as equações de estado do sistema $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{CO}_2$, entre outros, foram obtidos dados de composições químicas (em frações molares dos componentes presentes), salinidades (em equivalentes da porcentagem em peso de NaCl), densidades de CO_2 (d_{CO_2}) e densidades totais das inclusões (d_{tot}). Todos os resultados globais das medidas submetidas a esses programas, são apresentados na Tabela 22.

Para maior segurança dos resultados foram utilizados todas as temperaturas de homogeneização do CO_2 que limitam os diversos intervalos no histograma da Figura 29 e, ainda os limites para temperaturas de fusão do clatrato determinados no histograma da Figura 27.

As densidades totais para a alexandrita situam-se entre 0,965 a 1,025 g/cm^3 (FLINCOR) e 0,965 a 1,031 g/cm^3 (MACFLINCOR). As salinidades em equivalentes da porcentagem em peso do NaCl situam-se entre 18,1 a 19,7 % em peso de NaCl (FLINCOR) e 18,3 a 20,2 % em peso de NaCl (MACFLINCOR). Pode-se ver que, mesmo considerando todas as variações possíveis de Th_{CO_2} e $T_{f_{\text{clat}}}$, além dos dois programas de computação, chega-se a uma faixa de valores que devem estar muito próximos da realidade. A relação volumétrica ($V_{\text{CO}_2}/V_{\text{tot}}$) nas amostras de alexandrita analisadas mantiveram uma constância por volta de 0,30.

(A)

(B)

Figura 33 – Diagrama das isócoras de alexandrita do Pela Ema com fusão do clatrato em -3°C (A) e -6°C (B), onde a faixa compreende as temperaturas da homogeneização do CO_2 medidas. Foi utilizada a equação de Brown & Lamb (1989) através do programa FLINCOR para PC/DOS.

(B)

(B)

Figura 34 – Diagrama das isócoras de alexandrita do Pela Ema com fusão do clatrato em -3°C (A) e -6°C (B), onde a faixa compreende as temperaturas da homogeneização do CO_2 medidas. Foi utilizada a equação de Brown & Lamb (1989) através do programa MACFLINCOR para MACINTOSH.

(A)

(B)

Figura 35 – Diagrama das isócoras da alexandrita do Pela Ema com fusão do clatrato em -3°C (A) e -6°C (B), onde a faixa compreende as temperaturas da homogeneização do CO_2 medidas. Foi utilizada a equação de Bowers & Helgeson (1983) através do programa FLINCOR para PC/DOS.

(A)

(B)

Figura 36 – Diagrama das isócoras da alexandrita do Pela Ema com fusão do clatrato em -3°C (A) e -6°C (B), onde a faixa compreende as temperaturas da homogeneização do CO_2 medidas. Foi utilizada a equação de Bowers & Helgeson (1983) através do programa MACFLINCOR para MACINTOSH.

Tabela 22 – Resultados globais dos parâmetros físico-químicos da alexandrita do Pela Ema, gerado pelos programas FLINCOR (Brown, 1989) e MACFLINCOR (Brown & Hagemann, 1995), sobre as composições químicas (em frações molares dos componentes presentes), salinidades (em equivalentes da porcentagem em peso de NaCl), densidades de CO₂ (d_{CO2}) e densidades totais das inclusões (d_{tot}). Volumes e densidades em cm³ e g/cm³, respectivamente.

FLINCOR PARA IBM-PS (WINDOWS 3.1)												
	Temperaturas de homogeneização do CO ₂ da alexandrita do Pela Ema											
	20,8°C	21,8°C	22,3°C	23,3°C	27,3°C	30,3°C	20,8°C	21,8°C	22,3°C	23,3°C	27,3°C	30,3°C
	Temperatura de fusão do clatrato: -3°C						Temperatura de fusão do clatrato: -6°C					
COMPOSIÇÃO TOTAL DA INCLUSÃO												
XH ₂ O	0,825	0,826	0,827	0,829	0,837	0,849	0,819	0,820	0,821	0,823	0,831	0,843
XCO ₂	0,119	0,117	0,117	0,115	0,106	0,093	0,119	0,118	0,117	0,115	0,106	0,093
XNaCl	0,056	0,056	0,056	0,057	0,057	0,058	0,062	0,062	0,062	0,062	0,063	0,064
VOLUME MOLAR TOTAL	22,756	22,796	22,817	22,862	23,091	23,419	22,785	22,825	22,847	22,892	23,121	23,450
DENSIDADE TOTAL	1,020	1,017	1,015	1,011	0,992	0,965	1,029	1,025	1,023	1,020	1,001	0,974
COMPOSIÇÃO DA FASE AQUOSA												
FRAÇÃO MOLAR DE NaCl	0,064	0,064	0,064	0,064	0,064	0,064	0,071	0,071	0,071	0,071	0,071	0,071
NaCl MOLAR	3,785	3,785	3,785	3,785	3,785	3,785	4,213	4,213	4,213	4,213	4,213	4,213
% EM PESO DE NaCl	18,115	18,115	18,115	18,115	18,115	18,115	19,758	19,758	19,758	19,758	19,758	19,758
DENSIDADE DA FASE AQUOSA	1,129	1,129	1,129	1,129	1,129	1,129	1,141	1,141	1,141	1,141	1,141	1,141
VOLUME MOLAR DE CO ₂	57,430	58,300	58,770	59,770	65,420	75,390	57,430	58,300	58,770	59,770	65,420	75,390
DENSIDADE DO CO ₂	0,766	0,755	0,749	0,736	0,673	0,584	0,766	0,755	0,749	0,736	0,673	0,584
MACFLINCOR PARA MACINTOSH												
	Temperaturas de homogeneização do CO ₂ da alexandrita do Pela Ema											
	20,8°C	21,8°C	22,3°C	23,3°C	27,3°C	30,3°C	20,8°C	21,8°C	22,3°C	23,3°C	27,3°C	30,3°C
	Temperatura de fusão do clatrato: -3°C						Temperatura de fusão do clatrato: -6°C					
COMPOSIÇÃO TOTAL DA INCLUSÃO												
XH ₂ O	0,823	0,825	0,826	0,827	0,836	0,848	0,816	0,818	0,818	0,820	0,828	0,840
XCO ₂	0,120	0,118	0,117	0,116	0,107	0,094	0,120	0,118	0,118	0,116	0,107	0,094
XNaCl	0,057	0,057	0,057	0,057	0,058	0,059	0,064	0,064	0,064	0,064	0,065	0,066
VOLUME MOLAR TOTAL	22,951	22,992	23,014	23,060	23,294	23,634	23,008	23,049	23,071	23,117	23,352	23,494
DENSIDADE TOTAL	1,021	1,017	1,016	1,012	0,993	0,965	1,031	1,027	1,026	1,022	1,003	0,975
COMPOSIÇÃO DA FASE AQUOSA												
FRAÇÃO MOLAR DE NaCl	0,065	0,065	0,065	0,065	0,065	0,065	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072
NaCl MOLAR	3,835	3,835	3,835	3,835	3,835	3,835	4,339	4,339	4,339	4,339	4,339	4,339
% EM PESO DE NaCl	18,310	18,310	18,310	18,310	18,310	18,310	20,227	20,227	20,227	20,227	20,227	20,227
DENSIDADE DA FASE AQUOSA	1,130	1,130	1,130	1,130	1,130	1,130	1,144	1,144	1,144	1,144	1,144	1,144
VOLUME MOLAR DE CO ₂	57,484	58,358	58,827	59,839	65,529	75,752	57,484	58,358	58,827	59,839	65,529	75,752
DENSIDADE DO CO ₂	0,766	0,754	0,748	0,735	0,672	0,581	0,766	0,754	0,748	0,735	0,672	0,581

3. ESTUDO PRELIMINAR SOBRE AS INCLUSÕES FLUIDAS NA ESMERALDA DO PELA EMA

A esmeralda da ocorrência do Pela Ema apresenta interessantes feições de dissolução e/ou recristalização parcial em suas bordas, que, em muitos casos chegam até o núcleo em muitos casos (Pranchas 15A e 15B). Da amostra apresentada na Prancha 15A e 15B foram confeccionadas 5 seções do mineral, polido em ambas as faces, para exames microtermométricos. Durante o mapeamento de detalhe destas lâminas foi constatado um número elevado de IF, que ocorrem dispersas por todo o cristal; apesar do grande número de IF presentes, percebeu-se que a maioria havia sofrido processos de alteração posteriores como, possíveis fenômenos de escape de fluidos (*leakage*) e/ou estrangulamento (*necking down*), inviabilizando eventuais dados de microtermometria derivados das mesmas (Pranchas 15C, 15D e 15E). Procedeu-se então à retirada de apenas pequena parte do núcleo preservado desta amostra que, apesar de ter fornecido um pequeno número de análises, em virtude da criteriosa seleção de IF adequadas para medições, permitiu obter considerações preliminares sobre as características físico-químicas da esmeralda da ocorrência do Pela Ema.

As IF escolhidas para medições apresentam formas bem regulares, muito ao contrário das inclusões mais próximas das bordas recristalizadas, ocorrendo como tubos e/ou cristais negativos biterminados, sendo os tubos em geral paralelos ao eixo c (Prancha 16A). Estas IF apresentam feições indicativas de serem de origem primária e/ou pseudosecundária, apesar de apresentarem maiores variações nas relações volumétricas (V_{CO_2}/V_{tot}) em relação à alexandrita, sendo em geral próximo a 0,90. As IF escolhidas apresentam tamanhos de 20 a 40 μm , existindo um grande número de inclusões na faixa de 10 μm .

Todas as inclusões selecionadas para o estudo microtermométrico mostraram-se trifásicas à temperatura ambiente ($H_2O_{(l)} + CO_{2(l)} + CO_{2(g)}$), não tendo sido caracterizados cristais de saturação em IF selecionadas para microtermometria.

Através da determinação do ponto do eutético das soluções aquosas, pode-se sugerir uma composição no sistema basicamente com $H_2O + NaCl \pm CaCl_2$. Foram realizadas medições microtermométricas em cerca de 20 IF na esmeralda da ocorrência do Pela Ema com determinação das temperaturas de fusão e homogeneização das fases presentes.

(A)

(B)

(C)

(D)

(E)

Prancha 15 - (A) Esmeralda em corte paralelo e (B) perpendicular ao eixo *c*, utilizada para confeccionar as seções polidas para análises de IF, mostrando o zonamento do núcleo preservado para a borda recristalizada; a região recristalizada na borda da esmeralda é imprópria para medições microtermométricas, como por exemplo, os grupos de IF na fotomicrografia (C) com detalhe em (D). Outra região da amostra (E) com destaque para as feições de *necking down* e/ou "cicatrização" nos círculos a e b.

3.1 Temperatura de fusão do CO₂ (T_{fCO2})

As temperaturas de fusão de CO₂ se portaram de maneira relativamente constante na amostra analisada (Figura 37) fornecendo valores situados numa faixa de -56,9 a -56,7°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$), demonstrando pureza inferior do CO₂ em relação à alexandrita, podendo haver pequenas quantidades de outros voláteis associados.

Figura 37 - Histograma de frequência de medidas das temperaturas de fusão de CO₂ (T_{fCO2}) de inclusões fluidas presentes na amostra de esmeralda, totalizando 17 medidas e caracterizando uma faixa de -56,9 a -56,7°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$).

3.2 Temperatura do eutético (T_{eut})

As temperaturas do eutético (T_{eut}) apresentaram bastante dificuldade, devido à falta de reconhecimento visual preciso do fenômeno que marca o início da fusão da solução aquosa congelada. Foram obtidas 5 medições na esmeralda analisada resultando numa faixa de -50,5 a -48,5°C e uma medida em 53,5°C ($\pm 1,0^\circ\text{C}$), conforme o histograma da Figura 38.

Baseado na Tabela 21 podemos assumir um sistema de H₂O + NaCl mais um sal, possivelmente CaCl₂ e/ou KCl.

Figura 38 - Histograma de frequência de medidas das temperaturas do eutético (T_{eut}) de inclusões fluidas presentes na amostra de esmeralda, totalizando 5 medidas e caracterizando uma faixa de $-50,5$ a $-48,5^{\circ}\text{C}$ e uma medida em $53,5^{\circ}\text{C}$ ($\pm 1,0^{\circ}\text{C}$).

3.3 Temperatura de fusão do gelo ($T_{f_{H_2O}}$)

Os valores obtidos para o término da fusão do gelo na esmeralda do Pela Ema apresentaram uma melhor precisão pelo fato da ausência de clatratos. O histograma resultante das medições globais de fusão do gelo na amostra permitiu obter uma faixa de $-3,5$ a $-0,5^{\circ}\text{C}$ ($\pm 1,0^{\circ}\text{C}$) conforme a Figura 39. Neste caso os valores de fusão do gelo são um meio relativamente seguro para se obter-se a salinidade da solução.

Figura 39 - Histograma de frequências de medidas das temperaturas de fusão do gelo ($T_{f_{H_2O}}$) de inclusões fluidas presentes na amostra de esmeralda, totalizando 9 medidas e caracterizando uma faixa de $-3,5$ a $-0,5^{\circ}\text{C}$ ($\pm 1,0^{\circ}\text{C}$).

3.4 Temperatura de homogeneização do CO₂ (Th_{CO2})

As temperaturas obtidas para homogeneização do CO₂ apresentaram as maiores faixas de variações, assim como na alexandrita, mas todas homogeneizaram para o líquido. Através do relacionamento das temperaturas de homogeneização com as relações volumétricas, classificou-se os grupos de temperaturas de homogeneização do CO₂ (Figura 40) da seguinte maneira: um pico de temperatura em 14,0°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) com $V_{\text{CO}_2}/V_{\text{tot}}=0,85$, um pico de temperatura em 19,0°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) com $V_{\text{CO}_2}/V_{\text{tot}}=0,55$, sendo que a faixa de 22,5 a 23,0°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) desprezada por não apresentar um pico de frequência (apenas duas medidas).

Figura 40 - Histograma de frequência de medidas das temperaturas de homogeneização do CO₂ (Th_{CO2}), todas para o líquido, de inclusões fluidas presentes na amostra de esmeralda, totalizando 22 medidas e caracterizando as seguintes faixas: 14,0 a 16,5°C; 18,5 a 21,0°C; 22,5 a 23,0°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$).

Na tentativa de se medir as temperaturas de homogeneização total das IF chegou-se ao limite máximo de temperatura para a platina em uso (600°C), ficando assim apenas o indício de que esta homogeneização se dá acima da temperatura de segurança (550°C) máxima do equipamento.

3.5 Determinação dos parâmetros físico-químicos dos fluidos na esmeralda do Pela Ema

Parte do grupo de IF analisadas na esmeralda do Pela Ema podem ser vistas na Prancha 16A. A Prancha 16B apresenta uma IF aberta pelo processo de polimento das faces da seção mineral e examinada por microscopia eletrônica de varredura onde se pode ver claramente deposições minerais nas paredes da IF. Foram tentadas várias análises qualitativas dos minerais presentes nesta inclusão com os respectivos espectros apresentados nas Pranchas 16C, 16D e 16E. Os resultados dos espectros sugerem presença de CaCl, mica e possivelmente grafita.

Nestas inclusões não se pôde verificar a formação de clatratos, possivelmente em função da fase líquida se apresentar extremamente delgada.

Aplicando-se os limites de temperatura para fusão do gelo no diagrama da Figura 41, obtém-se faixa de salinidade máxima (5,7% em peso de NaCl) e mínima (0,8% em peso de NaCl). Com estes limites pode-se estabelecer a faixa de molalidades desta solução através da equação:

$$\text{molalidade NaCl} = \frac{1000}{(1000 - (\% \text{ em peso NaCl}))} \times \frac{(\% \text{ em peso NaCl})}{\text{peso molar NaCl}}$$

Os dois limites da molalidade para a faixa de salinidades da solução foram então processadas pelo programa FLINCOR (o programa MACFLINCOR não possui este recurso), que dentro dos limites da faixa de homogeneização do CO₂ obtidos durante as medições, forneceu os resultados apresentados na Tabela 23. As densidades do CO₂ e totais calculadas para o grupo de IF com Th_{CO2} = 14,0°C (±0,2°C) com V_{CO2}/V_{tot}=0,85 resultaram em 0,83 g/cm³ e 0,86 g/cm³, respectivamente, enquanto que para o grupo de IF com Th_{CO2} = 19,0°C (±0,2°C) com V_{CO2}/V_{tot}=0,55 resultaram em 0,78 g/cm³ e 0,89 g/cm³, respectivamente.

(A)

(B)

(C) EDS do ponto 1 na IF (B) da esmeralda com O, Na, Mg, Si, Ca e traços de K (análise qualitativa).

(D) EDS do ponto 2 na IF (B) da esmeralda com C, O, Na, Al, Si, Cl e K (análise qualitativa).

(E) EDS do ponto 3 na IF (B) da esmeralda com C, Si (análise qualitativa).

Prancha 16 – A fotomicrografia (A) apresenta o grupo de IF com morfologias regulares e situadas no núcleo da esmeralda, selecionado para as análises microtermométricas; em (B) pode ser vista uma imagem do MEV de uma inclusão aberta pelo polimento da amostra, onde se realizaram 3 análises qualitativas (C), (D) e (E).

Figura 41 – Diagrama da decomposição do hidrato de CO_2 pelo NaCl na presença de CO_2 líquido e CO_2 gás (Chen, 1972; Bozzo *et al.*, 1975). Aplicando-se os limites de temperaturas para a fusão do gelo na esmeralda do Pela Ema, obtém-se entre 0,8 e 5,7 % em massa de NaCl. Utilizou-se a curva do rebaixamento da temperatura de fusão do gelo pelo NaCl (Roedder, 1962) pelo fato de não ocorrer a formação de clatratos.

Foram utilizadas as equações de estados de Brown & Lamb (1989) e Bowers & Helgeson (1983) resultando nas isócoras da Figura 42. A análise preliminar das inclusões fluidas na esmeralda do Pela Ema não permite conclusões seguras a respeito das condições de pressão e temperatura, sendo que assumindo uma temperatura próxima de 650°C ($T_{\text{tot}} > 550^\circ\text{C}$) o diagrama de isócoras (Figura 42) forneceu 4,0 – 5,5 kbar (utilizando equações de Brown & Lamb, 1989 e Bowers & Helgeson, 1983).

Tabela 23 – Resultados globais dos parâmetros físico-químicos da esmeralda do Pela Ema, gerado pelo programa FLINCOR (Brown, 1989), sobre as composições químicas (em frações molares dos componentes presentes), salinidades (em equivalentes da porcentagem em peso de NaCl), densidades de CO₂ (d_{CO2}) e densidades totais das inclusões (d_{tot}). Volumes e densidades em cm³ e g/cm³.

FLINCOR PARA IBM-PS (WINDOWS 3.1)		
	Temperaturas de homogeneização do CO ₂ da esmeralda do Pela Ema	
	Th _{H2O} = 14°C / V _{CO2} /V _{tot} = 0,85	Th _{H2O} = 19°C / V _{CO2} /V _{tot} = 0,55
COMPOSIÇÃO TOTAL DA INCLUSÃO		
XH ₂ O	0,3368	0,7098
XCO ₂	0,6600	0,2835
XNaCl	0,0032	0,0068
VOLUME MOLAR TOTAL	41,138	28,899
DENSIDADE TOTAL	0,8579	0,8871
COMPOSIÇÃO DA FASE AQUOSA		
FRAÇÃO MOLAR DE NaCl	0,0094	0,0094
NaCl MOLAR	0,5290	0,5290
% EM PESO DE NaCl	2,9989	18,115
DENSIDADE DA FASE AQUOSA	1,01206	1,01206
VOLUME MOLAR DE CO ₂	52,98	56,07
DENSIDADE DO CO ₂	0,8305	0,7847

Devem ser feitos estudos mais abrangentes para se estabelecer as condições corretas da formação de esmeralda no Pela Ema.

A comparação entre os dois programas (FLINCOR e MACFLINCOR) utilizados na alexandrita mostrou uma diferença muito pequena nos resultados, o que torna estes programas indiferentes para a aplicação neste sistema e faixa de medições microtermométricas. No caso da análise das medições nas IF da esmeralda, o programa MACFLINCOR se mostrou deficiente em relação ao programa FLINCOR, por não incorporar a possibilidade da entrada de dados em molalidade.

(A)

(B)

Figura 42 – Diagrama das isócoras da esmeralda do Pela Ema com uma faixa de isócoras entre o grupo de inclusões com temperatura de homogeneização do $CO_2 = 19^{\circ}C$ (líquido) e $V_{CO_2}/V_{tot} = 0,55$ e, o grupo de inclusões com temperatura de homogeneização do $CO_2 = 14^{\circ}C$ (líquido) e $V_{CO_2}/V_{tot} = 0,85$. Em (A) foi utilizada a equação de estado de Brown & Lamb (1989) e em (B), Bowers & Helgeson (1983), através do programa FLINCOR para PC/DOS.

CAPÍTULO X

ASPECTOS GENÉTICOS DA ALEXANDRITA DO PELA EMA

Este capítulo apresenta descrições de ocorrências no mundo e a proposta de um modelo genético para a alexandrita do Pela Ema.

A mineralização de alexandrita possui um caráter nítidamente metamórfico, intimamente associado com porfiroblastos granada, estaurolita e cianita, tendo como rocha hospedeira um biotita-muscovita-quartzo xisto feldspático.

1. OCORRÊNCIAS MUNDIAIS E NO BRASIL

Os maiores fornecedores de crisoberilo e alexandrita atualmente (Proctor, 1988) são Brasil e Sri Lanka, sendo que o primeiro apresenta produções mais promissoras (ver tabela 24 abaixo e figura 43).

O Brasil foi sempre reconhecido como a maior fonte de crisoberilo tendo realizado as primeiras exportações em 1805, provenientes provavelmente de Araçuaí e Minas Novas; Henry Seybert utilizou o material proveniente destas localidades para caracterizar o mineral em 1824. O crisoberilo foi chamado por muito tempo (até hoje em alguns casos) de crisólita assim como o elemento berílio era conhecido como glucíneo (Seybert, 1824).

As lavras mais importantes no Brasil são a de Malacacheta (crisoberilo) e Hematita (alexandrita), sendo ambas de caráter aluvionar - tem-se tentado várias pesquisas no sentido de encontrar os corpos pegmatíticos hospedeiros destas mineralizações.

2. GEOLOGIA E GEOQUÍMICA DAS JAZIDAS

Para a formação do crisoberilo é necessário um grande enriquecimento em berílio (a crosta contém, em média, cerca de 2 ppm de Be) que provém de estágios finais hidrotermais de magmatismo ácido. Minerais de berílio (crisoberilo inclusive) cristalizam-se geralmente em massas pegmatíticas (com 15 a 250 ppm de Be) nos campos pneumatolíticos à hidrotermais (Beus, 1956).

MUNDIAL	
TOKOWAYA MONTES URAIS	Localizam-se em uma grande zona granítica com muitos pegmatitos, sendo que as rochas formadoras de alexandrita pertencem a uma zona de xistos que se encaixam entre o granito e rochas básicas-ultrabásicas; a formação da alexandrita restringe-se à região de contato entre biotita-xisto e pegmatitos (Fersmann, 1929).
NOVELLO CLAIMS, SIMBABWE	Semelhante a Tokowaya, mas a alexandrita é encontrada em flogopita-xisto que se situa entre contatos pegmatíticos e serpentínicos (Martin, 1962).
LAKE MANYARA, TANSÂNIA	Estas ocorrem entre pegmatitos e actinolita-xistos (Bank, 1976).
PATTARA, SRI LANKA	A mineralização da alexandrita ocorre em corpos pegmatíticos encaixados em biotita-gnaisses, paralelos ao eixo do sinclíneo; mineralizações associadas: pirita, columbita-tantalita, muscovita e flogopita (Zoysa, 1987).
FRANQUEIRA, ESPANHA	A alexandrita aparece como mineral acessório ao lado de berilo (esmeralda), fenacita, turmalina, granada, apatita e zircão em uma rocha flogopítica, próximo à pegmatitos (Marcos-Pascual & Moreiras, 1997).
POONA, AUSTRÁLIA	A rocha encaixante é um flogopita-xisto de granulação média em uma zona de "blackwall", resultado de uma reação metassomática entre quartzo-muscovita-greisen ou quartzo-topázio-greisen com ultrabásitos, sob condições de metamorfismo regional de baixo grau (Grundmann & Morteani, 1995).
BRASIL	
FERROS, BRASIL	As faixas xistosas portadoras de alexandrita compõe-se basicamente de quartzo, biotita e feldspato, ocorrendo ainda zircão e monazita, sempre próximo a corpos gnáissicos; a alexandrita se encontra próxima a zonas de falha e flancos de dobras recumbentes (Karfunkel & Wegner, 1993).
CARNAÍBA, BRASIL	Ocorrem na zona de contato dos pegmatitos com biotita-flogopita xistos (Sauer, 1982).
PELA EMA, BRASIL	A rocha matriz é um quartzo-biotita-muscovita xisto feldspático, acompanhado de porfiroblastos como granada, cianita e estauroilita.

TABELA_24 - Ocorrências mundiais e no Brasil de alexandrita primária.

Figura 43 – Ocorrências de alexandrita no mundo até 1996.

O crisoberilo se forma na maioria das vezes em pegmatitos, desde que o teor de Al_2O_3 seja maior que a soma de Na_2O e K_2O (Goldschmidt & Peters, 1932) e, para que isso ocorra, deve haver enriquecimento em alumínio pela assimilação de rochas pelíticas na massa residual pegmatítica. A formação de crisoberilo pelo processo de desilificação em “skarns” e dolomito-mármore é mais rara, mas está comprovada na literatura.

No caso da alexandrita são necessárias condições ainda mais específicas pela presença simultânea dos elementos de berílio, proveniente de rochas ácidas, e de cromo, proveniente de rochas básicas ou ultrabásicas (até 0,2% de Cr, sendo que a alexandrita do Pela Ema apresenta cerca de 480 ppm ou 0,048%), exigindo assim que esse mineral forme-se em regiões onde possam ocorrer reações entre as soluções portadoras de Be e rochas vizinhas básicas a ultrabásicas.

Sua formação geralmente ocorre em zonas de xistos localizados próximos aos corpos graníticos (fornecedor do berílio), pegmatitos (servindo como canais de transporte metassomático) e rochas básicas/ultrabásicas (fornecedor do cromo).

Cerný (1968) descreve mais de 40 tipos de associações minerais berilíferas com formações à partir da alteração de berilos. Mörtensson (1960) e Tennyson (1960) descrevem a remobilização de berilo primário de pegmatíticos, seguindo-se a formação de minerais secundários de Be, por meio de fluidos hidrotermais, nos pegmatitos de Kolsva na Suécia e Tittling na Bavária. Fluidos magmáticos hidrotermais tardios desempenham importante papel no transporte de Be^{2+} de origem primária (Jans & Burnham, 1969).

Franz & Morteani (1984) discutem um exemplo semelhante de dissolução de berilo de pegmatito pela reação com fusões ácidas, seguidas de precipitações subseqüentes de crisoberilo, ainda em ambientes pegmatíticos. A remobilização de Be em regimes magmáticos tardios, hidrotermais e metamórficos aparenta ser um fenômeno relativamente comum (Markl & Schumacher, 1997).

Beus (1975) ressalta a formação de complexos como um meio eficiente para reduzir a atividade de elementos químicos em solução. Ele realizou suas experiências com o auxílio de autoclaves para sintetizar berilo a partir de complexos fluorídricos de berílio em soluções de altas temperaturas, contendo sílica e alumínio em quantidades suficientes para satisfazer as relações estequiométricas da fórmula do berilo. Em virtude da formação de um complexo estável de flúor-alumínio na solução, a atividade

do alumínio foi intensamente reduzida, resultando na formação de silicatos de berílio (bertrandita e fenacita). Berilo só pôde ser sintetizado em condições onde ocorresse decomposição de complexos de flúor-alumínio (Beus, 1975).

O precipitante do berílio dos gases e soluções em rochas ácidas e aluminosas é o alumínio, o qual é liberado das rochas e reage com os componentes das soluções mineralizantes durante o processo de greisenização.

Com a queda de temperatura e acidez, ocorre a precipitação de bases e a substituição de componentes nas rochas adjacentes em função da basicidade crescente. Mesmo em veios de quartzo e rochas silicificadas inicia-se a precipitação durante o estágio de lixiviação ácida de minerais aluminosos (andalusita, coríndon, muscovita, feldspatos), vários minerais-minério, seguidos então pelo carbonato de ferro, magnésio, cálcio, etc. Durante os estágios "alcalinos primários" de alta temperatura, os minerais-minério são representados por óxidos, os quais durante a fase ácida são substituídos por sulfetos. Durante as temperaturas mais baixas, no estágio hidrotermal, sulfetos de ferro são novamente substituídos por óxidos (hematita) e por carbonatos de ferro (Korzhinskii, 1956).

2.1 O papel do corpo granítico nas mineralizações

A microclinização primária nos granitos ocorre em escala regional e indica a importância deste processo em eventos com participação de soluções pós-magmáticas relacionadas aos granitos. A ocorrência das primeiras soluções pós-magmáticas de alta temperatura que reagem com o granito é caracterizada pela microclinização precoce, que se traduz na forma de uma remobilização metassomática do plagioclásio pelo feldspato potássico, geralmente a microclina. Durante a microclinização, o berílio se incorpora-se nas soluções, sendo extraído da rocha matriz (Beus *et al.*, 1963).

O primeiro estágio de concentração de berílio em granitóides é observado em muscovita-granitos, onde o concentrador do berílio é a muscovita, a qual está sempre relacionada a uma origem metassomática. Em áreas albitizadas de muscovita-granitos ocorrem às vezes cristais microscópicos de berilo substituindo plagioclásio ou feldspato potássico. Concentrações máximas de berílio, como produtos de estágios de metassomatismo pós-magmático de alta temperatura, são característicos de granitos

que sofreram uma generalizada albitização precoce. Como principais características deste processo tem-se (Beus *et al.*, 1963):

- a) A albitização resulta de um incremento relativo na atividade do sódio em soluções pós-magmáticas, se comparada ao potássio, e se desenvolve sob condições de intensa atividade dos componentes ácidos nas soluções, especialmente fluoretos;
- b) Na interface entre as soluções albitizantes e o feldspato potássico, as soluções se enriquecem em potássio, aumentando sua alcalinidade;
- c) A alcalinidade aumenta também quando as soluções reagem com plagioclásio e neste caso ocorrem pequenos cristais de fluorita, indicando que fluoretos estão presentes nas soluções albitizantes;
- d) Diminutos cristais de berilo ocorrem nas rochas albitizadas, freqüentemente nas bordas ou próximo de grãos reliquiais de microclina ou plagioclásio substituído pela albita.

A presença de fluorita e micas portadoras de fluoretos em granitóides indica forte atividade de fluoretos nas soluções albitizantes. A presença de outros componentes nas soluções em estágios precoces da mineralização pós-magmática (íons de cloreto, carbonatos e bicarbonato) é comprovada pelas inclusões fluidas nos minerais associados (ver capítulo IX). Desta maneira, as soluções pós-magmáticas de alta temperatura separadas da fusão granítica no processo de cristalização contêm três componentes principais: bases fortes (K, Na e outras), elementos formadores de complexos (Si, Al, etc.) e ânions (F, Cl, etc.), que são os típicos ligantes de elementos complexos. Em soluções com tais composições o berílio ocorre com maior probabilidade em complexos ácidos nos quais os complexos fluorídricos sejam mais estáveis (Beus *et al.*, 1963).

A presença de mineralizações em complexos ígneos nem sempre se relaciona com a presença de altas taxas dos elementos de mineralização nas rochas vizinhas. Isto pode ser ilustrado pela distribuição da maioria dos elementos sulfetados em rochas ígneas, as quais são consideradas a fonte de depósitos sulfetados hidrotermais assim como o padrão de distribuição de berílio em granitos portadores de pegmatitos. Beus (1960) percebeu que granitos relacionados a grandes depósitos pegmatíticos de berílio normalmente não contém mais berílio que o esperado, baseado no teor da média global deste elemento no granito. Isto pode ser explicado pelo amplo fenômeno da

fenômeno da microclinização do plagioclásio em granitos nos quais ocorrem pegmatitos portadores de berílio geneticamente relacionados. Este processo, no qual o plagioclásio, que é o principal transportador de berílio em biotita granitos, é substituído por feldspato potássico, resulta na remoção do berílio promovendo o empobrecimento deste elemento no granito. Assim a presença ou ausência de concentrações do elemento correspondente nas rochas vizinhas de mineralizações é sempre determinado pelo processo específico da formação mineral nestas rochas (Beus, 1975).

Praticamente todos os minerais de berílio característicos de pegmatitos graníticos são encontrados em rochas hidrotermais-pneumatolíticas relacionadas aos magmas graníticos, e alguns destes minerais são mais comuns em depósitos hidrotermais-pneumatolíticos do que em pegmatitos propriamente ditos, como por exemplo euclásio, bertrandita e outros. Muitos depósitos do tipo hidrotermal-pneumatolítico são caracterizados pela associação do berílio com flúor (uma associação íntima de minerais de berílio com topázio e fluorita), o que indica o importante papel que os fluoretos de berílio desempenham na remoção dos componentes de berílio do magma. Estes depósitos são determinados na maioria dos casos pelo caráter das rochas adjacentes submetidas à ação pneumatolítica (Beus, 1956).

Um estudo da formação de granitóides indica que os processos magmáticos e pós-magmáticos de alta temperatura são neutros ou fracamente alcalinos, enquanto que as temperaturas baixas levam a um incremento na acidez das soluções pós-magmáticas (estágio de lixiviação ácida). A acidez máxima é atingida em temperaturas intermediárias, sendo que quando estas baixam, as soluções se tornam fracamente alcalinas novamente. Após a cristalização do granitóide, uma acidez crescente das soluções pós-magmáticas promove as reações de troca nas quais bases fortes são trocadas por bases mais fracas. Reações de substituição de feldspato potássico por feldspato cálcio-sódico e sódico (formação de mirmequita nos granitóides, enriquecimento de plagioclásio nos muscovita-granitos e albitização) são feições características (Korzhinskii, 1956).

2.2 O papel da greisenização nas mineralizações

No caso da greisenização, os minerais de berílio são substituídos pelo quartzo, sendo extraído destas rochas silicificadas, diminuindo seu conteúdo em relação a granitos albitizados portando berílio, por um fator de 10 ou mais. Este segundo ciclo de migração ativa do berílio ocorre quando soluções pós-magmáticas atingem uma acidez máxima. Assim, os estágios primários da greisenização contribuem para uma remoção de berílio durante o processo de alteração metassomática dos granitos, devendo ocorrer ainda um grande incremento na concentração do berílio em solução quando este processo de greisenização reage com granitos albitizados contendo a primeira geração de berilo (Beus *et al.*, 1963).

As soluções greisenizantes enriquecidas em berílio são altamente dependentes da primeira geração de berilo disseminados em meio aos granitos albitizados. A separação do berílio para a fase sólida é causada pela neutralização das soluções greisenizantes ácidas, aliado a um aumento na alcalinidade, resultados de reações com as rochas circundantes. As soluções se tornam enriquecidas em bases fortes enquanto que uma parte dos fluoretos, que é o ânion ácido mais forte, se liga à minerais portadores de flúor (topázio, fluorita, micas), e parte migra para zonas superiores ("onda de acidez de Korzhinskii"), acima das soluções básicas. Desta maneira, o aumento na alcalinidade promove a cristalização de grandes massas de minerais de berílio destas soluções (Beus *et al.*, 1963).

2.3 Mineralizações nas encaixantes

Os depósitos de berilo em xistos (metamórficos e hidrotermais) associam-se a rocha com micas escuras. Os xistos e demais rochas hospedeiras, são o produto da interação química entre rochas graníticas de um lado e mais básicas do outro. O material necessário para a formação do berilo deve ser proveniente de pegmatitos graníticos, sendo que os minerais de berílio são mobilizados para rochas básicas adjacentes (exometamorfismo). Muito do berilo exometamórfico lembra os cristais originários encontrados nos pegmatitos mas, devido ao fato dos xistos serem formados às custas de rochas básicas vizinhas que por vezes portam cromo, pequenas

quantidades deste elemento são incorporados na estrutura cristalina do berilo promovendo uma forte cor esverdeada (Sinkankas, 1981).

No caso de intensa greisenização primária (silicificação de alta temperatura), os minerais de berílio cristalizam-se além dos limites dos maciços graníticos nas rochas encaixantes, formando veios de alta temperatura ou depósitos metassomáticos. Dependendo da composição das rochas encaixantes (Beus, 1960) e da variação da atividade do alumínio com a acidez das soluções, formam-se diferentes minerais de berílio como: berilo, bertrandita, fenacita ou crisoberilo. No caso do particular do crisoberilo, se ocorrer infiltração metassomática de carbonatos ou rochas ultramáficas, a mobilidade da sílica e do alumínio nas soluções assumem importante papel no processo mineralizante (Beus *et al.*, 1963).

3. MINERALIZAÇÕES CORRELATAS DE MINERAIS DE BERÍLIO

O depósito dos Montes Urais além de possuir mineralizações de esmeralda no xisto, apresenta ainda a alexandrita. Devido à provável origem metamórfica de ambos os minerais, as fraturas internas e abundância de inclusões inviabilizam grande parte do material lavrado para fins gemológicos (Sinkankas, 1981).

O complexo granítico de Triberg em Scharzwald na Alemanha apresenta ocorrências de berilos em pegmatitos, considerados primários na seqüência de eventos mineralizantes, sendo que os mesmos foram retrabalhados por fluidos hidrotermais greisenizantes, remobilizando parte do Be que se precipita nas proximidades sob a forma de berilo secundário (Markl & Schumacher, 1997). Neste caso, o berilo substitui feldspato potássico, às vezes com intercrescimento de grãos de quartzo magmáticamente arredondados.

As associações características em Triberg são (Markl & Schumacher, 1997):

- a) associação de greisens compostos de muscovita e quartzo $\pm$ cassiterita $\pm$ fluorita $\pm$ topázio;
- b) berilo primário ocorrendo em lentes pegmatíticas com feldspato, quartzo e albita;
- c) berilo secundário com albita, quartzo, muscovita e com menos freqüência fluorita e cassiterita;

- d) lentes pegmatíticas que interagiram com fluidos do greisen apresentando destruição parcial a total do berilo e formação de muscovita e quartzo, com ou sem caulinita, fluorita, bertrandita, fenacita ou cassiterita.

3.1 Modelo de mineralização (Triberg)

A mineralização iniciou-se em Triberg com uma fase primária de formação de pegmatitos portadores de berilo que, provavelmente, alcançaram temperaturas de 600-650°C, que se enquadra na temperatura aproximada para fusões em sistemas graníticos portadores de F ou B (Burnham & Nekvasil, 1986). Veios cortando pegmatitos indicam que a formação dos greisens foi o evento mineralizante posterior. Estes fluidos, em condições de temperaturas e condições químicas (composições globais) variáveis, corroeram os cristais primários em locais onde fraturas intersectaram lentes pegmatíticas (Markl & Schumacher, 1997). Os mesmos autores consideram a temperatura do fluido como sendo de pouca importância relativa, pelo fato da dissolução do berilo poder ocorrer numa faixa de 250-550°C (Markl & Schumacher, 1997).

Em Triberg ocorrem mineralizações secundárias de berilo em diversas faixas de temperatura, sendo que a de mais alta temperatura situa-se em torno de 550°C, reconhecida como a de mais importante valor de correlação para a mineralização de crisoberilo na região do Pelo Ema. A evolução do modelo de mineralização é apresentado na seguinte ordem (Markl & Schumacher, 1997): o fluido inicial rico em Be^{2+} e Na^+ reage com o granito causando a albitização do feldspato potássico pela troca K-Na. Enquanto a albitização prossegue, o teor de Na do fluido diminui e o mesmo torna-se saturado em Be^{2+} e, na seqüência, o feldspato potássico torna-se instável frente ao berilo e albita. O berilo e albita continuam a se formar às custas do feldspato potássico o qual tampona o fluido enquanto sua composição se altera passando para o campo de estabilidade da muscovita. A muscovita torna-se então a terceira e última fase a se formar às custas do feldspato potássico, até que este seja consumido cessando a reação. O berilo precipitou em cavidades ou drusas onde a albita secundária da zona de alteração mostra o típico padrão de "tabuleiro de xadrez" (Tröger, 1967) pela substituição do feldspato potássico (Markl & Schumacher, 1997).

Os fluidos mineralizantes de Triberg são considerados originários do greisen pela presença de fluorita e cassiterita. Estes fluidos interagem com uma variedade de associações locais sobre uma ampla faixa de temperaturas. Em algumas zonas há evidências tanto do enriquecimento quanto do empobrecimento de Be pelo fluido. No modelo citado, onde o berilo substitui o feldspato potássico existe a necessidade de um fluido rico em Be. A origem deste fluido enriquecido em Be^{2+} é problemática, mas a presença de berilo pegmatítico alterado nas proximidades do berilo secundário indicam ser a dissolução do berilo primário na fonte. Partindo desta hipótese, não seriam necessários fluidos hidrotermais ou magmáticos enriquecidos em Be^{2+} de uma fonte externa.

4. INTEGRAÇÃO DOS DIAGRAMAS P-T DAS ANÁLISES DE GEOTERMOBAROMETRIA E INCLUSÕES FLUIDAS

Para a obtenção de parâmetros mais precisos das condições de temperatura e pressão durante a formação do crisoberilo da ocorrência do Pela Ema, foi realizada uma integração do diagrama resultante da análise de geotermobarometria (figura 24) com todos os diagramas de isócoras obtidos através da análise de inclusões fluidas em cristais de alexandrita (figuras 33, 34, 35 e 36) resultando nos diagramas 44, 45, 46 e 47.

A interpolação de todas as isócoras com os campos de estabilidade das associações minerais incluindo a alexandrita, fornece as seguintes faixas de temperatura e pressão para a formação da alexandrita:

535 – 575°C e 6,0 – 7,4 kbar (utilizando equações de Brown & Lamb, 1989)

527 – 575°C e 4,2 – 5,5 kbar (utilizando equações de Bowers & Helgeson, 1983)

A dispersão dos valores se dá em função dos modelos matemáticos diversos dos autores. Na ausência de dados experimentais de pressão e temperatura para fluidos da mesma composição, fica difícil uma preferência entre os autores citados.

(A)

(B)

Figura 44 – Integração dos campos de estabilidades das associações minerais portadora de alexandrita (campo cinza claro) com o diagrama de isócoras (faixa cinza escura), da análise de inclusões fluidas de alexandrita da ocorrência do Pela Ema. O campo de intersecção resultante (faixa negra) indica temperaturas em (A) entre 535 e 575°C e pressões entre 6,1 e 7,2 kbar e em (B) entre 535 e 575°C e pressões entre 6,1 e 7,2 kbar. Isócoras calculadas pelo programa FLINCOR para IBM/PC.

(A)

(B)

Figura 45 – Integração dos campos de estabilidades das associações minerais portadora de alexandrita (campo cinza claro) com o diagrama de isócoras (faixa cinza escura), da análise de inclusões fluidas de alexandrita da ocorrência do Pela Ema. O campo de intersecção resultante (faixa negra) indica temperaturas em (A) entre 535 e 575°C e pressões entre 6,0 e 7,1 kbar e em (B) entre 537 e 578°C e pressões entre 6,1 e 7,4 kbar. Isócoras calculadas pelo programa MACFLINCOR para MACINTOSH.

(A)

(B)

Figura 46 – Integração dos campos de estabilidades das associações minerais portadora de alexandrita (campo cinza claro) com o diagrama de isócoras (faixa cinza escura), da análise de inclusões fluidas de alexandrita da ocorrência do Pela Ema. O campo de intersecção resultante (faixa negra) indica temperaturas em (A) entre 530 e 565°C e pressões entre 4,3 e 5,9 kbar e em (B) entre 527 e 560°C e pressões entre 4,2 e 5,9 kbar. Isócoras calculadas pelo programa FLINCOR para IBM/PC.

(A)

(B)

Figura 47 – Integração dos campos de estabilidades das associações minerais portadora de alexandrita (campo cinza claro) com o diagrama de isócoras (faixa cinza escura), da análise de inclusões fluidas de alexandrita da ocorrência do Pela Ema. O campo de intersecção resultante (faixa negra) indica temperaturas em (A) entre 527 e 562°C e pressões entre 4,2 e 5,8 kbar e em (B) entre 527 e 561°C e pressões entre 4,2 e 5,7 kbar. Isócoras calculadas pelo programa MACFLINCOR para MACINTOSH.

5. MODELO GENÉTICO PARA A ALEXANDRITA DO PELA EMA

Macambira & Villas (1985) sugerem uma seqüência de precipitações minerais na história pegmatítica e pneumatolítica-hidrotermal, que ocorre de maneira seqüencial no processo de resfriamento do batólito granítico. As primeiras soluções pós-magmáticas de alta temperatura reagem com o granito induzindo um processo de microclinização com remobilização metasomática do plagioclásio, sendo esta remobilização responsável pela lixiviação do berílio do granito. O processo de microclinização na região é bem marcante (ver descrição petrográfica do oligoclásio – Capítulo XIII).

Em temperaturas de 750-600°C pode ter ocorrido a precipitação de monazita e rutilo (Macambira & Villas, 1985), contemporaneamente à formação de pegmatitos com a cristalização de berilo, que também ocorrem nos corpos biotíticos. O berílio se precipita dos gases e soluções com a gradual queda de temperatura e acidez precipitando-se em veios de quartzo e rochas silicificadas, sendo que o alumínio desempenha papel decisivo na desestabilização das soluções portadoras de berílio. Na fase primária de formação de pegmatitos portadores de berilo podem ter ocorrido temperaturas de 600-650°C, que se enquadram na temperatura aproximada para fusões em sistemas graníticos portadores de F ou B (Burnham & Nekvasil, 1986). A análise preliminar das inclusões fluidas na esmeralda do Pela Ema não permite conclusões seguras a respeito das condições de pressão e temperatura, sendo que assumindo uma temperatura próxima de 650°C o diagrama de isócoras (Figura 42) forneceu 4,0 – 5,5 kbar (utilizando equações de Brown & Lamb, 1989 e Bowers & Helgesson, 1983). Devem ser feitos estudos mais detalhados para se estabelecer as condições corretas da formação de esmeralda.

Logo após, ou até mesmo contemporaneamente à deposição de berilos, ocorreu a formação de pegmatitos simples (quartzo e K-feldspato com textura gráfica local), sendo que alguns desenvolveram grandes cristais de muscovita. Próximo a estas condições deve ter ocorrido a precipitação de cassiterita, associada a uma segunda geração de magnetita (a primeira sendo ortomagmática) preferencialmente em corpos biotíticos e "soda-gnaisses" (encraves de Macambira, 1984).

A formação dos greisens foi o evento mineralizante posterior, sendo que estes fluidos, em condições de temperaturas e condições químicas (composições globais) variáveis, corroeram os cristais primários, principalmente de berilo, provavelmente em

locais onde fraturas intersectaram veios de quartzo mineralizados e corpos pegmatíticos.

A greisenização ocorre por meio de fluidos fortemente ácidos, cujo pico, segundo Smirnov (1976) "ocorre quando eles passam do estado supercrítico para o hidrotermal em que álcalis, alumínio e elementos acessórios são removidos sob condições de altas atividades de F e B", motivando diversas transformações minerais. A biotita pode se decompor para originar a magnetita, assim como, o enriquecimento gradativo das soluções hidrotermais no íon K^+ proveniente do feldspato potássico, promovem a formação de muscovita e, indiretamente de quartzo. A concentração de flúor permite a formação de fluorita e topázio (Macambira & Villas, 1985), dentro do intervalo de 300-500°C (Yermakov, 1964). Outra feição provável da ação destes fluidos é o forte ataque químico que os cristais de esmeralda sofreram, sendo que em alguns casos apenas os núcleos permanecem intactos como relíquios do cristal original (ver estudos preliminares de inclusões fluidas - Capítulo IX). A wolframita pode pertencer também ao estágio de greisenização (300-500°C segundo Reyf & Bazheyev, 1977), que ocorre em quartzitos encaixantes sugerindo uma maior mobilidade do elemento wolfrâmio.

A formação de alexandrita exigiria uma fonte externa de berílio, não fossem os cristais de berilo corroídos nas proximidades da ocorrência. O berilo apresenta-se como cristais com tamanhos freqüentemente maiores que 5 cm e a alexandrita raramente ultrapassa 10 mm.

A presença de cristais de fluorita, caracterizada como pegmatítica à hidrotermal pela análise de ETR (discussão no Capítulo VI), em veios de quartzo que cortam a base da zona mineralizada em alexandrita reforçam o papel dos componentes fluorídricos nas soluções mineralizantes. Comprovadamente as soluções possuem ainda íons de cloreto e bicarbonato (ver estudo de inclusões fluidas – Capítulo IX).

Assim, o crisoberilo se desenvolveu a partir de fluidos pneumatolíticos-hidrotermais que remobilizaram berílio de esmeralda primária por meio de fusões ácidas (greisenização). Este processo mineralizante se deu em um regime metamórfico de fácies anfibolito médio, nítidamente caracterizado pela íntima associação mineralizada com cianita e estauroлита. A análise geotermobarométrica em conjunto com o estudo de inclusões fluidas na alexandrita forneceu condições de temperatura

entre 535 – 575°C e 6,0 – 7,4 kbar (utilizando equações de Brown & Lamb, 1989) e 527 – 575°C e 4,2 – 5,5 kbar (utilizando equações de Bowers & Helgerson, 1983).

O precipitante do berílio para a formação do crisoberilo dos gases e soluções é novamente o alumínio, o qual é liberado da zona de xistos mineralizados e reage com os componentes das soluções mineralizantes durante o processo de greisenização.

Ao atravessarem estes corpos, as soluções portadoras dos elementos mineralizantes precipitaram a cassiterita pela desestabilização dos complexos de estanho, provavelmente devido ao aumento da fugacidade do oxigênio e declínio da pressão e temperatura. Baseado no fato de que a maioria dos “soda-gnaisses” não sofreram greisenização, que, segundo Shcherba (1970) ocorre entre 330-470°C, admite-se que a cassiterita, pelo menos nesses corpos, deve ter sido precipitada entre 470-650°C, numa etapa anterior à greisenização (Macambira & Villas, 1985).

Em temperaturas mais baixas ocorre possivelmente a precipitação de sulfetos de cobre, ferro e zinco, sendo a calcopirita o sulfeto mais abundante, envolvendo cristais de pirita que, por sua vez, apresentam inclusões de esfalerita (Macambira & Villas, 1985); Barton Jr. & Skinner (1979) sugerem temperaturas próximas de 300°C para estas associações. A constante presença de pirrotita em detrimento de minerais óxidos é também indicador de estágios alcalinos primários de alta temperatura (Korzhinskii, 1956). Ainda em microfraturas de cristais de calcopirita ocorre sua substituição por calcosita, bornita e covelita em temperaturas abaixo de 300°C (Macambira & Villas, 1985).

Em uma última etapa da ação de fluidos hidrotermais, estes já com baixa atividade dos íons alcalinos, ocorre a caolinização dos feldspatos em pegmatitos, sendo que este fato deve ter ocorrido abaixo dos 200°C (Macambira & Villas, 1985).

CAPÍTULO XI

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O crisoberilo da variedade alexandrita da nova ocorrência do Pela Ema exibe geminações de contato com formas em V (ângulo de 60°) com geminações de penetração segundo {031} levando a uma enganosa simetria hexagonal (pseudo-hexágono), rara em outras ocorrências mundiais. Estes cristais na forma de pseudo-hexágonos, geralmente estão recobertos por finos cristais de muscovita, que também concentram-se nos contatos das geminações, ressaltando-as. A forma pseudo-hexagonal levou parte dos garimpeiros, que atuaram na região, a confundir a alexandrita com a esmeralda que ocorre próxima, ocultando desta maneira, o reconhecimento da jazida. Além do crisoberilo da variedade alexandrita, ocorre ainda o crisoberilo comum apresentando cor verde clara, sem qualidade gemológica.

A análise dos parâmetros de cela da alexandrita do Pela Ema por meio de difração de raios X forneceu os seguintes valores: $a_0 = 4,43(2) \text{ \AA}$, $b_0 = 9,40(9) \text{ \AA}$ e $c_0 = 5,48(3) \text{ \AA}$, com grupo espacial Pbnm que apresenta-se com troca dos eixos em relação à outros trabalhos, provavelmente em virtude da geminação e processos de cristalização, como por exemplo, o caráter de agregado cristalino presente em muitos cristais de alexandrita do Pela Ema.

Os índices de refração foram determinados como sendo $n_\alpha = 1,742-1,750$ e $n_\gamma = 1,748-1,757$ com densidades entre 3,563 e 3,670 g/cm³ ($\pm 0,001$) que estão em acordo com valores observados em alexandrita de outras ocorrências, apesar dos cristais apresentarem geminações e muitas inclusões cristalinas.

Em virtude do baixo teor de Cr (aproximadamente 500 ppm pelo INAA) em relação a cristais de alexandrita de outras localidades, as cores da alexandrita do Pela Ema apresentam tonalidades que vão do azul-esverdeado, verde escuro ao verde claro sob luz natural (luz solar ou lâmpada fluorescente "luz do dia"), sem apresentar pleocroísmo evidente. Já sob condições de luz incandescente (lâmpadas comuns à base de filamentos aquecidos ou chama), exibe tonalidades do vermelho forte, violeta, violeta médio e claro e até mesmo incolor; nestas condições verifica-se normalmente um forte pleocroísmo, sendo que a direção perpendicular ao pseudo-hexágono apresenta sempre intensidade mais forte da cor dominante. Frequentemente ocorre um

violeta médio perpendicular ao pseudo hexágono e ausência quase total de cor paralelo ao mesmo. Os espectros na região do visível mostram a tendência da alexandrita do Pela Ema em apresentar uma cor verde azulada sob luz natural. Gemologicamente a cor mais valorizada nesta jazida são as pedras com tonalidade azulada à luz do dia, especialmente as que possuem efeito “olho de gato” (*chatoyance*), somado à uma forte tonalidade de vermelho sob luz incandescente.

A maior parte dos cristais de alexandrita sofre forte depreciação no seu valor gemológico em função dos sistemas de fraturamento que os afetam, forte geminação marcada pela muscovita e altos teores em inclusões cristalinas e fluidas.

Como inclusões cristalinas, ocorrem além da biotita e muscovita, ambos reconhecidos em alexandrita de outros jazimentos, e, quartzo, rutilo, granada e monazita que caracterizam o mineral desta ocorrência.

O padrão de ETR da alexandrita, apresenta anomalia negativa do Eu, interpretada como devida aos fluidos magmáticos proveniente do granito adjacente, provavelmente em virtude das inclusões de monazita. Os dados da análise dos ETR em fluorita de veios de quartzo dos metassedimentos mineralizados em alexandrita permitem diagnosticar um ambiente gerador no campo pegmatítico a hidrotermal, e a associação destes veios com a mineralização reforça o papel dos fluidos graníticos e do ambiente onde formou-se a alexandrita. A presença da fluorita caracteriza a existência de fluidos fluorídricos derivados das rochas graníticas, que é característico em vários tipos de mineralização berilífera. As análises dos ETR em calcita que ocorrem em colúvios próximos aos xistos mineralizados em alexandrita, indica formação em ambiente hidrotermal, e que, juntamente com os abundantes veios de quartzo, caracteriza a evolução pegmatítica/hidrotermal responsável pela mineralização de alexandrita.

A mineralização da alexandrita abrange basicamente uma zona de transição entre metassedimentos do grupo Serra da Mesa na margem direita do córrego Pela Ema, que nessa parte incluem exogreisens e pegmatitos, e uma pequena porção sudeste do granito-gnaiss Serra Dourada (margem esquerda do córrego Pela Ema), portadores de pegmatitos e endogreisens. Todas as litologias são atravessadas concordantemente e discordantemente por veios de quartzo leitoso, freqüentemente fraturados.

A falta de margens com granulometria fina e a sutileza com que se manifestaram possíveis reações de contato nas rochas encaixantes ao redor do corpo intrusivo pode indicar que somente existiu um fraco gradiente termal durante o posicionamento e resfriamento do magma, o que pode ser comprovado pelas grandes profundidades de formação da zona mineralizada em alexandrita (> 4 kbar). A cronologia das ocorrências minerais concorda com o quimismo de um granito tipo A, sugerindo que parte dos minerais principais e sua forma devem-se principalmente pelo resultado dos processos de cristalização magmática.

Ao contrário da maioria das minas em atividade no Brasil e no mundo, a jazida de alexandrita do Pela Ema, possui caráter primário, e o mineral apresenta-se como porfiroblastos (raramente ultrapassando 10 mm de comprimento), em biotita-muscovita-quartzo xisto feldspático (por vezes calcítico), texturalmente associados e em paragênese com porfiroblastos de estauroлита, cianita e granada. Esta associação indica que os fluidos mineralizantes foram introduzidos durante a atuação de processos metamórficos regionais e/ou de contato na formação deste jazimento.

Muito próximo a zona da alexandrita ocorre uma mineralização de esmeralda ainda nestes metassedimentos, associada a leitos de biotititos e *augens* de quartzo fraturado, muito próximo de um delgado nível anfibolítico (aproximadamente 20 cm de espessura). Os cristais são muitas vezes maiores que 10 cm, estão bem formados e apresentam cor verde clara e aspecto leitoso, tornando-os destituídos de valor gemológico. A maioria dos cristais apresentam núcleos preservados do evento greisenizante, indicados por recristalização nas bordas, gerador do crisoberilo, que acometeu a esmeralda.

A análise petrográfica de rochas da zona do oligoclásio(An25)-quartzo-biotita-muscovita-granada-estauroлита-cianita do xisto mineralizado em alexandrita permitiu o reconhecimento através das texturas de substituição, o envolvimento das seguintes reações de equilíbrio envolvidas no ambiente de cristalização da alexandrita dos minerais metamórficos:

Os dados P-T de equilíbrios, quando interpolados com as isócoras geradas pela análise microtermométrica, fornecem os seguintes limites de P-T para a formação da alexandrita do Pela Ema:

- 535 – 575°C e 6,0 – 7,4 kbar (equações de estado de Brown & Lamb, 1989)
- 527 – 575°C e 4,2 – 5,5 kbar (equações de estado de Bowers & Helgerson, 1983)

O campo de formação da associação mineral contendo crisoberilo é claramente delimitado, seja ele formado por processos metassomáticos em sistemas semi-abertos ou por processos puramente metamórficos (sistemas fechados), apesar do fato que os subsistemas possuem campos de estabilidade das associações maiores. Estes resultados indicam que a colocação das rochas graníticas ocorreram em níveis crustais relativamente profundo em ambiente metamórfico de fácies anfibolito de pressão intermediária, o que deve ter sido responsável pelo pouco desenvolvimento de rochas de contato.

A integração dos dados sugere que o crisoberilo desenvolveu-se a partir da remobilização do berílio da esmeralda primária pelos fluidos ácidos (greisenização), derivados da atividade pneumatolítica-hidrotermal vinculada à colocação dos granitos. Este processo mineralizante deu-se em um regime metamórfico da fácies anfibolito médio de pressão intermediária, nitidamente caracterizado pela associação paragenética da alexandrita com a cianita e a estaurolita. O precipitante do berílio para a formação do crisoberilo dos gases e soluções teria sido o alumínio, o qual foi liberado da zona de xistos mineralizados e reagiu com os componentes das soluções mineralizantes durante o processo de greisenização. A presença de cristais de berilo fraturados de corroídos sugere que os fluidos ácidos remobilizaram o berílio do próprio xisto metamórfico, reprecipitando-o como alexandrita nas proximidades da fonte. Estes aspectos parecem indicar que as fontes externas de berílio, se existiram, não tiveram papel de destaque.

Cabe aqui ressaltar a importância destas inclusões de espinélios encontradas em muscovita com cor verde clara (provável origem do nome "Mica Verde" dado ao garimpo de esmeralda nas proximidades), contendo os Zn e Cr, por serem provavelmente estes a fonte de cromo para gerar a cor da alexandrita. Outro fator que reforça esta hipótese, é a presença de Zn, além de Cr na alexandrita, determinado por meio de espectrometria de fluorescência de raios X.

As densidades totais para as inclusões fluidas na alexandrita situam-se entre 0,965 a 1,025 g/cm³ (FLINCOR) e 0,965 a 1,031 g/cm³ (MACFLINCOR). As salinidades em equivalentes da porcentagem em peso do NaCl situam-se entre 18,1 a 19,7 % em peso de NaCl (FLINCOR) e 18,3 a 20,2 % em peso de NaCl (MACFLINCOR). A relação volumétrica (V_{CO_2}/V_{tot}) manteve uma constância em 0,30.

Os pegmatitos com a cristalização de berilo, que também ocorrem nos corpos biotíticos podem ter se formado em temperaturas de 600-750°C, sendo que a temperatura de homogeneização total das inclusões fluidas neste mineral se dá acima de 550°C. O berílio precipita-se dos gases e soluções com a gradual queda de temperatura e acidez em veios de quartzo e rochas silicificadas, sendo que o alumínio desempenha papel decisivo na desestabilização das soluções portadoras de berílio.

A análise preliminar das IF na esmeralda do Pela Ema não permitiu conclusões seguras a respeito das condições de pressão e temperatura sendo que, assumindo uma temperatura próxima de 650°C ($Th_{tot} > 550^\circ C$) o diagrama de isócoras forneceu 4,0 – 5,5 kbar (utilizando equações de Brown & Lamb, 1989 e Bowers & Helgerson, 1983). As densidades do CO₂ e totais calculadas para o grupo de IF com $Th_{CO_2} = 14,0^\circ C (\pm 0,2^\circ C)$ com $V_{CO_2}/V_{tot}=0,85$ resultaram em 0,83 g/cm³ e 0,86 g/cm³, respectivamente, enquanto que para o grupo de IF com $Th_{CO_2} = 19,0^\circ C (\pm 0,2^\circ C)$ com $V_{CO_2}/V_{tot}=0,55$ resultaram em 0,78 g/cm³ e 0,89 g/cm³, respectivamente.

A comparação entre os dois programas (FLINCOR e MACFLINCOR) utilizados na análise da alexandrita mostrou uma diferença muito pequena nos resultados, indicando que ambos podem ser utilizados neste sistema e nesta faixa de medições microtermométricas, pois as diferenças nas equações utilizadas são muito pequenas. No caso da análise das medições nas IF da esmeralda, o programa MACFLINCOR mostrou-se deficiente em relação ao programa FLINCOR, por não incorporar a possibilidade da entrada de dados em molalidade.

1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

É evidente que dentro do projeto de mestrado seria impossível resolver todas as questões pertinentes sobre o posicionamento dos granitos e em especial da Serra Dourada no contexto do Cinturão Uruaçuano e de desvendar os eventos posteriores,

sejam eles metamórficos (evento Brasileiro por exemplo) ou de formação dos greisens.

Com respeito às mineralizações nas rochas encaixantes existem também muitas perguntas abertas, tanto no contexto da interação rocha-fluido, quanto num possível autometassomatismo ou mesmo ainda em relação à percolação de fluidos tardios. Isto se evidencia claramente quando compara-se a diferença de $T_{\text{fusão}}$ de granitos peraluminosos (cerca de 850°C) à 5 kbar com a temperatura determinada para a formação da alexandrita (520-570°C) sob as mesmas condições de pressão.

Afim de uma contribuição mais detalhada para a solução destas perguntas, seria recomendável o estudo detalhado complementar dos seguintes itens dentro de um projeto abrangente:

- impreterivelmente deve-se investir em trabalhos de campo detalhados e busca de amostras representativas.
- Uma avaliação estrutural precisa da Serra Dourada e adjacências irá fornecer muitas informações para solucionar o controle das mineralizações na região;
- análises petrográficas detalhadas, visando principalmente estabelecer cronologias texturais para todos os minerais envolvidos nesta associação;
- análises geoquímicas detalhadas;
- datações precisas (principalmente no zircão incluso em granadas, além de uma análise por meio microsonda de seções nas mesmas;
- o crisoberilo apresenta-se rico em inclusões fluidas, favorecendo a análise microtermométrica, e assim deveria-se estender este tipo de análise a outros minerais, como esmeralda, quartzo de veios e granada;

CAPÍTULO XII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADUSUMILLI, M.S. (1991) Considerações sobre Terras Raras em columbita-tantalita da Serra da Mesa. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 3, São Paulo, 1993, **Bol. Resumos**, v. 2, p. 654-656.
- ALBUQUERQUE, C.A.R. de (1977) Geochemistry of the tonalitic and granitic rocks of the Nova Scotia southern plutons. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 41, p. 1-13.
- ALBUQUERQUE, C.A.R. de (1978) Rare earth elements in "younger" granites, northern Portugal. **Lithos**, v. 11, p. 219-229.
- ALMEIDA, F.F.M. de (1968) Evolução tectônica do centro-oeste brasileiro no proterozóico superior. **Anais Acad. Bras. Cienc., Suplemento**, v. 40, p. 285-295.
- ALMEIDA, F.F.M. de (1976) Estruturas do Pré-cambriano inferior brasileiro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 29, Ouro Preto, 1976. **Resumos**, Belo Horizonte, SBG, v. 29 p. 201-202.
- ANDRADE, G.; DAOUD W. el K. (1991) **Principais depósitos minerais do Brasil**, v. 4, part A, DNPM-CPRM p. 357-368.
- ARAÚJO, V.A. *et al.* (1979) **Projeto Canabrava-Porto Real**. Goiânia, DNPM/CPRM, Relatório Final, p. 191.
- BANK, H. (1964) Alexandritvorkommen in Südrhodesien. **Z. Dt. Ges. Edelsteinkunde**, v. 47, p.11-15.
- BANK, H. (1967) Zur Diagnostik von Chrysoberyll – Hochlichtbrechender Alexandrit. **Caderno Ds.**, p. 54.
- BANK, H.; OKRUSCH, M. (1967) Mineralogische Untersuchungen am Alexandrit der Novello Claims, Rhodesien. **Z. Dt. Ges. Edelsteinkunde**, v. 61, p. 33-49.
- BANK, H. (1971) **Aus der Welt der Edelsteine**. Innsbruck, Pinguin Verlag, 192p.
- BANK, H.; GÜBELIN, E. (1976) Das Smaragd-Alexandritvorkommen von Lake Manyara, Tansania. **Z. Dt. Gemmol. Ges.**, v. 25, n. 3, p. 130-147.
- BANK, H.; HENN, U.; MILISENDA, C.C. (1997) Gemmologie Aktuell, **Z. Dt. Gemmol. Ges.**, v. 46, n. 3, p.123-126.
- BARBOSA *et al.* (1981) **Geologia e inventário dos recursos minerais da região central do Estado de Goiás (Projeto Brasília)** Brasília., DNPM, Setor de Autarquias Norte.

- BARKER, F.A.; PETERMAN, Z.E.; FRIEDMAN, I. (1976) The 1.7- to 1.8-b.y. -old trondhjemites of southwestern Colorado and northern New Mexico: geochemistry and depths of genesis. **Geol. Soc. Am. Bull.**, v. 87, p. 189-198.
- BARRY, W.R.; TROUP, G.J. (1969) EPR of Cr^{3+} Ions in Alexandrite. **Phys. Stat. Sol.**, v. 35, p. 861-864.
- BARTON, M.D. (1986) Phase equilibria and thermodynamic properties of minerals in the $\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (BASH) system, with petrologic applications. **Amer. Mineral.**, v. 71, n. 3/4, p. 277-300.
- BARTON JR., P.B.; SKINNER, B.J. (1979) Sulfide mineral stabilities. In: Barnes, H.L. (ed) **Geochemistry of hidrothermal ore deposits**. 2nd ed. New York, John Wiley & Sons, p. 278-405.
- BAUER, M.; SCHLOSSMACHER, H. (1932) **Edelsteinkunde**. Leibzig, Tauschnitz.
- BAUERHANSL, P.; BERAN, A. (1997) Trace hydrogen in the olivine-type minerals chrysoberyl, Al_2BeO_4 and sinhalite, MgAlBO_4 – a polarized FTIR spectroscopic study. **Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.**, v. 77, p. 131-136.
- BEA, F. (1996) Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths; implications for the chemistry of crustal melts. **J. Petrology**, v. 37, n. 3, p. 521-552.
- BELL, T.H.; RUBENACH, M.J.; FLEMING, P.D. (1986) Porphyroblast nucleation, growth and dissolution in regional metamorphic rocks as a function of deformation partitioning during foliation development. **J. Metamorphic Geology**, 4, p. 37-67.
- BETECHTIN, A.G. (1957) **Lehrbuch der speziellen Mineralogie**. Berlin (Technik) e Munique (Porta), p. 284-286.
- BEUS, A.A. (1956) Geochemistry of Beryllium. **Geochemistry**, v. 1, n. 5, p. 511-531.
- BEUS, A.A.; SOBOLEV, B.P.; DIKOV, Yu.P. (1963) Geochemistry of beryllium in high temperature postmagmatic mineralization. **Geochemistry**, v. 3, p. 301-323.
- BEUS, A.A. (1975) **Geochemical exploration methods for mineral deposits**. Illinois, Applied Publishing Ltd., 287 p.
- BIONDI, J.C. (1997) Episodes of igneous and metamorphic granitization in Brazilian crust. In: **SOUTH-AMERICAN SYMPOSIUM ON ISOTOPE GEOLOGY** Brazil, v. 1, p. 54-56
- BODNAR, R.J. & BEANE, R.E. (1980) Temporal and spacial variations in hidrothermal fluid characteristics during vein filling in preore cover overlying deeply buried porphyry copper-type mineralization at Red Mountain, Arizona. **Econ. Geol.**, 75, p. 876-893.

- BOTELHO, N.F. & MARINI, O.J. (1984) Petrografia, petroquímica e transformações tardi/pós-magmáticas do Granito Estanífero da Pedra Branca (GO). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33, Rio de Janeiro, 1984, **Anais**, Rio de Janeiro, SBG., v. 6, p. 2935-2949.
- BOTELHO, N.F. (1992) Caracterização de duas famílias de granitos subalcalinos a peraluminosos na subprovíncia estanífera do Paranã: consequências sobre a geologia, a petrologia e a metalogenia dos granitos estaníferos de Goiás. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37, São Paulo, 1992, **Anais**, São Paulo, SBG., v. 6, p. 360-361.
- BOTELHO, N. F. (1996) Apatita rica em terras raras e ítrio e sua transformação em britholita (Ca, REE, Y)₅[(Si,P)O₄]₃(OH,F) em granitos da província de Goiás. IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 39, Salvador, 1996. **Anais**. SBG/SP, v. 1, p. 60-61.
- BOWERS, T.S. & HELGESON, H.C. (1983) Calculation of thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H₂O-CO₂-NaCl on phase relations in geologic systems: Equation of state for H₂O-CO₂-NaCl fluids at high pressures and temperatures. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 47, p. 1247-1275.
- BOZZO, A.T; CHEN, H-S.; KASS, J.R.; BARDUHN, A.J. (1973) The properties of the hydrates of chlorine and carbon dioxide. In: **The Fourth International Symposium of Fresh Water from the Sea**. v. 3, A. Delyannis and E. Delyannis, p. 437-451.
- BOZZO, A.T; CHEN, H-S.; KASS, J.R.; BARDUHN, A.J. (1975) The properties of the hydrates of chlorine and carbon dioxide. **Desalination**, v. 16, p. 303-320.
- BRAGG, W.L.; BROWN, G.B. (1926) Die Kristallstruktur von Chrysoberyll. **Z. Krist.**, v. 63, p. 122-143.
- BROWN, P.E. (1989) FLINCOR: A microcomputer program for the reduction and investigation of fluid inclusion data. **Amer. Mineral.**, v. 74, p. 1390-1393.
- BROWN, P.E.; HAGEMANN, G (1995) MacFlinCor and its application to fluids in Archean lode-gold deposits. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 59, n. 19, p. 3943-3952.
- BURNHAM, C.W.; NEKVASIL, H. (1968) Equilibrium properties of granite pegmatite magmas. **Amer. Mineral.**, v. 71, p. 239-263.
- BURT, D.M. (1978) Multisystems analysis of beryllium mineral stabilities: the system BeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. **Amer. Mineral.**, v. 63, p. 664-676.

- CAMPOS, G.E.P. & MARMOS, J.L. (1984) A geologia do depósito estanífero de Mata Azul. IN: CONGRESSO. BRASILEIRO DE. GEOLOGIA, 33, **Anais**, Rio de Janeiro, SBG, v. 8, p 3745-3754.
- CASSEDANNE, J.; RODITI, F.G.A. (1993) The location, geology, mineralogy and gem deposits of alexandrite, cat's-eye and chrysoberyl in Brazil. **J. Gemmology**. v. 23(6), p. 333-356.
- CERNÝ, P. (1968) Berylliumwandlung in Pegmatiten: Verlauf und Produkte. **Neues Jahrbuch für Mineralogie**, Abhandlungen, v. 108, p. 166-180.
- CERNY P. (1991) Fertile granites of Precambrian rare-element pegmatite fields: is geochemistry controlled by tectonic setting or source lithologies? **Precambrian Research**, v. 51, p. 429-468.
- CHAYES, F. (1955) Potash feldspar as a by-product of the biotite-chlorite transformation. s.l, s.ed., **J. Geol.**, v. 63, p. 75-82.
- CHEN, H-S. (1972) The thermodynamics and composition of carbon dioxide. **Desalination**, v. 16, p. 303-320.
- CLARK, A.M. (1984) Mineralogy of the rare earth elements. In: HENDERSON, P. (ed), **P. Rare earth element geochemistry**. Amsterdam, Elsevier, p.31-61.
- CLEMENS, J.D.; HOLLOWAY, J.R.; WHITE, A.J.R. (1986) Origin of an A-type granite: Experimental constrains. **Am. Mineral.**, v. 71, p. 317-324.
- COCHERIE, A.; GUERROT, C.; ROSSI, Ph. (1992) Single-zircon dating by step-wise evaporation: Comparison with other geochronological techniques applied to the Hercynian granites of Corsica, France. In: HARMON, R.S.; HINTON, R.W. (Guest editors) **Frontiers in Isotope Geosciences**. Chem. Geol. (Isot. Geosci. sect.), 101p.
- COLLINS, P.L. (1979) Gas Hydrates in CO₂-Bearing Fluid Inclusions and the Use of Freezing Data for Estimation of Salinity. **Econ. Geol.**, v. 74, p. 1435-1444.
- CONDIE, K.C.; LO, H.H. (1971) Trace element geochemistry of the Louis Lake batholith of early Precambrian age, Wyoming. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 35, p. 1099-1119.
- CONDIE, K.C.; HARRISON, N.M. (1975) Geochemistry of the Archean Bulawayan Group, Midlands greenstone belt, Rhodesia. **Precambrian Res.**, v. 3, p. 253-271.
- CONDIE, K.C.; HUNTER, D.R. (1976) Trace element geochemistry of Archean granitic rocks from Barberton region, South Africa. **Earth Planet. Sci. Lett.**, v. 29, p. 389-400.

- CONDIE, K.C. (1978) Geochemistry of the Proterozoic granitic plutons from New Mexico, U.S.A. **Chem. Geol.**, v. 21, p. 131-149.
- CORYELL, C.D.; CHASE, J.W.; WINCHESTER, J.W. (1963) **Geochimie des terres rares dans le principaux milieux de formation et de sedimentation des argiles**. 215 p. (Tese-Doutorado) Univ. Orsaym.
- CULLERS, R.L.; GRAF, J.L. (1984) Rare earth elements in igneous rocks of the continental crust: intermediate and silicic rocks – ore petrogenesis. In: HENDERSON, P. (ed), **P. Rare earth element geochemistry**. Amsterdam, Elsevier, p. 275-316.
- DALL'AGNOL, R.; SCHUCKMANN, W.K.; BASEI, M.A.S.; SCHELLER, T. (1983) Novos dados geocronológicos e estudo de elementos-traço de maciços graníticos anarogênicos da Amazônia Oriental, Estado do Pará (Brasil). In: SIMPÓSIO AMAZÔNICO, 2, Manaus, 1983, **Atas**, Manaus, MME/DNPM. p. 59-74.
- DARDENNE, M.A. (1989) A utilização dos Elementos Terras Raras em Metalogenia. In: Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil. Rio de Janeiro, CPRM/DNPM, **Soc. Bras. de Geoquímica**, p. 143-152.
- DARLING, R.S. (1991) An extended equation to calculate NaCl contents from final clathrate melting temperatures in H₂O-CO₂-NaCl fluid inclusions: Implications for P-T isochore location. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 55, p. 3869-3871.
- DIAMOND, L.W.; MARSHALL, D.D.; JACKMAN, J.A.; SKIPPEN, G. (1990) Elemental analysis of individual fluid inclusions in minerals by Secondary Ion Mass spectrometry (SIMS): Application to cation ratios of fluid inclusions in an Archaean mesothermal gold-quartz vein. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 54, p. 545-552.
- DIAMOND, L.W. (1992) Stability of CO₂ clathrate hydrate + CO₂ liquid + CO₂ vapour + aqueous KCl – NaCl solutions: Experimental determination and application to salinity estimates of fluid inclusions. **Geochim. Cosmochim. Acta**, V. 56, p. 273-280.
- DRURY, S.A. (1978) REE distributions in a high-grade Archean gneiss complex in Scotland: implications for the genesis of ancient sialic crust. **Precambrian Res.**, v. 7, p. 237-257.
- ÉFESO, HERÁCLITO de (c. 500 a.C.) In: GLEISER, MARCELO (1997) **A Dança do Universo**, São Paulo, Cia. das Letras, 434p.

- ENAMI, M.; ZANG, Q. (1988) Magnesians staurolite in garnet-corundum rocks and eclogite from the Donghai district, Jiangsu Province, East China. Lawrence, Kansas. Allen Press. **Am. Mineral.**, v. 73, p. 48-56.
- EPPLER, W.F. (1958) Notes on Asterism in Spinel and Chatoyancy in Chrysoberyl, Quartz, Tourmaline, Zircon and Scapolite. **J. Gemmol.**, v. 7, 6, p. 251-263.
- EPPLER, W.F. (1973) **Praktische Gemmologie**. Stuttgart, Rühle-Diebener.
- FARRELL, E.F. & FANG, J.H. & NEWNHAM, R.E. (1963) Refinement of the Chrysoberyl Structure. **Am. Mineral.**, v. 48, p. 804-810.
- FARRELL, E.F. & NEWNHAM, R.E. (1965) Crystal-Field Spectra of chrysoberyl, Alexandrite, Peridot and Sinhalite. **Am. Mineral.**, v. 50, p. 1972-1981.
- FERSMANN, A. (1929) Geochemische Migration der Elemente. s.l, s.ed., **Abh. Prakt. Geol. Bergwirtschaftslehre**, v. 18, p. 74-116.
- FIGUEIREDO, A. M. G. (1996) Diagnóstico de Laboratórios de Geoquímica Analítica. **Palestra**, IG/USP, IPEN-CENEN.
- FORMOSO, L.L.F.; NARDI, L.V.S.; HARTMANN, L.A. (1989) Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil. Rio de Janeiro, CPRM/DNPM, **Soc. Bras. Geoquímica**, p. 1-3.
- FRANZ, G; MORTEANI, G. (1981) The system $\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$: Hydrothermal investigation of the stability of beryl and euclase in the range from 1 to 6 kb and 400 to 800°C. Stuttgart, E. N. **Jb. Miner. Mh.**, v. 3, p. 273-299.
- FRANZ, G.; MORTEANI, G. (1984) The formation of chrysoberyl in metamorphosed pegmatites. **J. Petrology**, v. 25, p. 27-52.
- FRITSCH, E.; ROSSMANN, G.R. (1990) New Technologies of the 1980s: Their Impact in Gemmology, **Gems & Gemmology**, v. 26, n. 1, p. 64-75.
- FRYER, B.J.; JENNER, G.A. (1978) Geochemistry and origin of the Archean Prince Albert Group volcanics, western Melville Peninsula, Northwest Territories, Canada. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 42, p. 1645-1654.
- FUCK, R.A. & MARINI, O. J. (1979) **Projeto São Félix, geologia da folha Córrego São Bento**. Brasília, FUB-ELETRONORTE, 49p.
- FUCK, R.A.; MARINI, O.J. (1981) O Grupo Araxá e unidades homotaxiais. In: SIMPÓSIO SOBRE O CRATON DO SÃO FRANCISCO E SUAS FAIXAS MARGINAIS. **Resumos expandidos**. Salvador, SBG, p. 118-129.

- FUJIKAWA, K. (1985) Inclusões fluidas: métodos usuais de estudo e aplicações. In: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, **CONTRIBUIÇÕES À GEOLOGIA E PETROLOGIA**. Belo Horizonte, SBM/CBMM, p. 29-44.
- FUJIKAWA, K., trad. (1993) A cronologia Relativa das Inclusões Fluidas em Minerais. University of Western Australia, Publication No. 23, **CNTD-CT2 – Supervisão de Pesquisa**, Belo Horizonte, p. 371-382.
- GANDINI, A.L. (1994) **Mineralogia, inclusões fluidas e aspectos genéticos do topázio da região de Ouro Preto, Minas Gerais**. São Paulo, 212p. (Tese Doutorado.) Instituto de Geociências-Universidade de São Paulo.
- GANGULY, J. (1972) Staurolite stability and related parageneses: theory, experiments and applications. **J. Petrology**, v. 13, p. 335-365.
- GIRARDI, V.A.V.; KAWASHITA, K.; BASEI, M.A.S.; CORDANI, U.G. (1978) Algumas considerações sobre a evolução geológica da região de Cana Brava, a partir de dados geocronológicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30, Recife, **Resumos**, v. 1, p. 337-348.
- GOLDSCHMIDT (1913) **Atlas der Kristallformen**. Band 2, Tafel 212.
- GOLDSCHMIDT, V.M. & PETERS, C. (1932) **Nachr. Akad. Wiss.** Göttingen, Math.-Physik. (Tese - Doutorado) Kl. 1932, 4, p.360-376.
- GOMES, C.B., ed. (1984) **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia**. São Paulo, Edgard Blücher Ltda., 218 p.
- GOVOROV, I.N.; STUNZHAS, A.A. (1963) Mode of transport of beryllium in alkali metassomatism. **Geochemistry**, n. 4, p. 383-390.
- GROSSI SAD, J.H.; DUTRA, C.V. (1989) Fracionamento dos elementos terras raras e suas aplicações em metalogênese: comportamento geoquímico em sistemas diversos. **Soc. Bras. Geoquímica**, p. 123-141.
- GRUNDMANN G. & MORTEANI, G. (1995) Ein neues Vorkommen von Smaragd, Alexandrit, Rubin und Saphir in einem Topas-führenden Phlogopit-Fels von poona, Cue District, West-Australien. **Z. Dt. Gemmol. Ges.**, v. 44, 2, 3, p. 11-31.
- HARKER, A. (1939) **Metamorphism**. 2nd ed. New York, Dutton and Co., 362p.
- HASKIN, L.A.; FREY, F.A.; WILDEMAN, T.R. (1968) Relative and absolute terrestrial abundance of rare earths. In: **Origin and distribution of the elements**. Pergamon, p. 889-912.
- HASSAM, F & EL-RAKHAWAY, A. (1974) Chromium III centers in synthetic alexandrite. **Amer. Mineral.** v. 59, p. 159-165.

- HASUI, Y. & ALMEIDA, F.F.M. de (1970) Geocronologia do Centro-oeste brasileiro. **Soc. Bras. Geol.**, set., v. 19(1), p. 5-26.
- HEDENQUIST, J.W.; HENLEY, R.W. (1985) The importance of CO₂ on Freezing point measurements of fluid inclusions: Evidence from active geothermal systems and implications for epithermal ore deposition. **Econ. Geol.**, v. 80, p. 1379-1406.
- HENDERSON, P. (1982) **Inorganic Geochemistry**. Pergamon, Oxford, 353p.
- HENDERSON, P. (1984) Mineralogy of the rare earth elements. In: HENDERSON, P.(ed) **Rare earth element geochemistry**. Amsterdam, Elsevier, p.1-32.
- HENDERSON, P. (1996) The rare earth elements: Introduction and Reviews. In: JONES, P.; WALL, F.; WILLIAMS, T. (1996) **Rare earth minerals, Chemistry, Origin and Ore Deposits**. The Mineral Society Series, 7. London, Charman & Hall. 310p.
- HENN, U. (1985) **Vergleichende chemische und optische Untersuchungen an Chrysoberyllen verschiedener Lagerstätten**. Mainz, 156p. (Tese - Doutorado), Universidade Johannes Gutenberg.
- HENN, ULRICH (1987) Inclusions in yellow chrysoberyl, natural and synthetic alexandrite. **The Australian Gemmologist**, v. 16, n. 6, p. 217-220.
- HINTZE, C. (1933) **Handbuch der Mineralogie**. Berlin e Leibzig, De Gruyter, L, 4, 1, p. 75-86.
- HOLLISTER, L.S.; BURRUSS, R.C.; HENRY, D.L.; HENDEL, E. (1979) Physical conditions during uplift of metamorphic terranes, as recorded by fluid inclusions. **Bull. De Minéral.**, 102, p. 555-561.
- HOLLISTER, L.S. (1981) Information intrinsically available from fluid inclusion. In: HOLLISTER, L.S. & CRAWFORD, M.L. (ed.). (1981). Fluid inclusions: application to petrology. Calgary, **Mineralogical Association of Canada**. p. 1-12. (Short course handbook, v. 6).
- HOSCHEK, G. (1969) The stability of staurolite and chloritoid and their significance in metamorphism of pelitic rocks. **Contr. Mineral. and Petrol.**, v. 22, p. 208-232.
- HUDSON, T. & ARTH, J.G. (1983) Tin granites of Seward Peninsula, Alaska. **Geol. Soc. of America Bull.**, v. 94: 768-790.
- ISHIHARA, S. (1981) The granitoid Series and Mineralization. **Econ. Geol.**, 75 th Anniversary. Volume. p. 458-484.

- IWATA, S.A. (1995) **Crisoberilo: Características Mineralógicas e Aspectos Genéticos de suas Ocorrências**. São Paulo, 27p. (Seminários Gerais II), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- IWATA, S.A.; SCHULTZ-GÜTTLER, R.A.; MADUREIRA FILHO, J.B. (1996) Espectros de Absorção (UV/VIS) de Alexandritas Brasileiras IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 39, Salvador, 1996. **Anais**. SBG/SP, v. 1, p. 72-74.
- JAHNS, R.H.; BURNHAM, C.W. (1969) Experimental studies of pegmatite genesis: I. A model for the derivation and crystallization of granite pegmatites. **Economic Geology**, v. 64, p. 843-864.
- JUURINEN, A (1956) Composition and properties of staurolite. **Anais. Acad. Sci. Fenn.**, Ser. A, II Geol., v. 47, p. 1-53
- KARFUNKEL, J.; WEGNER, R. (1993) Das Alexandritvorkommen von Esmeraldas de ferros, Minas Gerais, Brasilien. **Z. Dt. Gemmol. Ges.**, v. 42, n. 1, p. 7-15.
- KERRICH, R. (1976) Some effects of tectonic recrystallization on fluid inclusions in vein quartz. **Contrib. To Mineral. And Petrol.**, v. 59, p. 195-202.
- KOBER, B. (1987) Whole grain evaporation for $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ age investigation on single-zircons using a double filament thermal ion source. **Contrib. Miner. Petrol.**, v. 93, p. 482-490.
- KOIVULA, J.I.; FRITSCH, E.; FRYER, C. (1988) The gemmological characteristics of Inamori synthetic cat's-eye alexandrite chrysoberyl. **J. Gemmol.**, v. 21, n. 4, p.232-236.
- KOIVULA, J.I.; KAMMERLING, C. (ed) (1988) Gems News: Inclusions indentified in new Brazilian alexandrites. **Gems & Gemmology**, v. 24, n. 1, p. 59.
- KORZHINSKII, D.S. (1956) Dependence of activity of components upon the solution acidity and reaction sequence in postmagmatic processes. **Geochemistry**, n. 7, p. 643-652.
- KUHLMANN, H. (1983) Emissionsspectralanalyse von natürlichen und synthetischen Korunden, Beryllen und Chrysoberyllen. IN: HENN, U. (1985) **Vergleichende chemische und optische Untersuchungen an Chrysoberyllen verschiedener Lagerstätten**. Mainz, 156p. (Tese - Doutorado), Universidade Johannes Gutenberg.
- LE BEL, L; YI-DOU, L.; JI-FOU, S. (1984) Granite evolution of the Xihuashan-Dangpin (Jiangxi, China) Tungsten-bearing System. **Tschermaks Min. Petr. Mitt.**, 33: 149-167.

- LEHMANN, G. (1978) Farben von Mineralen und ihre Ursachen. **Fortschr. Miner.**, v. 56, p. 172-252.
- LIMA JR., E.A.; DEUS, W. T. de; PRIORI, R.S. (1994) Gemas no estado de Goiás: Ocorrências e Estudos Gemológicos IN: CONGRESSO. BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33, **Anais**, Rio de Janeiro, SBG, v. 10, p 5027-5039.
- LINCK, G. & JUNG, H. (1954) **Grundriß der Mineralogie und Petrographie**. Jena, G. Fischer, 2ª edição, p. 200.
- LYAKHOVICH, V.V. (1962) Rare Earth elements in the accessory minerals of granitoids. **Geochemistry**, v. 1, p. 39-55.
- MAALOE, S.; WYLLIE, P.J. (1975) Water content of a granite magma as deduced from the sequence of cristallization determined experimentally with water-undersaturated conditions. **Contrib. Mineral. Petrol.**, v. 52, p. 175- 191.
- MACAMBIRA, J.B. (1983) Ambiente geológico e mineralizações associadas ao granito Serra Dourada (extremidade meridional) – Goiás. Pará, 130p. (Dissertação – Mestrado), Universidade Federal do Pará.
- MACAMBIRA, J.B. & VILLAS, R.N. (1984) A Geologia da extremidade meridional da Serra Dourada, Goiás: variedades litológicas, metamorfismo e mineralizações associadas. In: CONGRESSO BRASILEIRO GEOLOGIA, 33, **Anais**, Rio de Janeiro, v. 5, p. 2261-2275.
- MACAMBIRA, J.B.; VILLAS, R.N (1985) **A geologia da extremidade meridional da Serra Dourada, Goiás: variedades litológicas, metamórficas e mineralizações associadas**. Dpto. de Geol. e Núcleo de Ciên. Geofísicas da UFPA. Relatório de Pesquisa, CNPq (processo 40.2855/80).
- MACHATSKHI, F. (1953) **Spezielle Mineralogie auf geochemischer Grundlage**. Viena, Springer Verlag, p. 105.
- MACNAMARA, M.J. (1966) Chlorite-biotite equilibrium reactions in a carbonate-free system. **J. Petrology**, v. 7, n. 3, p. 404-413.
- MARCOS-PASCUAL, C.; MOREIRAS, D.B. (1997) Characterization of alexandrite, emerald and phenakite from Franqueira (NW Spain). **J. Gemm.**, v. 25, n. 5, p. 340-357.
- MARINI, O.J. *et al.* (1972) **Projeto Serra Dourada**, DNPM-Fundação Universidade de Brasília, Relatório final. Brasília, 2 volumes.

- MARINI, O.J.; BARBOSA, G.V.; DARDENNE, M.A.; FARIA, A.; FUCK, R.A. (1974) Projeto Serra Dourada. **Relatório Final**. Brasília. Fund. Univ. de Brasília/Dept. Nac. Prod. Miner., 188p.
- MARINI, O.J.; FUCK, R.A.; DARDENNE, M.A. e FARIA, A. (1977) Contribuição à Geologia do Pré-Cambriano da Porção Central de Goiás. **Rev. Bras. Geoc.**, v. 7, n° 4, p. 304-324.
- MARINI, O.J.; FUCK, R.A. (1981) A formação Minaçu: estratigrafia, tectônica e metamorfismo. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO CENTRO-OESTE; GEOLOGIA DO PRÉ-CAMBRIANO, 1, **Atas**, SBG, Núcleo Centro-Oeste e Brasília, Goiânia, p. 716-745.
- MARINI, O.J.; FUCK, R.A.; DANNI, J.C.M.; DARDENNE, M.A.; LOGUERCIO, S.O.C.; RAMALHO, R. (1984) As faixas de dobramentos Brasília, Uruaçu e Paraguai-Araguaia e o Maciço Mediano de Goiás. In: **Geologia do Brasil**. Schobbenhaus, C. (coord), 1984, Brasília, DNPM, p. 250-303.
- MARINI, O.J.; BOTELHO, N.F. (1986) A Província Estanífera de Goiás. **Rev. Bras. Geoc.**, v. 16, n. 1, p. 119-131.
- MARKL, S.; SCHUMACHER, J.C. (1997) Beryl stability in local hidrothermal and chemical environments in a mineralized granite. **Am. Mineral.**, v. 82, p. 194-202.
- MARQUES, V.J. (1981) Ação retrometamórfica e tectônica das coberturas dobradas sobre o embasamento – tectônica de fundo. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO CENTRO-OESTE, GEOLOGIA DO PRÉ-CAMBRIANO, 1, **Atas**, SBG, Núcleo Centro-Oeste e Brasília, Goiânia, p. 53-72.
- MORTENSSON, C. (1960) Euklas und Bertrandit aus dem Feldspatpegmatit von Kolsva in Schweden. **Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen**, v. 94, p. 1248-1252.
- MARTIN, H.J. (1962) Some observation on southern Rhodesian emeralds and chrysoberyls. **Chamber of Mines Journal**, v. 4, p. 34-38.
- MERKL, G.; SCHUMACHER, J.C. (1996) Cassiterite-bearing greisens and late-magmatic mineralization in the Variscan Triberg Granite Complex, Schwarzwald, Germany. **Economic Geology**, in press.
- MÖLLER, P; PAREKH, P.P.; SCHNEIDER, H.J. (1976) The application of Tb/Ca – Tb/La abundance ratios to problems of fluorspar genesis. **Mineral. Deposita**, v. 11, p. 111-116.

- MONTALVÃO, R.M.G. & BEZERRA, P.E.L. (1981) Características geoquímicas do granito (mineralizado) de Serra Branca. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO CENTRO-OESTE, GEOLOGIA DO PRÉ-CAMBRIANO. **Atas**, SBG, Núcleo Centro-Oeste e Brasília, Goiânia, p. 602-605.
- NEUHAUS, A. & RICHARTZ, W. (1958) Absorptionsspectrum und Koordination allochromatisch durch Cr^{3+} gefärbter natürlicher und synthetischer Einkristalle und Kristallpulver. **Angew. Chem.**, v. 70, p. 430-434.
- NEUHAUS, A. (1960) Über die Ionenfarbe der Kristalle und Minerale am Beispiel der Chromfärbung. **Z. Krist.**, v. 113, p. 195-233.
- NICHOLLS, J. & CRAWFORD, M.L. (1985) FORTRAN programs for calculation of fluid properties from microthermometric data on fluid inclusions. **Comp. Geosci.** v. 11, p. 619-645.
- NIGGLI, P. (1926) II Spezielle Mineralogie. In: **Lehrbuch der Mineralogie**, Berlin, Borntraeger, 2ª edição, p. 386-389.
- NILSON, A.A.; BOTELHO, N. F.; FILHO, C.F.F. (1994) Riftingamento crustal meso-proterozóico no centro-norte de Goiás. IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38, São Paulo, **Resumos**, SBG, v. 1, p. 258-259.
- OLADE, M.A. (1980) Geochemical characteristics of tin-bearing and tin-barren granites, Northern Nigeria. **Econ. Geol.**, 75: 71-82.
- OTTEMANN, J. (1965) Ga und Sn in Alexandrit. Stuttgart, E. **N. Jb. Miner. Mh.**, v. 65, p. 31-42.
- OTTEMANN, J. & SCHMETZER, K. & BANK, H. (1978) Neue daten zur Anreicherung des Elements Gallium in Alexandrit. **N. Jb. Miner. Mh.**, v. 4, p. 172-175.
- PAGOTTO, G. de A. (1995) **Geologia do Garimpo do Mergulhão e arredores, Minaçu/GO (Relatório de progresso)**. Projeto Pela Ema, Relatório Interno, 31p.
- PALANCHE, C.; BERMAN, H.; FRONDEL, C. (1964) DANA -The system of mineralogy. New York, Willey, 7ª edição, v. I, p. 718-722.
- PAREKH, P.P.; MÖLLER, P. (1977) **Revelation on the genesis of minerals in paragenesis with fluorites, calcites and phosphates via rare earth fractionation**. In: **Nuclear Techniques and Mineral resources**. International Atomic Energy agency, Wien, p. 353-369.
- PARNEIX, J.C.; BEAUFORT, D.; DUDOIGNON, P.; MEUNIER, A. (1985) Biotite chloritization process in hidrothermally altered granites. **Chemical Geology**, v. 51, p. 89-101.

- PECCERILLO, A.; POLI, G.; SASSI, F.P.; ZIRPOLI, G.; MEZZACASA, G.; (1979) New data on the upper Ordovician acid plutonism in the eastern Alps. **Neues Jahrb. Mineral. Abh.**, v. 137, p. 162-183.
- PERFIT, M.R.; BRUECKNER, H.; LAWRENCE, J.R.; KAY, R.W. (1980) Trace element and isotopic variations in a zoned pluton and associated volcanic rocks, Unalaska Island, Alaska: a model for fractionation in the Aleutian calc-alkaline suite. **Contrib. Mineral. Petrol.**, v. 73, p. 69-87.
- PIMENTEL, M.M.; HEAMAN, L.; FUCK, R.A.; MARINI, O.J. (1991) U-Pb zircon geochronology of Precambrian tin-bearing continental-type acid magmatism in central Brazil. **Precambrian Research**, v. 52, p. 321-335.
- PINTO COELHO, C.V. (1986) **O granito Serra do Carambeí (Paraná) e as anomalias uraníferas associadas**. Brasília, (Dissertação mestrado), UNB.
- PLIMER, I.R. (1983) **The geology of tin and tungsten deposits**. Advanced course, Inst. of Mineralogy and Petrology, Mining University, Leoben, Austria, 212p.
- PLYUSNINA, I.I. (1963) Infrared absorption spectra of beryllium minerals. **Geochemistry**, v. 2, p. 174-190.
- POWELL, R.; HOLLAND, T. (1990) Calculated mineral equilibria in the pelite system, KFMASH (K₂O-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O). **American Mineralogist**, v. 75, p. 367-380.
- PREECE, P.R. III & BEANE, R.E. (1982) Contrasting evolution of hydrothermal alteration in quartz monzonite and quartz diorite wallrocks at the Serrita porphyry copper deposit, Arizona. **Econ. Geol.**, v. 77, p. 1621-1641.
- PROCTOR, K. (1988) Chrysoberyl and alexandrite from the pegmatite districts of Minas Gerais, Brazil. **Gems & Gemology**, n. 2, p. 16-32.
- PUPIN, J.P. (1980) Zircon and granite petrology. **Contrib. Mineral. Petrol.**, v. 73, p. 207-220.
- RADAELLI, V.A. (1992) Archean basement structural features overprinted by Araxá proterozoic orogeny and related gold, tin and emerald deposits in Goiás. IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37, **Resumos Expandidos**, São Paulo. SBG, v. 1, p. 223-224.
- RAMDOHR, P. (1954) **Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie**. Stuttgart, Enke Verlag, 15ª edição, p. 371.
- RAO, B. B.; JOHANNES, W. (1979) Further data on the stability of staurolite + quartz and related assemblages. Stuttgart, E. N. **Jb. Miner. Mh.**, v. 10, p. 437-447.

- RAPP, R.P.; WATSON, E.B. (1986) Monazite solubility and dissolution kinetics: implications for the thorium and light rare earth chemistry of felsic magmas. **Contrib. Mineral. Petrol.**, v. 94, p. 304-316.
- REIS NETO, J.M. (1983) **Evolução geotectônica da Bacia do Alto Tocantins, Goiás**. São Paulo, 98p. (Dissertação mestrado), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- REYF, F.G.; BAZHEYEV, Ye.D. (1977) Magmatogenetic chloride solutions and tungsten mineralization. **Geoch. Intern.**, 14, p. 45-51.
- RICHARDSON, S. W. (1968) Staurolite stability in a part of the system Fe-Al-Si-O-H. **J. Petrology**, v. 9, p. 467-499.
- RICHARDSON, S.W. (1967) The composition of synthetic Fe-staurolite. Carnegie Inst. Washington, **Year Book**, v. 66, p. 397-398.
- ROEDDER, E. (1963) Studies of Fluid Inclusions II: Freezing data and their interpretation. **Econ. Geol.**, v. 58, p. 167-211.
- ROEDDER, E. (1984) Fluid Inclusions. Washington D.C. Mineral Soc. Of America **Reviews in Mineralogy**, V. 12, pp. 1-644.
- ROSENSTINGL, J.; HOFFMANN, C.; IRRAN, E.; LENGAUER, C.; TILLMANN, E. (1963) . **Am. Mineral.**, v. 48, p. 804.
- ROSSI, P.; ANDRADE, G.F.; COCHERIE, A. (1992) The 1.58 G A-Type granite of Serra da Mesa (GO): an exemple of "NYF" fertile granite pegmatite. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37, São Paulo, 1992. **Simpósios**, Boletim de resumos expandidos, São Paulo, SBG, p. 389-391.
- SARAZAN, G. & FORESTIER, H. (1959) Etude de la substitution d'ions V^{3+} aux ions Al^{3+} dans le chrysoberyl. Paris, **C.R. Acad. Sci. Paris**, v. 248, p. 2208-2210.
- SAUER, J.R. (1982) **Brazil-Paradies of gemstones**. Rio de Janeiro, AGGS Indústrias Gráficas S.A. Brasil.
- SCHLOSSMACHER, K. (1962) Chrysoberyll - Katzenauge - Alexandrit. **Zt. Dt. Ges. Edelsteinkunde**, v. 40, p. 9-12,.
- SCHMETZER, K.; BANK, H.; GÜBELIN, E. (1980) The alexandrite effect in minerals: chrysoberyl, garnet, corundum, fluorite. **N. Jb. Miner. Abh.**, v. 138, n. 2, p. 147-164.
- SCHOBENHAUS FILHO, C. (coord.) (1984) **Geologia do Brasil**. Brasília, DNPM, 501p.

- SCHOBENHAUS, C.; COELHO, C.E.S. (Coord) (1988) **Principais Depósitos Minerais do Brasil**. DNPM-CVRD, V. III, Brasília.
- SCHULTZ, B.; AUDREN, C.; TRIBOULET, C. (1998) Regional vs contact metamorphism of garnet metapelites in the vicinity of Late Variscan granites (Central Armorican Domain, Brittany, France). **Geol. Rundsch.**, v. 87, p. 78-93.
- SCHWARTZ, G.M. (1958) **Géologie du granite**. Masson, Paris, 275 p.
- SCUDELLER, GILBERTO P. (coord.); PEREIRA, E.L.; MARTINS DE SÁ, N.; MATTOS, S.C. (1980) **Relatório de Pesquisa Serra Dourada/Pela Ema (DNPM 805.729/73)** Mineração Brumadinho S/A, Goiás, relatório inédito, 86p.
- SEYBERT, H. (1824) Analyses of the Chrysoberyls from Haddam and Brazil. **The American Journal of Science and Arts**, art. VI, v. 7, n. 14, p. 105-113
- SHATSKIY, V.S.; LEBEDEV, A.S.; PAVLYUCHENKO, V.S.; KOVALEVA, O.A, L.T.; KOZ'MENKO, O.A.; YUDIN, A.N.; BELOV, N.V. (1981) Conditions for entry of alkali cations into beryl. **Geochemistry**, n. 3, p. 351-360.
- SHCHERBA, G.N. (1970) Greisens. **International Geology Review**, 12, p. 114-150.
- SHELTON, K.L. & ORVILLE, P.M. (1980) Formation of synthetic fluid inclusions in natural quartz. **Am. Mineral.**, v. 65, p. 1233-1236.
- SHEPHERD, T.J.; RANKIN, A.H.; ALDERTON, D.H.M. (1985) **A practical guide to fluid inclusion studies**. Glasgow, Blackie & Sons Limited, 239p.
- SINKANKAS, J. (1981) **Emerald and other beryls**. Pennsylvania, Chilton Book Company, 665 p.
- SLOAN, E.D. (1990) Clathrate Hydrates of Natural Gases. Marcel Dekker.
- SMIRNOV, V.I. (1976) **Geology of mineral deposits**. Moskow, Mir, 520 p.
- SMITH, J. V. (1968) The crystal structure of staurolite. **Am. Mineral.**, v. 53, p. 1139-1155.
- STEMPROCK, M. (1979) **Mineralized granites and their origin**. Episodes, 3:20-24.
- STOCKTON, C.M.; KANE, R.E. (1988) The distinction of natural from synthetic alexandrite by infrared spectroscopy. **Gems & Gemmology**, v. 24, n. 1, p. 44-46.
- STORRE, B.; KAROTKE, E. (1972) Experimental data on melting reactions of muscovite + quartz in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ to 20 kb water pressure. **Contr. Miner. Petrol.**, 36, p. 343-345.
- STRUNZ, H. (1966) **Mineralogische Tabellen**. Leibzig, Geest & Porting KG, 4^a edição, p. 166-167.

- TAKENOUCHI, S.; KENNEDY, G. (1965) The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures. **Amer. J. Sci.**, v. 263, p. 445-454.
- TAN, H.T. & KWAK, T.A.P. (1979) The measurement of the thermal history around the Grassy Granodiorite, King Island, Tasmania by the use of fluid inclusion data. **Journal of Geology**, 87, p. 43-54.
- TASSINARI, C.C.G.; SIGA JR., O.; TEIXEIRA, W. (1981) Panorama geocronológico do centro-oeste brasileiro: soluções problemáticas e sugestões. Geologia do Pré-cambriano. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO CENTRO-OESTE, Goiânia, SBG, Núcleo Centro-Oeste e Brasília, **Ata**, p. 93-113.
- TAUSON, L.V. & KOZLOV, V.D. (1973) Distribution functions and ratios of trace element concentrations as estimators of the ore-bearing potential of granites. in: JONES, M ed. **Geochem. Expl. Inst. Min. Metall.**, London, p. 37-40.
- TAYLOR, R.G. (1979a) Some observations upon tin deposits of Australia. **Geol. Soc. Malaysia**, Bull. 11, p. 181-207.
- TAYLOR, R.P.; FRYER, B.J. (1983) Rare earth elements lithogeochemistry of granitic and volcanic rocks. **Contrib. Mineral. Petrol.**, v. 77, p. 267-271.
- TAYLOR, S.R. (1965) **The applications of trace element data to problems in petrology.** In: AHRENS, C.A.; RANKAMA, K. & RUIYCORN, S.K. eds. **Physics and chemistry of the Earth**, cap. 6, p. 133-213.
- TENNYSON, C. (1960) Berylliummineralen und ihre pegmatitische Paragenese in den Graniten von Tittling/Bayrischer Wald. **Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen**, v. 94, p. 1253-1265.
- THEILEN-WILLIGE, B. (1984) Geomorphologic studies of the Serra Dourada – massiv in central – Goiás/Brazil. São Paulo. RBG, v. 14, n. 4, p. 203-209.
- TRIBOULET, C.; AUDREN, C. (1998) Continuous reactions between biotite, garnet, staurolite, kyanite-sillimanite-andalusite and P-T-time-deformation path in micaschists from the estuary of the river Vilaine, south Brittany, France. **J. Metamorph. Geol.**, v. 3, p. 91-105.
- TRÖGER, W.E. (1959) **Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale, I Bestimmungstabellen.** Stuttgart, Schweizerbart, 3^a edição, p. 29-31.
- TRÖGER, W.E. (1967) Optische Bestimmung der gesteinsbildende Minerale, Teil 2, Textband. Stuttgart, Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, 188p.
- VALENTE, C.R.; VENEZIANI, P. (1992) Análise de controle técnico das mineralizações da região de Minaçu-Palmeirópolis, através de produtos de sensores remotos. In:

- CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37, São Paulo, **Resumos expandidos**, São Paulo, SBG, v.1, p. 141-142.
- VELDE, B. (1966) Upper stability of muscovite. **Am. Mineral.**, 51, p. 924-928.
- WAKITA, H.; REY, P.; SCHMITT, R. A. (1971) Abundances of the 14 rare-earth elements and 12 other trace elements in Apollo 12 samples: Five igneous and one breccia rocks and four soils. **Proceedings of the Second Lunar Science Conference, Geochimica et Cosmochimica Acta Suppl.** v. 2, n. 2 : p. 1319-1329.
- WEBSTER, R. (1953) Inclusions in yellow Chrysoberyl. **Gems & Gemmology**, v. 7, 11, p. 343-346.
- WEBSTER, R.; ANDERSON, B.W. (1983) **Gems: their sources, descriptions and identification**. London, Butterworths, 4th ed. , 1006 p.
- WEISBROD, A. & POTY, B. (1975) Thermodynamics and geochemistry of the hydrothermal evolution of the Mayres pegmatite, south-eastern Massif Central (France). Part I. **Petrologie**, v. 1, p. 1-16.
- WEISBROD, A.; POTY, B.; TOURET, J. (1976) Les inclusions fluides en géochimie-pétrologie: Tendances actuelles. **Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie**, v. 99, p. 140-152.
- WERNICK, E.; HORMANN, P.K.; FERREIRA, C.J. (1992) Viscosidade e evolução de magmas cálcio-alcálico: uma abordagem através de ETR. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37, São Paulo, **Resumos expandidos**, São Paulo, SBG, v.1, p. 348-349.
- WHITE, W.B. & ROY, R. & McKAY CRICHTON, J. (1967) The "Alexandrite Effect": An Optical Study. **Am. Mineral.**, v. 52, p. 867-871.
- WICKHAM, S.M. (1987) The segregation and emplacement of granitic magmas. **Journal of the Geological Society**, v. 144, p. 281-297.
- WILD, G.O. & KLEMM, R. (1926) Mitteilungen über spektroskopische Untersuchungen an Mineralien. IX. **Alexandrit. Zentralblatt Mineralogie, Geologie und Paläontologie**, Abt. A, v. 26, p. 31-33.
- WILKINS, R.W.T. & BARKAS, J.P. (1978) Fluid inclusions, deformation and recrystallization in granite tectonites. **Contrib. To Mineral. And Petrol.** v. 65, p. 293-299.
- WILKINS, R.W.T. (1990) **Stable Isotopes and Fluid Processes in Mineralization**. Hugh K. Herbert & Suzan E. Ho. Geology Dept. & University Extension.

- WINCHELL, A.N. & WINCHELL, H. (1951) **Elements of optical mineralogy, II Description of minerals**. New York (Wiley) and London (Chapman & Hall), v. 4, p. 89.
- WINKLER, H.G.F. (1976) **Petrogenesis of Metamorphic Rocks**. 4th ed. New York, Springer Verlag, 334 p.
- YARDLEY, B.W.D. (1981) A note on composition and stability of Fe-staurolite. Stuttgart, E. N. **Jb. Miner. Mh.**, v. 3, p. 127-132.
- YERMAKOV, N.P. (1964) State and activity of fluids on chambered granitic pegmatites. In: INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS; **Report** of the 22nd session. New Delhi, p. 86-115 (Proceedings of Section, 6).
- ZABOLOTNAYA, N.P. (1977) Deposits of Beryllium. In: SMIRNOV, V.I. (ed.) **Ore deposits of the USSR**. Pitman Publishing, v. 3, p. 320-371.
- ZOYSA, E.G. (1986) An account of chrysoberyl-bearing pegmatite near Pattara, Sri Lanka. **J. Gemm.**, v. 20, n. 7/8, p. 486-489.