UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

MINERALOGIA, INCLUSÕES FLUIDAS E GÊNESE DE ESMERALDAS DAS JAZIDAS DE CHIVOR, COSCUEZ, MUZO, PACHO E YACOPÍ, COLÔMBIA.

Fernando Helí Romero Ordóñez

Orientador: Prof. Dr. Darcy Pedro Svisero

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

SÃO PAULO
1993

ÍNDICE GERAL

	Pág.
ÍNDICE DAS FIGURAS	iv
ÍNDICE DAS FOTOMICROGRAFIAS	vi
ÍNDICE DAS TABELAS	vii
RESUMO	1
ABSTRACT	3
AGRADECIMENTOS	5
1. INTRODUÇÃO	6
2. AMOSTRAGEM E MÉTODOS ANALÍTICOS	8
2.1 AMOSTRAGEM	8
2.2 MÉTODOS ÓPTICOS	8
2.3 MICROTERMOMETRIA	9
2.4 ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN	10
2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	10
2.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	11
2.7 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO	12
2.8 MÉTODOS VOLUMÉTRICOS	12
2.9 MÉTODO DE PLASMA INDUZIDO	13
3. ASPECTOS MINERALÓGICOS E GEOQUÍMICOS DA ESMERALDA	14
3.1 ASPECTOS MINERALÓGICOS	14
3.2 ASPECTOS GEOQUÍMICOS	26
4 CONTEXTO GEOLÓGICO DA ESMERALDA DA COLÔMBIA	28
4.1 CINTURÃO ESMERALDÍFERO ORIENTAL	31
4.2 CINTURÃO ESMERALDÍFERO OCIDENTAL	34
5. MINERALOGIA E PETROGRAFIA DAS MINERALIZAÇÕES ESMERALDÍFERAS COLOMBIANAS	38
5.1 MINERALIZAÇÕES NO CINTURÃO ORIENTAL	38
5.1.1 DESCRIÇÃO PETROGRÁFICA	40
5.2 MINERALIZAÇÕES NO CINTURÃO OCIDENTAL	42
5.2.1 DESCRIÇÃO PETROGRÁFICA	42
6. INCLUSÕES FLUIDAS	46
6.1 COMPOSIÇÃO GERAL DAS FASES	47
6.2 ORIGEM E CLASSIFICAÇÃO DAS INCLUSÕES FLUIDAS	47
6.2.1 CRITÉRIOS DISTINTIVOS DOS TIPOS DE INCLUSÕES FLUIDAS	48
6.2.2 INCLUSÕES FLUIDAS PRIMÁRIAS	48

Instituto de Geociências BIBLIOTECA 71845 U. S. P.

Pág.

6.2.3 INCLUSÕES FLUIDAS SECUNDÁRIAS 49
6.2.4 INCLUSÕES FLUIDAS PSEUDO-SECUNDÁRIAS 49
6.3 MÉTODOS DE ANÁLISE 49
6.4 MICROTERMOMETRIA 50
6.5 INCLUSÕES FLUIDAS NAS ESMERALDAS DA COLÔMBIA 52
6.5.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS 53
6.5.2 DADOS MICROTERMOMÉTRICOS 55
6.5.3 COMPONENTES VOLÁTEIS 57
6.5.4 SOLUÇÕES AQUOSAS OU SALMOURAS 61
6.5.5 ANÁLISE MICRO-RAMAN 83
6.5 6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO
6.5.6.1 INTERPRETAÇÃO DOS DIAGRAMAS 87
6.5.7 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 94
7. INCLUSÕES CRISTALINAS 96
7.1 HISTÓRICO 96
7.2 DADOS OBTIDOS 98
8. TIPOS DE DEPÓSITOS DE ESMERALDA 104
8.1 BERÍLIO NO PROCESSO PEGMATÍTICO 104
8.2 BERÍLIO NO PROCESSO DE METASSOMATISMO 106
8.3 DEPÓSITO TIPO XISTO 106
8.4 BERÍLIO NO PROCESSO HIDROTERMAL 108
9. CLASSIFICAÇÃO GENÉTICA DAS PRINCIPAIS OCORRÊNCIAS DE ESMERALDA .. 110
9.1 JAZIDA TIPO I 111
9.2 JAZIDA TIPO II 111
9.3 JAZIDA TIPO III 112
9.4 JAZIDA TIPO IV 112
9.5 JAZIDA TIPO V 112
10. ASPECTOS GENÉTICOS DA ESMERALDA DA COLÔMBIA 113
10.1 ORIGEM A PARTIR DE FLUIDOS 113
10.2 ORIGEM A PARTIR DE SOLUÇÕES HIDROTERMAIS RICAS EM CARBONATO 113
10.3 ORIGEM AUTÓCTONE 113
10.4 ORIGEM A PARTIR DE SOLUÇÕES EVAPORÍTICAS 114
10.5 ORIGEM A PARTIR DE SOLUÇÕES DE NATUREZA MAGMÁTICA 114
10.6 PROPOSTA DE MODELO PARA A ORIGEM DESSAS ESMERALDAS 115
10.6.1 TEMPERATURA 115
10.6.2 PRESSÃO 115

Pág.
10.6.3 COMPOSIÇÃO DO FLUIDO MINERALIZANTE 116
10.6.4 INTERAÇÃO DO FLUIDO COM A ROCHA ENCAIXANTE 121
10.6.5 FONTE DE ÁGUAS 121
10.6.6 FONTE DO BERÍLIO 122
11. CONCLUSÕES 123
12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 126

ÍNDICE DAS FIGURAS

Pág.

Fig. 1- Estrutura cristalina do berilo. 15
Fig. 2- Difratogramas de esmeraldas de Chivor e Coscuez 16
Fig. 3- Difratogramas de esmeraldas de Muzo e Pacho 17
Fig. 4- Difratograma de esmeralda de Yacopí 18
Fig. 5- Hábitos cristalinos do berilo 22
Fig. 6- Esboço geológico da Colômbia 29
Fig. 7- Esboço estrutural da cordilheira Oriental 30
Fig. 8- Localização geográfica das jazidas de esmeralda da Colômbia 32
Fig. 9- Esboço geológico da região de Chivor 33
Fig. 10- Esboço geológico da região de Coscuez, Muzo e Yacopí 35
Fig. 11- Temperaturas de fusão do CO_2 das IF em esmeraldas de Muzo, Pacho e Chivor 58
Fig. 12- Temperaturas de homogeneização do CO_2 de IF em esmeraldas de Muzo, Pacho Chivor 59
Fig. 13- Densidades médias do CO_2 de IF em esmeraldas de Muzo, Pacho e Chivor . . 60
Fig. 14- Temperaturas de desaparecimento da fase gasosa de IF em esmeraldas de Pacho, Muzo e Chivor 62
Fig. 15- Temperaturas de desaparecimento da fase gasosa de IF em esmeraldas de Yacopí Coscuez 63
Fig. 16- Temperaturas do eutético de IF em esmeraldas de Yacopí e Chivor 64
Fig. 17- Temperaturas do eutético de IF em esmeraldas de Muzo, Coscuez e Pacho . . 65
Fig. 18- Temperaturas de dissolução do sal de IF em esmeraldas de Yacopí e Coscuez 71
Fig. 19- Temperaturas de dissolução do sal de IF em esmeraldas de Pacho, Muzo e Chivor 72
Fig. 20- Determinação dos teores de NaCl e $CaCl_2$ de IF em esmeraldas de Muzo, Pacho, Coscuez e Chivor 74
Fig. 21- Determinação dos teores de KCl e $CaCl_2$ de IF em esmeraldas de Yacopí 75
Fig. 22- Isócoras de pressão de IF em esmeraldas de Muzo, Pacho, Yacopí, Coscuez e Chivor 82
Fig. 23- Determinação das isócoras de pressão de IF em esmeraldas de Muzo, Chivor, Coscuez, Pacho e Yacopí 84
Fig. 24- Espectro micro-Raman de IF em esmeralda de Yacopí. 88
Fig. 25- Espectro micro-Raman de IF em esmeralda de Chivor. 89
Fig. 26- Espectro micro-Raman de IF em esmeralda de Pacho. 90
Fig. 27- Espectros infravermelhos de IF em esmeraldas de Muzo, Pacho e Yacopí . . . 93

Pág.

Fig. 28- Localização dos depósitos/ocorrências de esmeralda da Colômbia e de corpos evaporíticos adjacentes. 118
Fig. 29- Modelo genético para as esmeraldas da Colômbia. 120

ÍNDICE DAS FOTOMICROGRAFIAS

Pág.

Foto 1- Veio de carbonato intrusivo em folhelhos pretos da Formação Lutitas de Macanal, jazida de Chivor 39
Foto 2- Veio de carbonato com cristal de berilo 39
Foto 3- Veio de carbonato intrusivo em folhelhos negros da Formação Paja, jazida de Muzo 43
Foto 4- Contato entre o veio mineralizado e os folhelhos negros encaixantes 43
Foto 5- IF primárias e secundárias 54
Foto 6- IF secundárias com cristal de silvita 54
Foto 7- IF secundárias com sais hidratados 56
Foto 8- IF secundárias com cristal de halita contendo CO_2 56
Foto 9- Cristal de halita como mineral de saturação 66
Foto 10- Cristal de silvita como mineral de saturação 66
Foto 11- Resíduos de evaporação da fase líquida de uma IF 68
Foto 12- Detalhe da Foto anterior 68
Foto 13- Detalhe da Foto anterior 69
Foto 14- Detalhe da Foto anterior 69
Foto 15- Inclusão cristalina de calcita 102
Foto 16- Inclusão cristalina de apatita 102
Foto 17- Inclusão cristalina de pirita 103
Foto 18- Inclusão cristalina de quartzo 103

ÍNDICE DAS TABELAS

Pág.

Tabela 1- Parâmetros da cela unitária de esmeralda das jazidas de Chivor, Coscuez, Muzo, Pacho e Yacopí 20

Tabela 2- Comparação da cela unitária das esmeraldas da Colômbia com esmeraldas de outros locais 21

Tabela 3- Propriedades físicas das esmeraldas da Colômbia comparadas com esmeraldas de outros locais 23

Tabela 4- Principais íons presentes nas IF das esmeraldas da Colômbia 70

Tabela 5- Dados microtermométricos de esmeraldas das jazidas de Chivor, Coscuez, Muzo e Pacho 77

Tabela 6- Dados microtermométricos de esmeraldas da jazida de Yacopí 78

Tabela 7- Dados microtermométricos de esmeraldas das jazidas de Chivor, Coscuez, Muzo, Pacho e Yacopí 81

Tabela 8- Dados microtermométricos de IF de esmeraldas das Jazidas de Chivor, Muzo e Pacho 85

Tabela 9- Dados microtermométricos de IF de esmeraldas das jazidas de Coscuez e Yacopí 86

Tabela 10- Picos de absorção característicos do infravermelho de esmeralda das jazidas de Muzo, Pacho e Yacopí 95

Tabela 11- Inclusões cristalinas presentes nas esmeraldas do Brasil, Zâmbia, Zimbabwe, Paquistão e Rússia 97

Tabela 12- Inclusões cristalinas identificadas nas esmeraldas da Colômbia 99

Tabela 13- Classificação genética dos depósitos de esmeralda 105

RESUMO

As jazidas de esmeralda da Colômbia estão localizadas na parte central da Cordilheira Oriental, nas regiões do Guavio e do Território Vásquez-Yacopí. Estas mineralizações de idade terciária, estão localizadas em rochas sedimentares marinhas de idade cretácea inferior, pertencentes às unidades estratigráficas Calizas del Guavio e Lutitas de Macanal, ambas situadas na região do Guavio, e às unidades Rosa Blanca e Paja localizadas no Território Vásquez-Yacopí.

As características de posicionamento das mineralizações esmeraldíferas, sugerem um controle tectônico associado aos sistemas de falhas presentes nos anticlinais de Farallones e de Villeta Portones.

As esmeraldas ocorrem em bolsões, nódulos e lentes, freqüentemente relacionados a veios de calcita e brechas de falha em folhelhos carbonosos, siltitos e rochas carbonáticas.

Existem muitos problemas relacionados à gênese das mineralizações, tanto no que se refere à idade, à origem e à composição dos fluidos mineralizantes, bem como aos mecanismos de transporte e deposição do berílio.

Os valores dos parâmetros da cela unitária, dos índices de refração, da birrefringência e da densidade relativa para as esmeraldas de Muzo, Pacho, Yacopí, Coscuez e Chivor, comparados entre si e com dados de outras localidades, mostram que os valores em questão divergem pouco entre si, denotando apenas pequenas diferenças nos processos genéticos entre os locais citados.

Na tentativa de fornecer alguma contribuição para o esclarecimento dos aspectos genéticos desses depósitos, foram realizados estudos petrográficos das mineralizações, microtermometria detalhada, espectroscopias micro-Raman e infravermelho, análises químicas e microscopia eletrônica de varredura das inclusões fluidas nas esmeraldas estudadas. Para o reconhecimento das inclusões cristalinas foram utilizados o microscópio eletrônico de varredura e difração de raios X.

Os resultados dos estudos de microtermometria e espectroscopia micro-Raman em inclusões fluidas permitiram definir os fluidos mineralizantes como soluções quentes (temperatura acima de 360°C), de densidade média relativamente alta (>1,10-1,20 g/cm^3), e salinidades de NaCl equivalentes de 40 a 50% em peso, contendo $C0_2$ (aproximadamente 0.2

mol % em Muzo, Pacho e Yacopí e aproximadamente 0.75 mol % em Chivor) e pequenas quantidades de N_2. Com relação às condições de pressão máxima, de formação das esmeraldas estudadas, elas situam-se entre 1000 e 2000 bares.

Os estudos de raios X e microscopia eletrônica de varredura nas esmeraldas mostraram a ocorrência de inclusões cristalinas de cores claras e pequeno tamanho, entre as quais se incluem rutilo, calcita, dolomita, magnesita, pirita, quartzo, esmeralda, apatita, albita e matéria orgânica. Quase todos os componentes que formam as mineralizações em veios, bolsões, lentes, brechas e fissuras junto com a esmeralda, apresentam-se, também, como inclusões cristalinas, possivelmente como produto da interação entre os fluidos mineralizantes e as rochas pré-existentes.

As soluções mineralizantes sugerem uma origem a partir de águas conatas, meteóricas e, até mesmo, de águas que percolaram as falhas e circularam em níveis profundos, onde foram submetidas a aquecimento, surgindo ao longo de outras áreas de falhas. O estilo tectônico da área mineralizada desta região da cordilheira Oriental, torna este modelo razoável. Tais águas conteriam oxigênio dissolvido que oxidou em parte hidrocarbonetos dos folhelhos negros nas áreas de brecha.

A fonte de NaCl e KCl para as salmouras observadas nas inclusões fluidas poderia ser encontrada nos corpos evaporíticos do Cretáceo Inferior, amplamente distribuídos nos estados de Boyacá e Cundinamarca. Com relação ao $CaCl_2$ existente nessas salmouras, a sua fonte poderia ser as águas marinhas que ficaram presas nos poros dos sedimentos e misturaram-se com águas meteóricas e conatas.

Com relação à origem do berílio, admite-se uma fonte de origem marinha endógena profunda, considerando-se que as águas quentes, no seu processo de migração, solubilizaram o berilo existente nas rochas do embasamento da cordilheira e, por percolação, conduziram esse elemento até a superfície.

ABSTRACT

The emerald mines of Colombia are situated in the central part of the Eastern Cordilheira, specifically in the region of Guavio and Vásquez-Yacopí. These Be-mineralizations of Tertiary age are found in Lower Cretaceous marine sedimentary rocks and belonging to the stratigraphic units "Calizas del Guavio" and "Lutitas de Macanal" (Guavio), as well as "Rosa Blanca" and "Paja" (Vásquez-Yacopí).

The field occurrence and geology of these mines imply a tectonic influence of a large fault system, evidenced by the anticlines of Farallones and Villeta Portones. The emeralds occur in voids, nodules and lenses, very often accompanied by veins of calcite and fault breccia in carbonaceous argillites, siltites and carbonates.

Cell parameters, density and optical properties of emeralds from Muzo, Coscuez, Pacho, Chivor and Yacopí have been determined and compared with data for other emeralds worldwide. There are hardly any differences in these properties between Colombian emeralds and others elsewhere.

To unravel the conditions of formation, fluid and solid inclusions have been investigated by IR and micro-Raman spectroscopy, X-ray diffraction, chemical means and electron microscopy.

The fluids were included as hot solutions (> 380°C), of relative high density (1,20-1,22 g/cm^3) and salinity (40-50 weight % NaCl equiv.). The CO_2 content is low (0,2 mole % in Muzo, Pacho and Yacopí and about 0,75 mole % in Chivor) and nitrogen content is even lower.

Rutile, calcite, dolomite, magnesite, pyrite, quartz, emerald, apatite, albite and carbonaceous matter have been found as solid inclusions. Nearly all minerals and components of the host rock occur as solid inclusions, most probably due to rock-fluid interactions during the formation of the emeralds.

It is proposed that connate and meteoric waters penetrated deeper lying stata. After heating and leaching of chemical elements, these solutions ascended along deep fault systems. The tectonic style of the "Cordilheira Oriental" makes such a model likely.

The NaCl and KCl found in the brines of the fluid inclusions may have been derived from Cretaceous evaporites widely distributed in the states of Boyacá and Cundinamarca. The $CaCl_2$ component may be derived from pore-waters in the sediments which mixed with the

descending connate and meteoric waters. The Be is thought to have been derived by deep marine/crustal processes and transported by circulating waters to higher levels of the crust.

AGRADECIMENTOS

Ao concluir esta dissertação de Mestrado, ora apresentada ao Programa de Mineralogia e Petrologia do IGc/USP, aproveito para expressar os meus mais sinceros agradecimentos a diversas pessoas e Instituições do Brasil e da Colômbia, cuja colaboração foi decisiva para que esse trabalho se tornasse realidade.

Em primeiro lugar agradeço a Prof. Dr. Darcy Pedro Svisero, orientador desta tese, pelo apoio e incentivo proporcionados em todas as fases do trabalho.

Agradeço também a Dra. Rosa M. S. Bello, Responsável do Laboratório de Inclusões fluidas do DMP/IGc/USP pela grande ajuda dispensada durante a fase de obtenção dos dados laboratoriais relativas às inclusões fluidas; o Prof. Dr. Rayner A. Schultz-Guttler do IGc/USP; o Prof. Dr. Kazuo Fuzikawa do CDTN/Belo Horizonte e o Prof. Dr. Roberto X. Peres do IGc/UNICAMP, pelo valioso auxílio prestado durante a interpretação dos dados microtermométricos. Desejo ressaltar a ajuda do Prof. Dr. Schultz-Guttler na elaboração do modelo genético para as esmeraldas colombianas.

Colaboraram também de forma decisiva para esse trabalho os seguintes pesquisadores a quem transmito os meus mais sincero agradecimentos: os profs. Drs. José María Jaramillo e Rubén LLinás ambos da Universidade Nacional da Colômbia (Bogotá) que forneceram amostras e colaboraram com sugestões importantes no tocante à gênese da esmeralda; o Prof. Dr. Eronaldo Bonfim Rocha do IAG/USP colaborou pessoalmente na identificação das inclusões cristalinas por meio do microscópio eletrônico de varredura; o Prof. Dr. José V. Valarelli auxiliou na interpretação dos dados microtermométricos. O Tec. Flávio M. S. Carvalho do laboratório de raios X do IGc/USP ajudou na obtenção dos dados cristalográficos.

Agradecimentos especiais são devidos a CAPES pela concessão da bolsa que tornou possível a minha estada no Brasil e, conseqüentemente, viabilizou a realização deste trabalho.

Por fim, mas não por último, agradeço de forma especial Iolanda Nunes, aluna do curso de Pós-graduação do IV/USP; Geysa Machado, Dione Macêdo e Pedro Luiz Juchem, alunos do curso de Pós-graduação do IGc/USP; Maria Aparecida Bezerra, Bibliotecária do IGc/USP, pela ajuda, apoio e amizade durante minha estada em São Paulo. Agradeço também a Srta. Karina Vancini a especial colaboração na formatação do texto final.

A todos, o meu sincero obrigado.

1. INTRODUÇÃO

O nome esmeralda provém da palavra persa "smaragdos", modificada para o grego como "smaragdus", que significa pedra verde; destas derivam-se as formas "emeraude", "émeraude" e esmeralda. A origem do termo, entretanto, é duvidosa, podendo ter sido originada do hindu antigo. Antigamente, a palavra esmeralda referia-se a qualquer mineral de cor verde, inclusive aqueles de natureza diferente da esmeralda propiamente dita (Webster,1978). Essa foi a primeira gema colocada no mercado, fato que ocorreu há mais de cinco mil anos, no Império Babilônico. As primeiras minas de esmeralda conhecidas historicamente foram exploradas por volta de dois mil anos A.C., no Egito, nas chamadas " minas de esmeralda de Cleópatra ". Já na América, as primeiras minas exploradas foram as de Chivor, existindo um comércio intenso entre os povos Muiscas e as civilizações vizinhas.

A exploração e o aproveitamento das minas de esmeralda da Colômbia remontam ao período pré-colombiano, quando existia um comércio intenso entre os povos das regiões de Muzo, Coscuez e Chivor, os Incas e outras raças nativas (Forero, 1987). Pedro Arias de Ávila foi o primeiro explorador espanhol a obter para seu rei esmeraldas colombianas comercializando com os indígenas da Colômbia, por volta de 1519 (Lothrop **et al.**, 1937, **apud.** Forero, 1987).

A primeira mina explorada pelos espanhóis foi a de Chivor, situada no flanco leste da Cordilheira Oriental. Em 1537, por ordem do conquistador Gonzalo Jiménes de Quesada (Sinkankas, 1981), mil e duzentos homens começaram sua exploração em grande escala, a qual se prolongou até o final do século XVI, quando os trabalhos foram abandonados dada a hostilidade do terreno (Wokittel & Mutis, 1954; Johnson, 1961).

No ano de 1545, a mando do capitão Diego Martinez, o soldado Juan Penagos, que explorava perto do rio Itoco (região de Muzo), encontrou no casco de um cavalo a primeira esmeralda , que se assegurou pertencer à região. (Codazzi, 1929).

Em 1564 iniciou-se a exploração das minas de Muzo sob a supervisão do capitão Luís Lancheros, mas somente em 1567 foi estabelecida a primeira companhia organizada, a qual em 1625, já tinha entregado à coroa espanhola a quantidade de 300 mil pesos de ouro por imposto de Quintos (Forero, 1987).

Em 1646, as minas de Coscuez foram descobertas e trabalhadas só por um curto período sendo redescobertas em 1850 (Domínguez, 1965).

Algum tempo depois, em 1765, foi reservada para o tesouro real a propriedade de todas as minas de esmeralda, com a administração direta da coroa sob o nome de "Minas de Esmeraldas de Cuentas de su Majestad" (Aramburo, 1980). Como os resultados não foram satisfatórios, a carta real de 1792 permitiu o arrendamento das minas a particulares; contudo, o primeiro contrato formal só foi firmardo em 1828.

No ano de 1847, o governo colombiano promulgou uma lei na qual a exploração dos depósitos de esmeralda seria regulada pela supervisão oficial. Como resultado desta lei, a nação adquiriu muitas propriedades em adição à de Muzo, que já estava sendo explorada. Desde esta época, tem prevalecido o domínio fiscal das minas de esmeraldas.

Atualmente, várias tentativas tem sido realizadas por firmas colombianas e estrangeiras, para obter o domínio total das zonas esmeraldíferas, bem como dos garimpos. Entretanto, o governo só concede o direito de exploração a firmas mixtas constituídas por estrangeiros e colombianos.

Quanto à localização dos depósitos esmeraldíferos da Colômbia, estes encontram-se na parte central da Cordilheira Oriental da Colômbia, nos estados de Boyacá e Cundinamarca, nas regiões do Guavio e do Território Vásquez-Yacopí.

As jazidas estão distribuídas em dois cinturões distintos e foram denominadas por Hall (1978) de Cinturão Esmeraldífero Oriental e Cinturão Esmeraldífero Ocidental, respectivamente. Entre as jazidas estudadas neste trabalho, as de Muzo, Pacho, Coscuez e Yacopí pertencem ao Cinturão Ocidental; a de Chivor, ao Cinturão Oriental.

As esmeraldas da Colômbia vem sendo estudadas há longa data por pesquisadores em todo o mundo. Apesar desses esforços, existem inúmeros problemas pendentes relacionados com a gênese da mineralização, principalmente no que se refere à sua idade, à origem e à composição dos fluidos mineralizantes, bem como os mecanismos de transporte e deposição do berílio.

Este trabalho tem por objetivo contribuir para o conhecimento da origem dessas esmeraldas. Procuraremos no decorrer desses estudos, obter dados detalhados sobre as inclusões cristalinas e fluidas, a partir dos quais delinearemos um modelo para a gênese dessas esmeraldas.

2. AMOSTRAGEM E MÉTODOS ANALÍTICOS

No decorrer deste trabalho, foi usada uma variedade de métodos analíticos para documentar as características físicas e químicas das inclusões cristalinas e fluidas, minerais de saturação presentes nas inclusões fluidas, bem como algumas características das rochas encaixantes. Estas técnicas incluíram difração de raios X, absorção no infravermelho, espectroscopia micro-Raman, microscopia eletrônica de varredura, análises microtermométricas, plasma induzido (ICP) e métodos volumétricos.

2.1 Amostragem

Na fase de campo, a maioria das amostras foi coletada durante trabalhos de reconhecimento das jazidas, sendo 38 cristais provenientes da mina de Muzo (garimpo Banco Tequendama) e 6 da mina de Pacho (caminho Veráguas, garimpo em formação). Além disso, o autor recebeu doações de 6 amostras da mina de Chivor e 6 da mina de Coscuez por parte dos garimpeiros. O professor Rubén Llinas, da Universidade Nacional da Colômbia, cedeu ao autor 15 amostras da jazida de Yacopí. Por fim, durante a fase de campo, foram coletadas, também, amostras representativas das rochas encaixantes para estudos petrográficos e de raios X.

É interessante lembrar que as minas de Muzo, Coscuez e Chivor vêm sendo garimpadas há séculos enquanto que Pacho e Yacopí estão sendo garimpadas há apenas quatro anos.

2.2. Métodos Ópticos

Diversos métodos ópticos foram utilizados durante a realização deste trabalho. Os cristais obtidos, incluindo-se aqui tanto o berilo como amostras de quartzo associado aos veios, foram examinados e selecionados no laboratório de óptica e de inclusões fluidas do Departamento de Mineralogia e Petrologia do IGc/USP. Nesta fase foram escolhidos os espécimes contendo o maior número de inclusões cristalinas e fluidas.

As rochas encaixantes e os veios mineralizados foram estudados por meio de secções delgadas e/ou polidas utilizando-se um microscópio Carl Zeiss, modelo MC63A, pertencente também ao mesmo Departamento. Nesse aparelho foram, obtidas, ainda, as fotomicrografias das lâminas petrográficas das rochas encaixantes e das inclusões contidas nos cristais.

A determinação dos índices de refração das esmeraldas estudadas foi executada

através do método de imersão, empregando-se a técnica da linha de Becke (Muir, 1967) em microscópio petrográfico sob luz polarizada. Para obtenção dos referidos índices, foram utilizadas cinco esmeraldas de Muzo, três de Chivor e Yacopí, duas de Pacho e quatro de Coscuez.

As montagens ópticas foram adequadamente preparadas mediante a fragmentação prévia do material em um morteiro de aço para, em seguida ser pulverizado em um almofariz de ágata até atingir a granulometria da ordem de 100 a 120 mesh. O estudo comparativo dos índices de refração das sucessivas montagens ópticas foi realizado utilizando-se uma bateria de líquidos de fabricação dos laboratórios R.P. Cargille, a qual possibilita a realização de leituras com uma variação de $\pm$ 0,0002.

Para o estudo das inclusões fluidas, os cristais selecionados de berilo e de quartzo foram serrados na forma de lâminas de faces paralelas e posteriormente polidos em ambas as faces, o que terminou por reduzir as lâminas a 3 mm de espessura.

Inicialmente, todos os cristais foram examinados em uma lupa binocular para estudo dos diversos tipos de inclusões. Essa técnica permitiu definir os seguintes aspectos das inclusões: morfologia e orientação cristalográfica, tamanho, presença de minerais de saturação, número de fases existentes nas inclusões fluidas, razões entre as diversas fases e tipo de fraturas. As informações obtidas permitiram estabelecer a seqüência genética das inclusões cristalinas e fluidas (primárias, secundárias e pseudo-secundárias).

2.3 Microtermometria

A microtermometria foi a técnica analítica mais utilizada no estudo das inclusões fluidas, permitindo a observação e o registro simultâneo das modificações sofridas pelas fases presentes nas inclusões fluidas sob resfriamento e aquecimento (Poty **et al.**, 1976; Hollister & Crawford, 1981).

Os estudos microtermométricos são realizados em platinas especiais que se adaptam ao microscópio petrográfico comum através das quais as amostras podem ser resfriadas ou aquecidas. Os dados deste trabalho foram obtidos através de uma platina Chaix-Meca, tipo MTM 85, existente no Departamento de Mineralogia e Petrologia do IGc/USP. Através desse aparelho foram registradas as mudanças de temperatura numa faixa entre -180°C e 500°C. Essa variação de temperatura provoca mudanças das fases presentes nas inclusões fluidas sendo possível a sua observação e registro no termômetro digital. As variações de fase e temperatura registradas, foram comparadas com as já estudadas e previamente estabelecidas

na literatura. Estes dados microtermométricos são importantes porque permitem caracterizar a salinidade, pressão, temperatura, composição química e densidade dos fluidos mineralizantes na época do aprisionamento da inclusão fluida. Conseqüentemente, podem ser estabelecidas relações entre as mineralizações e os fluidos responsáveis pela sua formação.

A microtermometria ajusta-se muito bem no caso de sistemas constituídos por H_2O-NaCl, H_2O-CO_2, H_2O-$CaCl_2$ e CO_2 puro. Contudo, no caso de sistemas químicos mais complexos, como é o caso das inclusões fluidas das esmeraldas colombianas, constituídas de H_2O-NaCl-KCl-Al_2O_3-MgCl-$CaCl_2$-CO_2-N_2, a interpretação tornou-se difícil devido à inexistência de estudos experimentais envolvendo todos esses componentes.

Algumas fases, não identificadas pela microtermometria, por estarem em pequena quantidade, foram analisadas pela espectroscopia micro-Raman.

2.4 Espectroscopia micro-Raman

O efeito Raman é a modificação do comprimento de onda de uma radiação eletromagnética que é difundida por uma superfície. O fenômeno é utilizado nos espectrógrafos Raman, onde se medem, mediante um registro apropriado, os comprimentos de onda da radiação refletida, obtendo-se com isto informações pertinentes à estrutura molecular da substância refletora. As vantagens desta técnica residem na possibilidade de repetir o mesmo teste ou aplicar diferentes testes em uma única inclusão ou em outras inclusões fluidas da mesma lâmina. Além disso, permitem o estudo de amostras minúsculas, sendo sua principal limitação a transparência dos minerais hospedeiros.

As amostras de esmeralda e quartzo foram preparadas seguindo os princípios discutidos em Wopenka & Pasteris (1986). Através deste método foi determinada a presença de N_2 e reconfirmada a existência do CO_2 nas inclusões fluidas.

Os estudos foram realizados com a utilização do espectroscópio micro-Raman Dilor, modelo XY, instalado nas dependências do Instituto de Física da Universidade Federal de Minas Gerais.

2.5 Difração de Raios X

A difração de raios X foi utilizada com o propósito de identificar as inclusões cristalinas, os parâmetros da cela unitária das esmeraldas, assim como para complementar os estudos petrográficos da rocha encaixante.

Após cuidadosa limpeza dos cristais, estes foram fragmentados em um morteiro de Abich, para conseguir a liberação das inclusões cristalinas. Uma vez fragmentados os cristais hospedeiros, as inclusões foram isoladas com uma pinça em operação executada sob lupa binocular.

Na determinação dos parâmetros da cela unitária, foi preparada uma amostra representativa de esmeralda de cada uma das jazidas estudadas. Após cuidadosa limpeza, os cristais foram fragmentados até um diâmetro de aproximadamente dois micrômetros, para a obtenção de padrões de difração característicos de cada uma das amostras. Utilizou-se o difratômetro marca Carl Zeiss, modelo URD6, do Departamento de Mineralogia e Petrologia da USP e, para a determinação dos parâmetros da cela unitária, os programas de computador APX-61, AJ4 e LCLSQ versão 8.4.

Para o estudo mineralógico das rochas encaixantes, as amostras foram fragmentadas em um morteiro Abich e logo reduzidas a pó num almofariz. Os minerais contidos nestas rochas foram reconfirmados, e/ou determinados, utilizando-se um difractômetro de raios X, marca Carl Zeiss, modelo URD6, pertencente ao Departamento de Mineralogia e Petrologia de IGc/USP.

As fases cristalinas contidas nas esmeraldas foram identificadas por difração de raios X, utilizando-se uma câmara de Gandolfi do Departamento de Mineralogia e Petrologia do IGc/USP. Os diagramas de pó foram obtidos utilizando-se radiação CuK, filtro de Ni, com tempo de exposição aos raios X de 8 a 24 horas, dependendo da forma e do tamanho de cada inclusão.

Para algumas inclusões de coloração clara e tamanho pequeno, tornou-se quase impossível a separação dessas amostras. Nesse caso, a identificação foi complementada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio do MEV consiste de um feixe eletrônico fino produzido por um filamento de tungstênio. O feixe varre a superfície da amostra, previamente metalizada, colocada no interior da câmara de vácuo. Como conseqüência, são emitidos elétrons secundários e retroespalhados, além de outros componentes, a partir da superfície da amostra. Esses sinais são, então, detectados, ampliados e enviados à tela de um tubo de raios catódicos, varrida sincronicamente e exibindo, assim, uma imagem da amostra.

Os estudos microanalíticos das inclusões cristalinas foram obtidos com a utilização de um sistema composto por um MEV, marca Jeol-T330A, e um EDS séries II da Noran Instruments, instalados nas dependências do Instituto Astronômico e Geofísico da USP.

Para a análise no MEV, as amostras de esmeralda foram preparadas segundo os princípios discutidos em Fuzikawa (1985). No caso dos minerais de saturação, foram estudados os sólidos presentes em inclusões abertas com o fraturamento das amostras, as quais são observáveis no microscópio petrográfico comum. Como discute Fuzikawa (op. cit.), com o fraturamento da amostra e abertura das inclusões fluidas, parte do líquido é perdido, restando, no entanto, porções aderidas por tensão superficial à superfície das cavidades. Esse líquido remanescente sofre evaporação, deixando um sólido de precipitação. Desse modo, além dos sólidos de saturação nas inclusões fluidas, podemos analisar os resíduos de precipitação, identificando-se os íons dissolvidos nas soluções.

2.7 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

A utilização desta técnica, no caso das esmeraldas da Colômbia, teve como objetivo detectar a presença de gases e água, presentes tanto nos canalículos dos anéis estruturais como nas inclusões fluidas. Para isso foram obtidos espectros de absorção no infravermelho, a partir de 5 mg de esmeralda, utilizando-se o espectrofotômetro do Instituto de Química da Universidade Federal de Belo Horizonte.

As amostras, após serem finamente moídas e pulverizadas, foram preparadas à base de KBr (solvente) até formar uma pastilha. Os espectros foram tomados na faixa do infravermelho entre 4000 e 600 cm^{-1}.

Dada a dificuldade em determinar os gases existentes nas inclusões fluidas das esmeraldas colombianas, usando-se amostras pulverizadas, foram realizados estudos espectrométricos em lâminas bipolidas. Tais estudos foram realizados no Departamento de Química da Universidade de São Paulo, usando um Espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 385.

2.8 Métodos Volumétricos

A utilização destas técnicas teve por objetivo a determinação qualitativa dos íons dissolvidos na fase aquosa das inclusões fluidas.

As amostras, após serem finamente moídas e pulverizadas, foram dissolvidas em HNO_3, numa concentração de 90%. Foram usados os métodos de Schoninger e

espectrometria ultravioleta no visível na determinação de bromo, e titulação argentométrica com prata, na determinação de cloro. Tais estudos foram realizados nos laboratórios de Química Inorgânica e Analítica da USP.

Os métodos volumétricos não permitiram a determinação desses elementos, como era o objetivo, devido a poucas quantidades de amostra, baixas concentrações de íons, formação de novos complexos na dissolução da amostra, e perda de elementos na trituração da mesma, entre outros. Dadas as circunstancias, os íons dissolvidos na fase aquosa das inclusões foram determinados através do método do plasma induzido (ICP).

2.9 Método do Plasma Induzido

A utilização desta técnica, no caso das esmeraldas estudadas, teve por objetivo detectar e quantificar os íons dissolvidos na fase aquosa das inclusões fluidas. Foram obtidas linhas analíticas sensitivas, na região do plasma, dos íons Ca, Al, Br, Fe e Mg, a partir de 2 gramas de esmeralda, de cada jazida, utilizando-se a fonte de plasma duplamente indutiva (ICP), pertencente ao laboratório de Emissão Atômica do Instituto de Química da USP.

As amostras, após serem finamente moídas e pulverizadas, foram lixiviadas numa solução de água destilada, tal solução foi centrifugada e, o restante do soluto triturado novamente num volume conhecido de água destilada. Ambas soluções foram misturadas e comparadas com uma amostra padrão e, posteriormente, levadas dentro do plasma mediante um fluxo de Argônio entre 0,3 e 1,5 litros/minuto.

3. ASPECTOS MINERALÓGICOS E GEOQUÍMICOS DA ESMERALDA.

A esmeralda é a mais importante variedade gemológica do mineral berilo. Ocorre, geralmente, em depósitos situados no contato entre micaxistos e pegmatitos, havendo casos em que a origem ainda é desconhecida. As jazidas mais importantes estão situadas na Colômbia, em Zâmbia e no Brasil.

3.1 Aspectos Mineralógicos

A esmeralda é a variedade verde-grama do mineral berilo, cuja fórmula é $Be_3Al_2(SiO_3)_6$. A estrutura cristalina do berilo é constituída de anéis, de tetraedros SiO_4 que, no âmbito da classe dos silicatos, caracteriza a subclasse dos ciclossilicatos. Esses anéis com composição $(SiO_3)_6$, apresentam uma relação Si:O = 1:3, sendo ligados aos anéis adjacentes pelo Be em coordenação tetraédrica e pelo Al em coordenação octaédrica (Figura 1). Tais ligações proporcionam à estrutura cristalina do berilo uma grande coesão, da qual resulta a alta dureza desse mineral.

A cela unitária do berilo, ou seja, a menor porção do cristal que contém todas as feições estruturais, geométricas e químicas, foi determinada por Bragg & West (1926), que encontraram valores de a_o= 9,21$\pm$0,01 Ângstrons e c_o= 9,17$\pm$0,001 Ângstrons. As dimensões de a_o e c_o variam com a composição química do mineral. Bakakin **et al.** (1962), concluíram que em berilos onde o Al permanece constante e o Be é parcialmente substituído pelo Li, há um aumento do parâmetro c_o e, em menor escala, do parâmetro a_o. Por outro lado, em berilos com teor de Be constante onde o Al foi substituído pelo Li, a dimensão c_o muda ligeiramente, enquanto que a_o muda em ordem maior (Radcliffe & Campbell, 1966). Substituições estruturais por íons maiores do que o Al e o Be resultam em uma expansão da cela na direção do eixo c, ao passo que os íons de raios iônicos grandes, quando aprisionados nos canalículos estruturais, causam uma expansão na direção do eixo a.

Neste trabalho, foram realizados estudos de difração de raios X, para a obtenção de padrões de difração característicos, de uma amostra representativa de cada jazida estudada (Figuras 2, 3 e 4), para determinação dos parâmetros de cela unitária das esmeraldas colombianas. Tais estudos foram realizados em um goniômetro Carl Zeiss, modelo URD-6. Os padrões de difração, a sua comparação com outros berilos e a sua representação gráfica foram realizados com a ajuda dos programas de computador APX-61, AJ4 e LCLSQ versão 8.4.

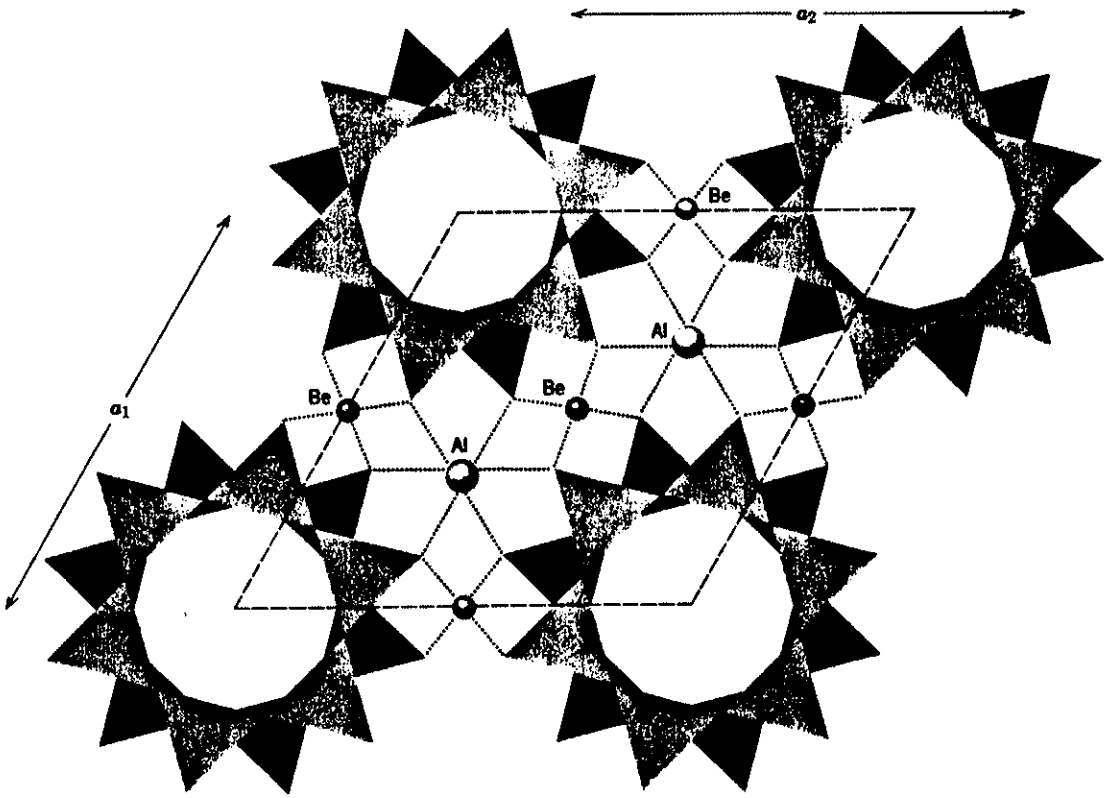


Figura 1- Estrutura cristalina do berilo projetada na face do pinacóide basal. A estrutura é caracterizada pela presença de anéis hexagonais compostos por tetraedros SiO_4, formando canais vazios na direção do eixo cristalográfico **c** (Extraída de Gibbs, 1968).

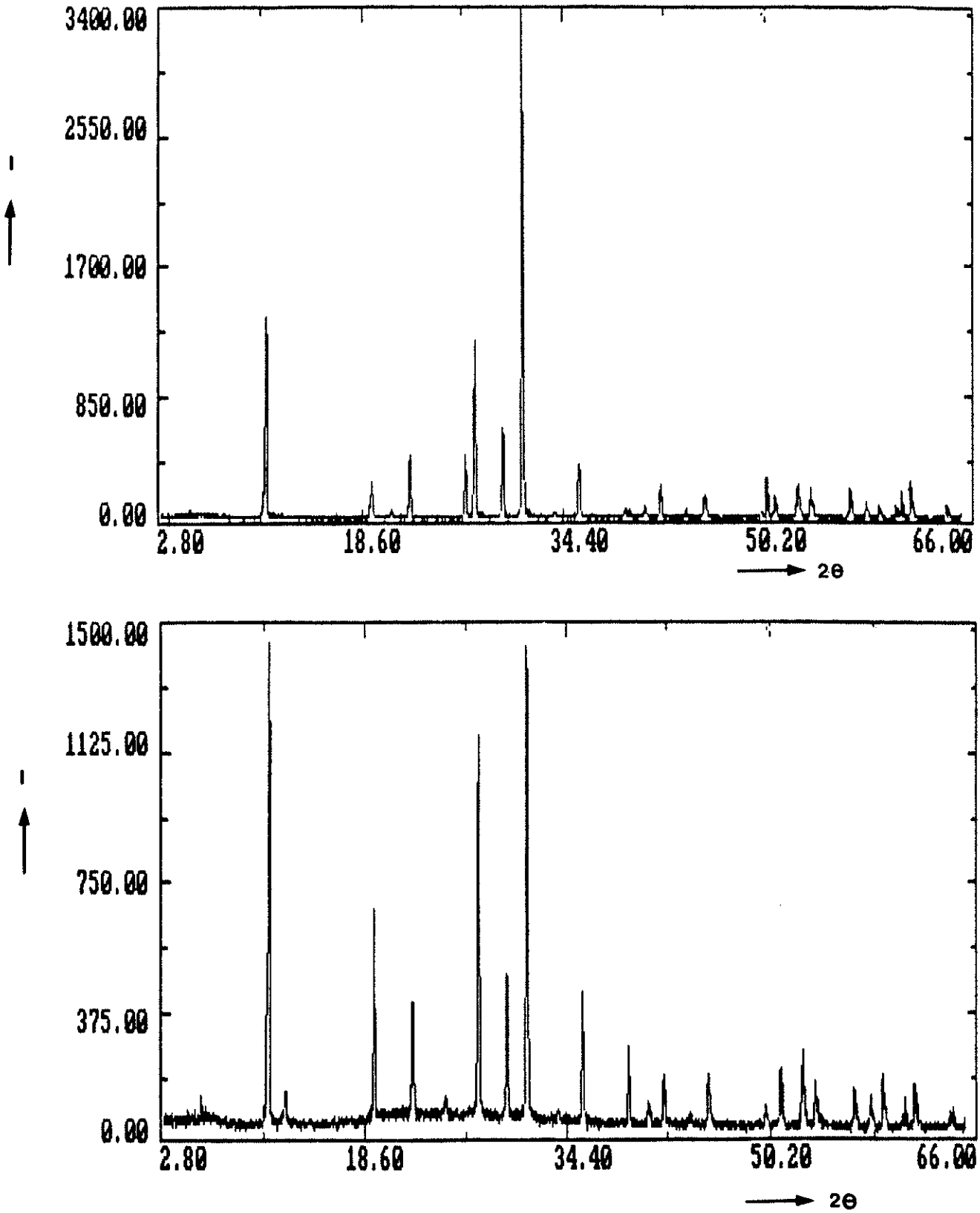


Figura 2- Difratogramas de esmeraldas das jazidas de Coscuez e Chivor, obtidos com radiação CuK e filtro de Ni.

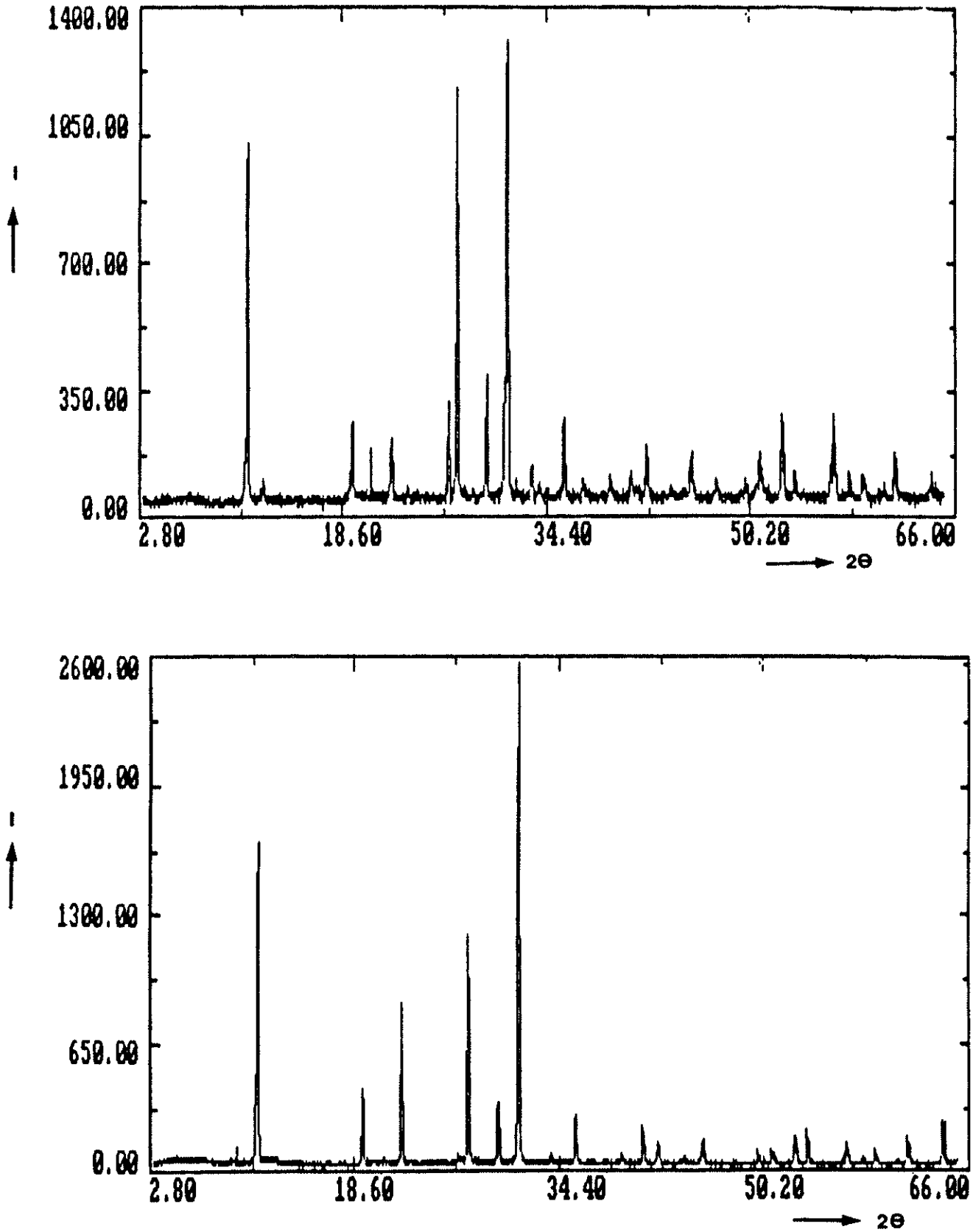


Figura 3- Difratogramas de esmeraldas das jazidas de Muzo e Pacho, obtidos com radiação CuK e filtro de Ni.

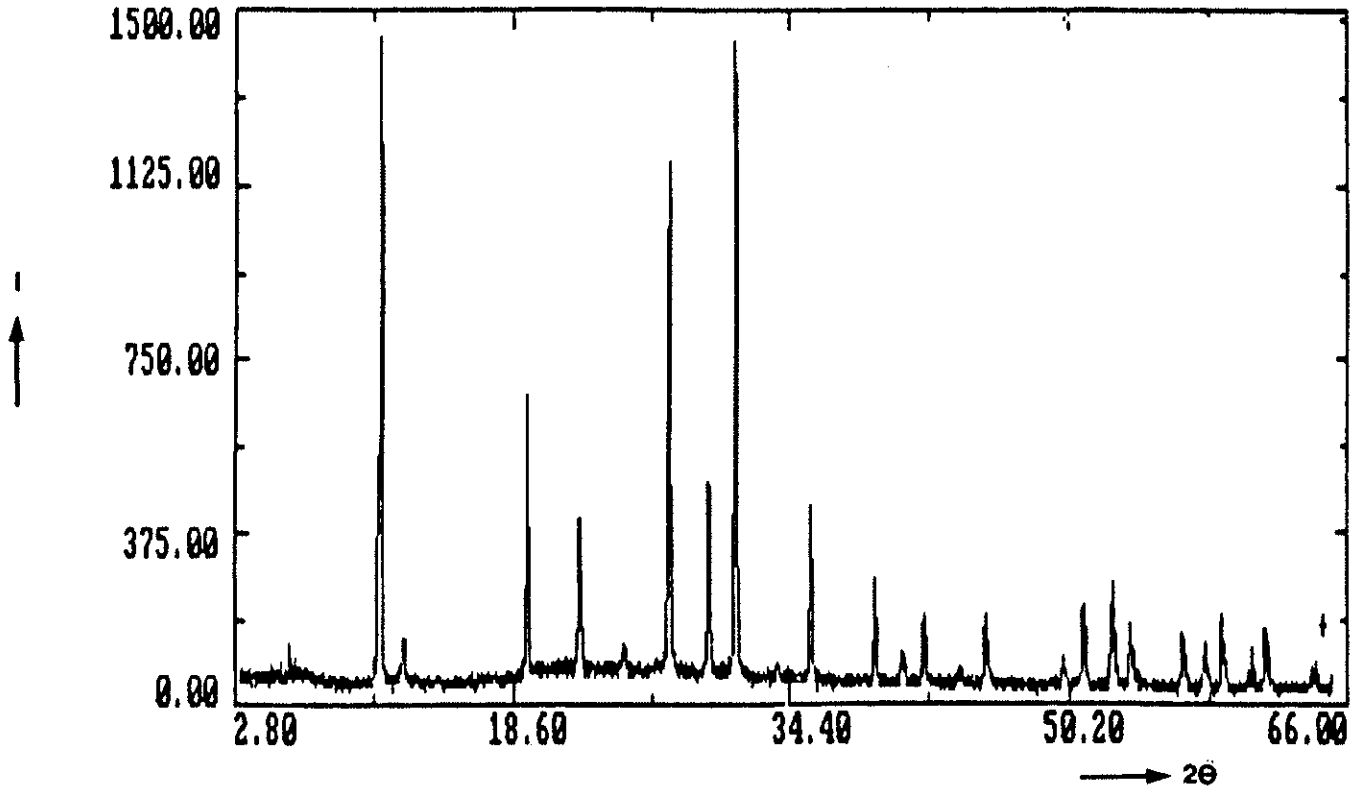


Figura 4- Difratograma de uma esmeralda representativa da jazida de Yacopí, obtido com radiação CuK e filtro de Ni.

Os valores obtidos para tais parâmetros e a comparação com dados existentes na literatura mostram que não existe grande variação entre dados obtidos, para as esmeraldas da Colômbia, Brasil, Austrália, Austria e outros berilos, conforme mostram as Tabelas 1 e 2.

A esmeralda cristaliza no sistema hexagonal, na classe 6/mmm, onde são possíveis as formas prismas hexagonal e dihexagonal, bipirâmides hexagonais e dihexagonais e pinacóide basal (Figura 5). Contudo, os cristais de esmeralda usualmente exibem morfologia simples, onde estão sempre presentes um prisma hexagonal e o pinacóide basal.

Raramente aparecem outras formas cristalográficas adicionais e, quando isso acontece, apresentam-se incompletas e/ou na forma de faces vicinais. Esse fato, discutido por Sinkankas (1981), foi observado nos cristais das minas estudadas e, também, em trabalhos recentes sobre as jazidas de Santa Terezinha de Goiás (Mendes, 1989) e Itabira (Souza, 1989).

As principais propriedades físicas da esmeralda são a dureza relativa, que varia entre 7,5 a 8 na escala de Mohs; o peso específico, cujo valor oscila entre 2,65 e 2,78; e os índices de refração, nE = 1,571 e nO = 1,577. Essas e outras propriedades variam ligeiramente de jazida para jazida, denotando diferenças nos processos genéticos nos diferentes locais.

Um estudo geral das variedades de berilo até hoje determinadas, demonstrou a existência de três grupos principais, com valores distintos de índice de refração que dependem da variedade da cor. O primeiro grupo inclui as águas-marinhas e outros berilos de cor mais pálida; o segundo grupo é formado pela variedade rosa e outros berilos alcalinos; e o terceiro é representado pela esmeralda.

Durante este trabalho foram determinados os índices de refração de cinco esmeraldas de Muzo, três de Yacopí, duas de Pacho, quatro de Coscuez e três de Chivor, utilizando-se o refratômetro gemológico existente no centro de Gemologia da Universidade Federal de Ouro Preto. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Os índices de refração das esmeraldas da Colômbia são relativamente mais baixos que os valores referentes às esmeraldas das demais localidades usadas na comparação, conforme dados da Tabela 3.

A densidade da esmeralda varia, significativamente, entre as diversas jazidas (Gubelin, 1953). Essas variações podem estar relacionadas aos tipos de inclusões cristalinas presentes nas esmeraldas de cada localidade.

Ocorrência	a_o (Å)	c_o (Å)	Volume (Å^3)
Coscuez	9.20356±0,003	9,19192±0,008	674,2923
Chivor	9,20710±0,003	9,17432±0,001	673,3243
Muzo	9,19204±0,005	9,17466±0,001	671,4739
Pacho	9,19931±0,003	9,18268±0,008	672,9935
Yacopí	9,20767±0,005	9,17022±0,001	673,3024

Tabela 1- Parâmetros unitários de esmeraldas das jazidas de Coscuez, Chivor, Muzo, Pacho e Yacopí, Colômbia, calculados a partir dos diagramas de pó mostrados nas Figuras 2, 3 e 4.

Ocorrência	a_o (Å)	c_o (Å)	c/a
Itabira Brasil	9,226	9,204	0,997
Austrália	9,188	9,189	1,0
Esmeralda sintética	9,185	9,216	1,003
Colômbia	9,202	9,176	0,997
Berilo "normal" com água	9,212	9,193	0,998
Berilo de Arizona	9,20	9,30	0,989
Berilo com 1.84% de álcalis	9,202	9,183	0,997
Berilo com 3.39% de álcalis	9,202	9,209	1,0
Berilo com 7.23% de álcalis	9,202	9,227	1,003

Tabela 2- Parâmetros unitários médios da esmeralda da Colômbia, comparados com dados de esmeralda e berilos da literatura extraídos de Sinkankas (1981) e Souza (1988).

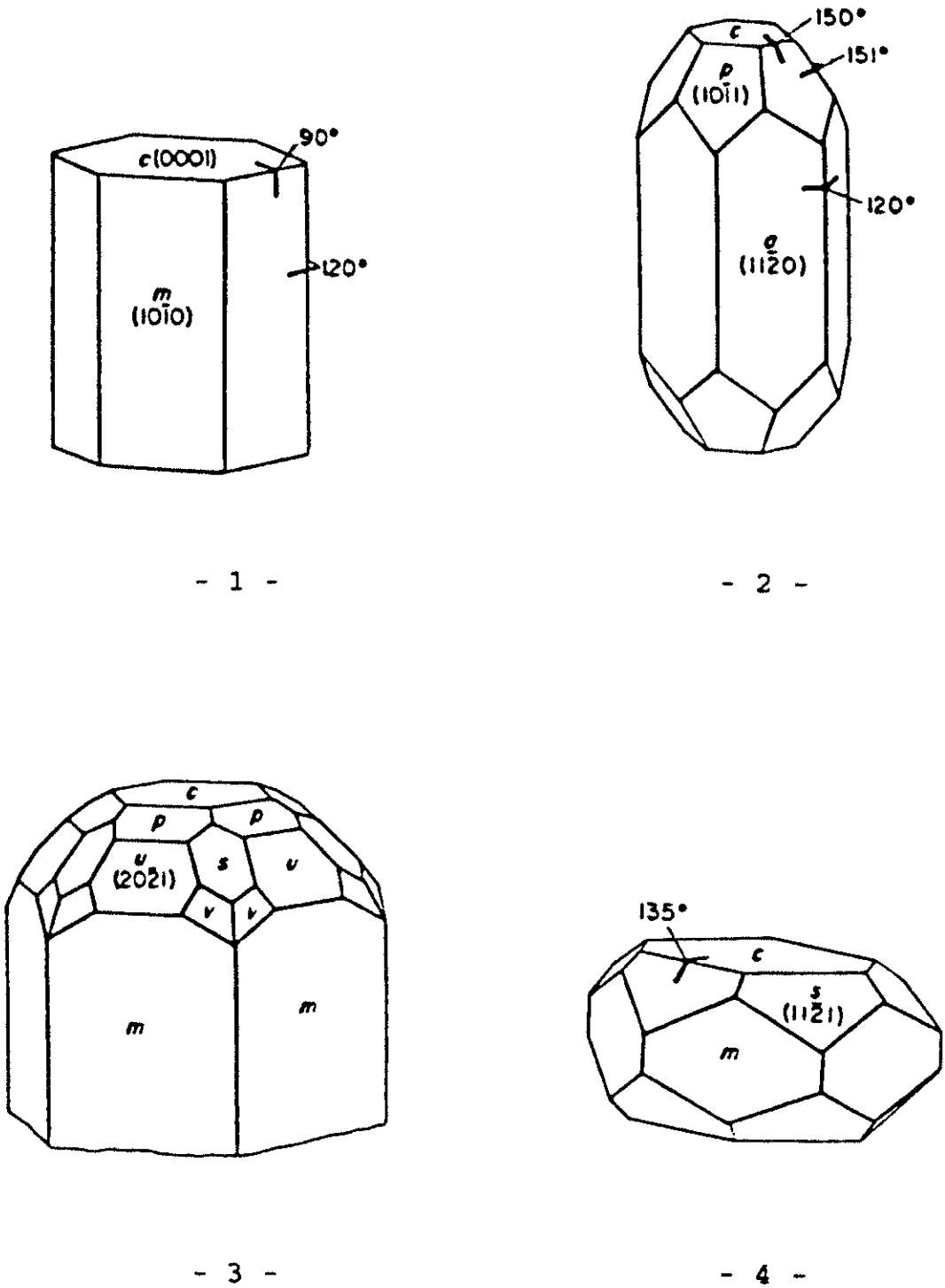


Figura 5- Hábitos cristalinos das principais variedades gemológicas do berilo. O cristal Nº 1 mostra o hábito comum da esmeralda, sendo constituído por um prisma hexagonal (m) e um pinacóide basal (c). O cristal Nº 2 é um heliodoro onde aparecem o prisma hexagonal (a), a bipirâmide hexagonal (p) e o pinacóide (c). O cristal Nº 3 é uma água-marinha composta pelo prisma hexagonal (m), bipirâmides hexagonais (u), (p) e (s), pinacóide (c) e bipirâmide hexagonal (v). Finalmente o cristal Nº 4 é uma morganita constituída pelo prisma hexagonal (m), pinacóide (c) e bipirâmide hexagonal (s) (Extraído de Sinkankas, 1981).

Ocorrência	nE	nO	D	Referências Bibliográficas
Colômbia Muzo Coscuez Pacho Yacopí Chivor	 1,564 1,578 1,570 1,569 1,565	 1,570 1,584 1,576 1,579 1,571	 2,70 2,609 2,70 2,704 2,730	Este trabalho
Áustria Habachtal	1,584	1,591	2,704	Eppler (1973)
Austrália Poona	1,572	1,577	2,675	Mumme (1982)
Brasil Sta.Terez. Itaberaí	 1,584 1,580	 1,592 1,588	 2,711 2,700	 Mendes (1989) Sauer (1982)
Índia Rajasthan	1,580	1,588	2,746	Gubelin (1951)
Paquistão Swat	1,588	1,595	-----	Gubelin (1982)
Rússia Urais	1,580	1,588	2,74	Gubelin (1982)

Tabela 3- Quadro comparativo mostrando os índices de refração e a densidade relativa de esmeraldas da Colômbia, Austria, Austrália, Brasil, Índia, Paquistão e Rússia. Os índices de refração e a densidade das esmeraldas da Colômbia são relativamente mais baixos que os valores referentes às esmeraldas das demais localidades usadas na comparação.

No decorrer deste trabalho foram determinadas as densidades de cinco esmeraldas de Muzo, três de Yacopí, duas de Pacho, quatro de Coscuez e três de Chivor, cujos valores são mostrados na Tabela 3.

Na referida Tabela aparecem, também, as densidades de esmeraldas de vários países, onde se observa que o material da Colômbia possui densidades semelhantes às das esmeraldas das demais localidades usadas na comparação. Quanto aos índices de refração, as esmeraldas das demais localidades possuem valores maiores que o material da Colômbia, à exceção da esmeralda de Poona, Austrália.

A intensidade da cor depende de impurezas contidas na estrutura cristalina, tais como crômio, ferro e vanádio, que substituem o alumínio na estrutura cristalina. Comumente, a esmeralda mostra-se translúcida devido a fissuras, fraturas e inclusões, apresentando transparência perfeita somente em casos excepcionais.

Embora o berilo puro seja praticamente desconhecido na natureza, resultados de análises feitas por Muller (1853, **apud**. Sinkankas, 1981) em berilos de Tirschenreuth, mostram aproximação com a composição ideal, ou seja 66,7 a 67% de SiO_2; 20,0 a 19,8% de Al_2O_3; 13,0 a 13,2% de BeO e 1 a 0,8% de óxido de ferro. Entre as esmeraldas colombianas, o SiO_2 varia de 65,25 a 66,6% em Muzo; de 65,15 a 66,6% em Chivor e de 64,18 a 65,55% em Somondoco. Já o Al_2O_3 varia de 17,62 a 17,7% em Muzo; de 17,7 a 17,89% em Chivor e de 17,04 a 18,84% em Somondoco. Elementos estranhos, também conhecidos como impurezas, podem ocorrer sob a forma substitucional ou como íons, tais como Cs^+, K^+, Na^+, Ca^{2+}, aprisionados nos canalículos estruturais do berilo.

A água geralmente está presente em numerosos espaços nos cristais de berilo, podendo ser observada macroscopicamente. Por outro lado, a água que ocorre nos canais pode ser detectada em altas e baixas temperaturas. Bakakin & Belov (1962) identificaram dois tipos de água no berilo; o primeiro tipo é a água que é desprendida em baixas temperaturas e o segundo tipo, em temperaturas elevadas. Wood & Nassau (1968) obtiveram linhas de absorção no infravermelho devido a esses dois tipos de água e $C0_2$, todos localizados nos canais do berilo. A água do tipo I está localizada no canal com o vetor H-H paralelo ao eixo **c** do cristal, enquanto que a água tipo II, associada com íons alcalinos próximos, aparece rotacionada de 90° pelo campo elétrico do íon alcalino, produzindo dicroísmo oposto ao do tipo I.

O crômio é considerado o principal fator responsável pela cor verde da esmeralda; poucas análises, no entanto, mostram a presença desse elemento. Segundo Sinkankas

(1981), as análises de esmeralda em que o crômio não foi detectado, refletem mais as dificuldades analíticas do que a simples ausência do elemento.

O sódio é a impureza mais comum, sendo encontrado em quase todos os berilos pegmatíticos. Contudo, em uma dada amostra, em termos de quantidade total, pode ser superado pelo césio.

O vanádio é um elemento raro no berilo, porém, às vezes, em algumas esmeraldas, como nas colombianas, é considerado como um dos principais agentes corantes (Wood & Nassau, 1968).

O ferro foi estudado nas esmeraldas naturais por Schrader (1981, 1983, **apud.** Schwarz, 1987), que notou concentrações elevadas em esmeraldas do Brasil, Rússia, Austria e Paquistão, com teores entre 0,51 e > 0,64%. Concentrações significativamente mais baixas são exibidas pelas esmeraldas da Colômbia, cujo teor médio de FeO é da ordem de 0,13%.

Nos berilos com álcalis o Li^{+} substitui o Be^{2+} nas posições tetraédricas e o Al^{3+} nas posições octaédricas, sendo que alguns átomos de Al substituem o Be nas posições tetraédricas. Assim, pode-se considerar o berilo como uma série isomórfica entre $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ e (Na, Cs) $Be_2Al(AlLi)Si_6O_{18}$.

O manganês é raro nos berilos, ocorrendo, geralmente, com valores abaixo de 0,2% (Beus, 1966). Titânio, escândio, cobalto, níquel e cobre também são muito raros, ocorrendo em teores reduzidos. Outros elementos, tais como B, Cl, Ga, P e Ta, são encontrados em quantidades pequenas nos berilos (Sinkankas, 1981).

Através da espectroscopia óptica, foi possível detectar linhas de absorção dos raios luminosos que atravessam a esmeralda e registrar absorções típicas dos agentes corantes. Desta forma, Vauquelin (1798, **apud.** Sinkankas, 1981) diagnosticou o crômio como um dos agentes corantes nesta gema. O segundo elemento químico corante relatado nas esmeraldas foi o vanádio, quando Wild & Klemm (1926, **apud.** Sinkankas, 1981) estudando as esmeraldas dos Montes Urais determinaram a sua presença graças à espectrometria. Contudo, o papel corante desses elementos só foi confirmado quando Schmetzer **et al.** (1978, **apud.** Sinkankas 1981) observaram coincidência geral das curvas de absorção nas esmeraldas sintéticas ricas em vanádio e nas ricas em crômio.

O ferro tem sido considerado outro possível cromóforo da esmeralda, estando o aumento de seu teor associado à tonalidade azul observada em algumas gemas.

3.2 Aspectos Geoquímicos

Conforme assinalam Goldschmidt 1954; Beus 1966; Mason, 1966, **apud**. Beus, 1972, o berílio é um elemento relativamente raro na crosta terrestre, aparecendo com abundância inferior a três partes por milhão. A maior porcentagem desse elemento é encontrada em minerais formadores de rochas comuns, tais como plagioclásio, mica e argila, e não em minerais ricos em Be.

O Be é concentrado nos fluidos residuais de rochas ígneas cristalizantes junto com álcalis, sílica, alumina, terras raras e outros metais litófilos, assim como com elementos e complexos voláteis típicos, tais como fluoretos, hidróxidos, boro e fósforo (Mulligan, 1968; **apud**. Hall, 1978).

À medida que avança a cristalização de um magma, as concentrações de Be aumentam progressivamente no fluido. Isso gera uma concentração maior de Be em rochas sucessivamente mais jovens de séries geneticamente relacionadas, até alcançar um ponto de enriquecimento no qual os minerais de Be só se formam na presença de agentes complexos, como por exemplo F^- ou $C0_3^{2-}$, que mantêm uma proporção alta de Be nos líquidos residuais. Esses complexos, normalmente de natureza redutora e ácida, permitem o transporte de Be em soluções hidrotermais.

Se o fluido se tornar alcalino ao reagir com carbonatos preexistentes, ou a pressão parcial dos voláteis exceder à pressão total do sistema, os complexos se tornarão instáveis e precipitarão as associações minerais presentes nos fluidos hidrotermais.

Em rochas ígneas o aumento no conteúdo de Be é proporcional ao de sílica e de álcalis. O conteúdo médio de Be em peridotitos é menor que 0,25 ppm. enquanto que em bassaltos e gabros é de aproximadamente 0,5 ppm e em riólitos e granodioritos é de mais ou menos 5 ppm (Forero, 1987). Mas, pelo fato das relações serem complexas, em rochas silicáticas, o conteúdo de Be atinge um máximo à medida em que aumenta o conteúdo de sílica; além disso, o conteúdo médio em rochas plutônicas é mais alto que em rochas vulcânicas.

A concentração máxima aparente de Be, alcançada durante um processo magmático por um magma de composição granítica, é de 180 ppm. Na maioria dos depósitos hidrotermais, o Be é ainda mais escasso, constituindo menos de 1 ppm (Griffitts, 1973).

Quando os minerais geradores de rocha são alterados e o Be é liberado, este é

absorvido rapidamente pelos minerais argilosos, por isso, o Be migra muito pouco em águas normais. Uma migração de Be em pequena escala pode ser gerada pelas águas ricas em sais, carbonatadas ou ácidas.

4. CONTEXTO GEOLÓGICO DA ESMERALDA DA COLÔMBIA

Os Andes colombianos são representados, em sua maior parte, pelas Cordilheiras Ocidental, Central e Oriental, compostas por diversos segmentos que sofreram diferentes histórias geológicas desde o Proterozóico até o Cenozóico (Figura 6).

A Cordilheira Ocidental e o flanco ocidental da Cordilheira Central foram considerados, por Forero (1991), como resultantes da acresção Pós-Jurássica possuindo um embasamento representado por crosta oceânica. O sistema de falhas de Romeral (Figura 7) separa essa região daquela que constitui o flanco oriental da Cordilheira Central e a Cordilheira Oriental, cujo embasamento metamórfico Pré-Ensiano, corresponderia a um terreno alóctone que colidiu com a borda continental da América do Sul no Siluriano-início do Devoniano (Forero, op. cit.).

Kutina (1970), em um esquema tectônico regional da Colômbia, usando os dados relacionados com a tectônica do Panamá, Colômbia e Venezuela, verificou que o eixo maior da zona esmeraldífera corresponde ao espaço entre as duas principais falhas regionais de Panamá, que foram, hipoteticamente, prolongadas em direção à Colômbia (Figura 7). A partir dessas considerações o autor sugere a possível existência de uma zona tectônica regional profunda que controlou a distribuição das ocorrências de esmeralda na Cordilheira Oriental.

Beus & Minnev (1972) sugerem a existência de uma zona tectônica regional profunda, baseados na direção de alguns rios importantes, dentro e perto das regiões esmeraldíferas (Minero, Cantino, Garagoa, Guavio, Gachetá, entre outros) os quais possuem a mesma direção das principais estruturas geológicas da Cordilheira Oriental.

Nas regiões esmeraldíferas as dobras e os principais sistemas de falhas têm uma direção definida no sentido NEN, em correspondência com o "trend" estrutural dessa parte da cordilheira. De fato, todas as minas de esmeralda estão situadas dentro ou bem próximo às falhas regionais com sentido NEN, embora ainda falte muito para o entendimento da tectônica e do controle estrutural das mineralizações.

Na Cordilheira Oriental as minas de esmeralda definem dois cinturões estreitos de mineralização, aproximadamente paralelos e separados por 110km, denominados Cinturão Oriental e Ocidental, respectivamente.

O primeiro localiza-se na região do território Vasquez-Yacopí, nos estados de Boyacá e Cundinamarca, onde se encontram os distritos mineiros de Muzo, Coscuez, Peñas Blancas e

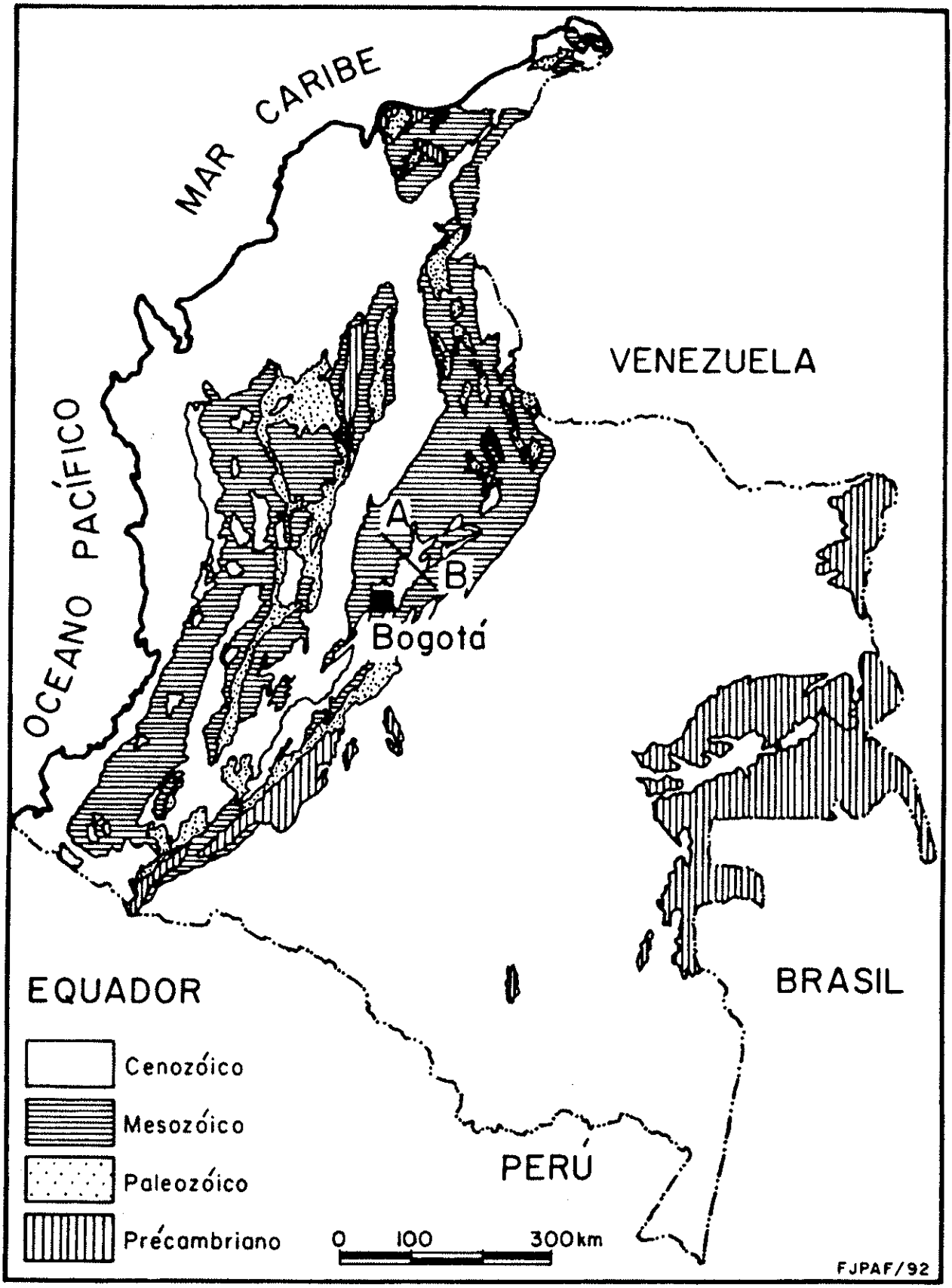


Figura 6- Esboço geológico simplificado da Colômbia. Os pontos A e B encerrram as principais jazidas de esmeralda do país.

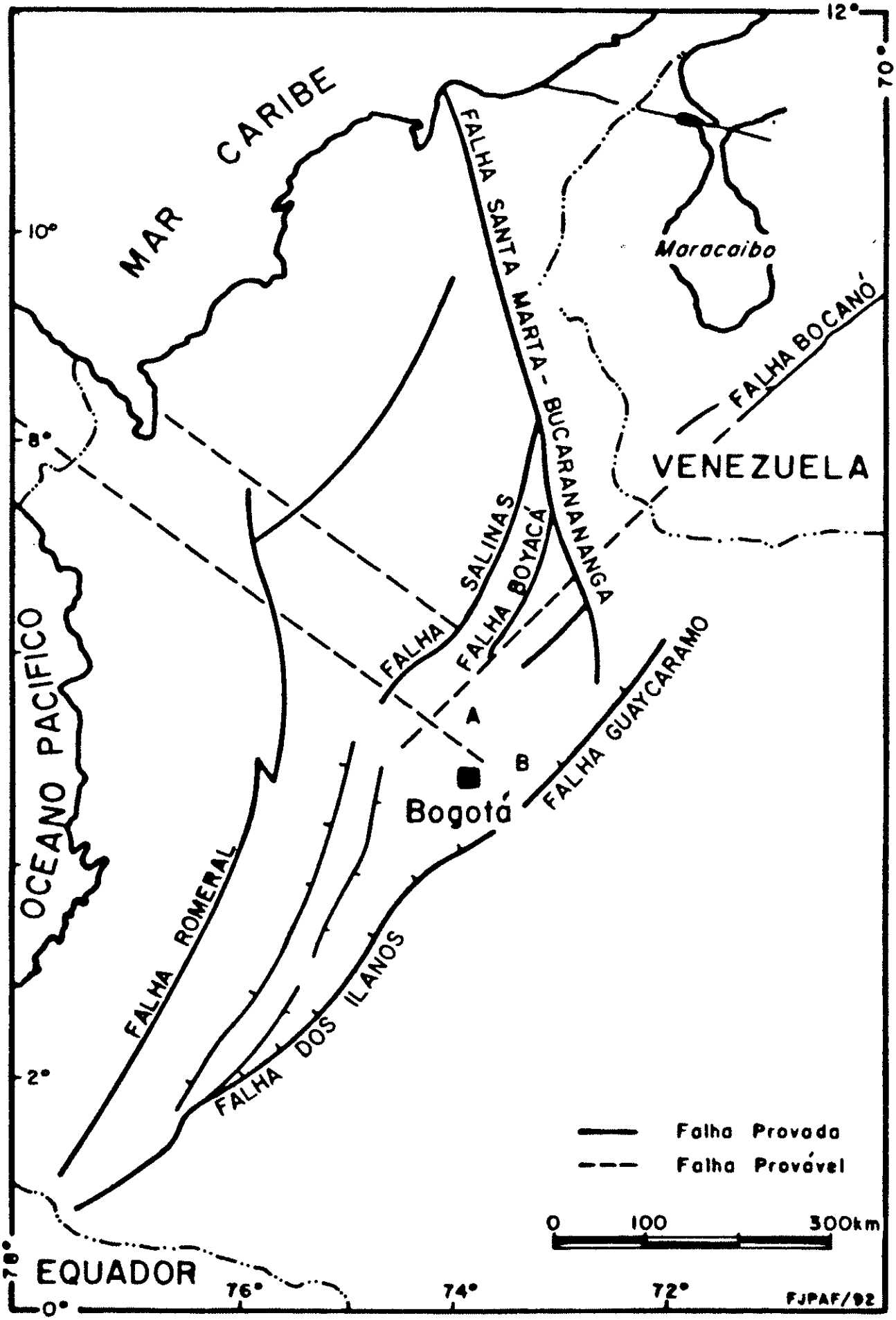


Figura 7 - Esboço estrutural da Cordilheira Oriental da Colômbia mostrando os sistemas de falhas principais NE-SW, cruzados por falhas prováveis NW-SE na região onde estão situadas as jazidas de esmeralda assinaladas pelas letras A e B.

Yacopí, assim como várias manifestações, entre as quais se destacam El Peñón, La Corona, La Calichona, Penjamo, Aposentos e Pacho. O segundo é delineado pelas minas de Las Cruces, La Vega de San Juan e Chivor e as manifestações de Pavarañado, Sagrada Família, Achiote e Gualí, dentre outras (Figura 8).

Renz (1956, **apud**. Hall 1978), considera que as ocorrências de esmeralda definem um cinturão de 70km de largura, com direção N30W, desde o setor de Gachalá-Somondoco até o setor de Muzo-Peñas Blancas. No entanto, até agora não foram encontrados depósitos na área intermediária desses setores, embora existam notícias da ocorrência de esmeraldas nas minas de sal de Nemocón (Scheibe, 1933) e Zipaquirá (McLaughlin & Arce, 1971).

4.1 O Cinturão Esmeraldífero Oriental

Encontra-se no lado leste da Cordilheira Oriental, entre 900 e 2000m de altitude e com direção N32E. Os depósitos de Gachalá, situados no extremo sul do Cinturão, encontram-se aproximadamente a 75km a NEE de Bogotá e, a partir daí, o Cinturão estende-se 33km ao N, ligando essas minas com as de Chivor. Diferentes autores atribuem a mesma origem para os diversos depósitos do Cinturão Oriental devido às suas semelhanças mineralógicas e geológicas (Hall, 1978; Escovar, 1975; entre outros).

Neste cinturão encontram-se as unidades estratigráficas Farallones do Devoniano-Carbonífero, além de Calizas do Guavio, Lutitas de Macanal, Arenitos das Juntas, Fómeque e Une do Cretáceo Inferior. As mineralizações esmeraldíferas ocorrem nas formações Calizas do Guavio e Lutitas de Macanal. Pequenos corpos de lamprófiros intrudem as rochas da formação Lutitas de Macanal no povoado de Pajarito (Figura 9).

A tectônica dessa parte da cordilheira é dominada por falhas inversas de alto ângulo, com direção N32E. Provavelmente, essas falhas comportaram-se, originalmente, como fraturas normais durante a orogenia Pré-Jurássica (Orogenia Herciana), limitando uma série de blocos paleozóicos (Escovar, 1975; Ulloa, 1980). Posteriormente, movimentos durante o Cretáceo Inferior reativaram as mesmas através de uma orogenia mais recente (Orogenia Andina). Parece que novas falhas com direção E-W foram originadas durante a segunda fase da Orogenia Andina, afetando as falhas antigas.

Escovar (1975) observou que em Gachalá as mineralizações de esmeralda estão controladas tectonicamente. As zonas produtivas localizam-se na zona de falha, a menos de 200m das falhas em brechas ou fraturas e veios, e provavelmente associada a elas, característica que se poderia estender por todo o Cinturão Oriental.

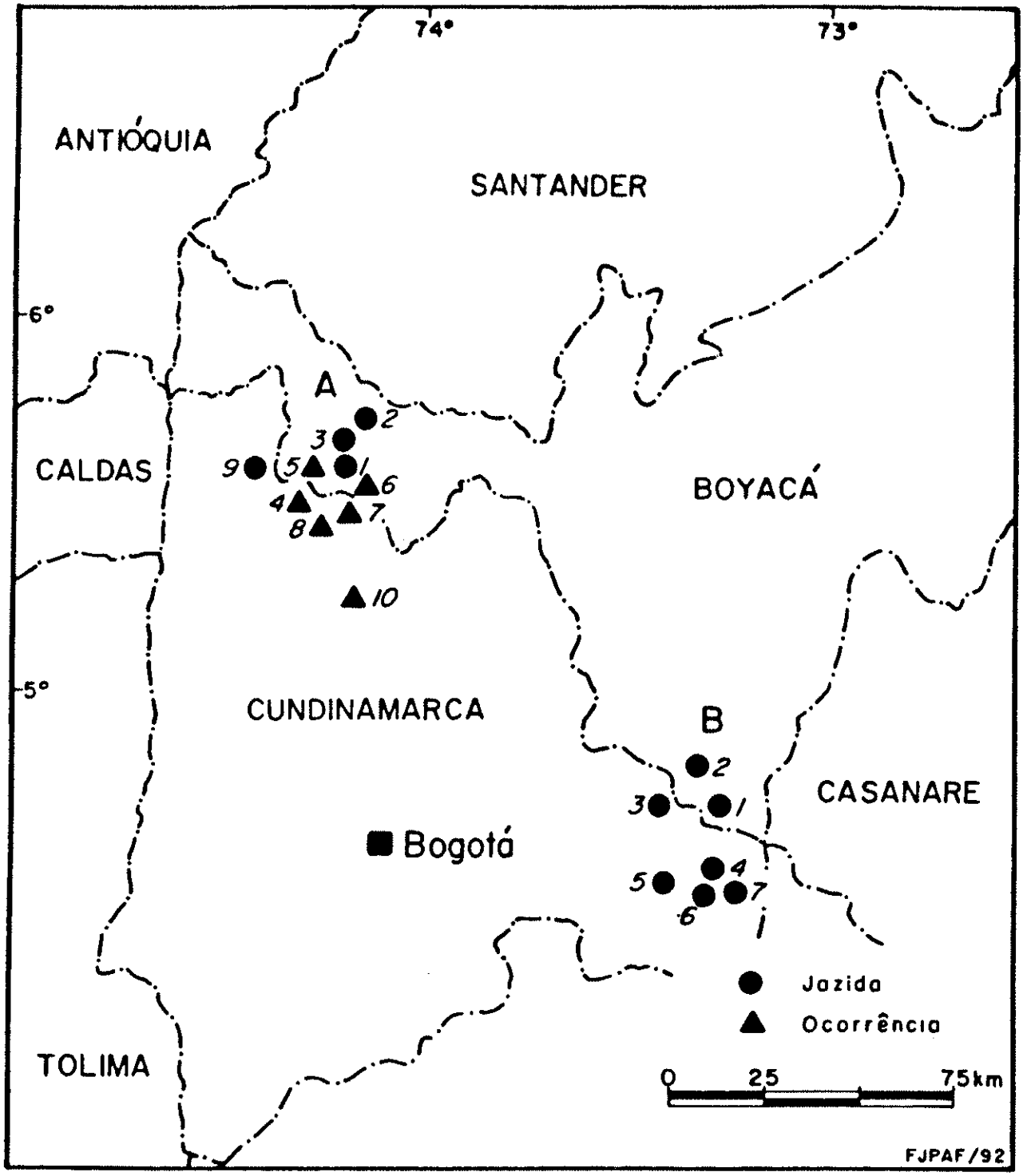


Figura 8- Localização geográfica das jazidas e ocorrências de esmeralda da Colômbia nos cinturões Esmeraldíferos Ocidental (A) e Oriental (B).
A: 1- Muzo, 2- Peñas Blancas, 3- Coscuez, 4- La Calichona, 5- La Corona, 6- Cooper, 7- Pénjamo, 8- Aposentos, 9- Yacopí, 10- Pacho.
B: 1- Chivor, 2- Buena Vista, 3- Mundo Nuevo, 4- Vega de San Juan, 5- Gachalá, 6- Las Cruces, 7- El Diamante.

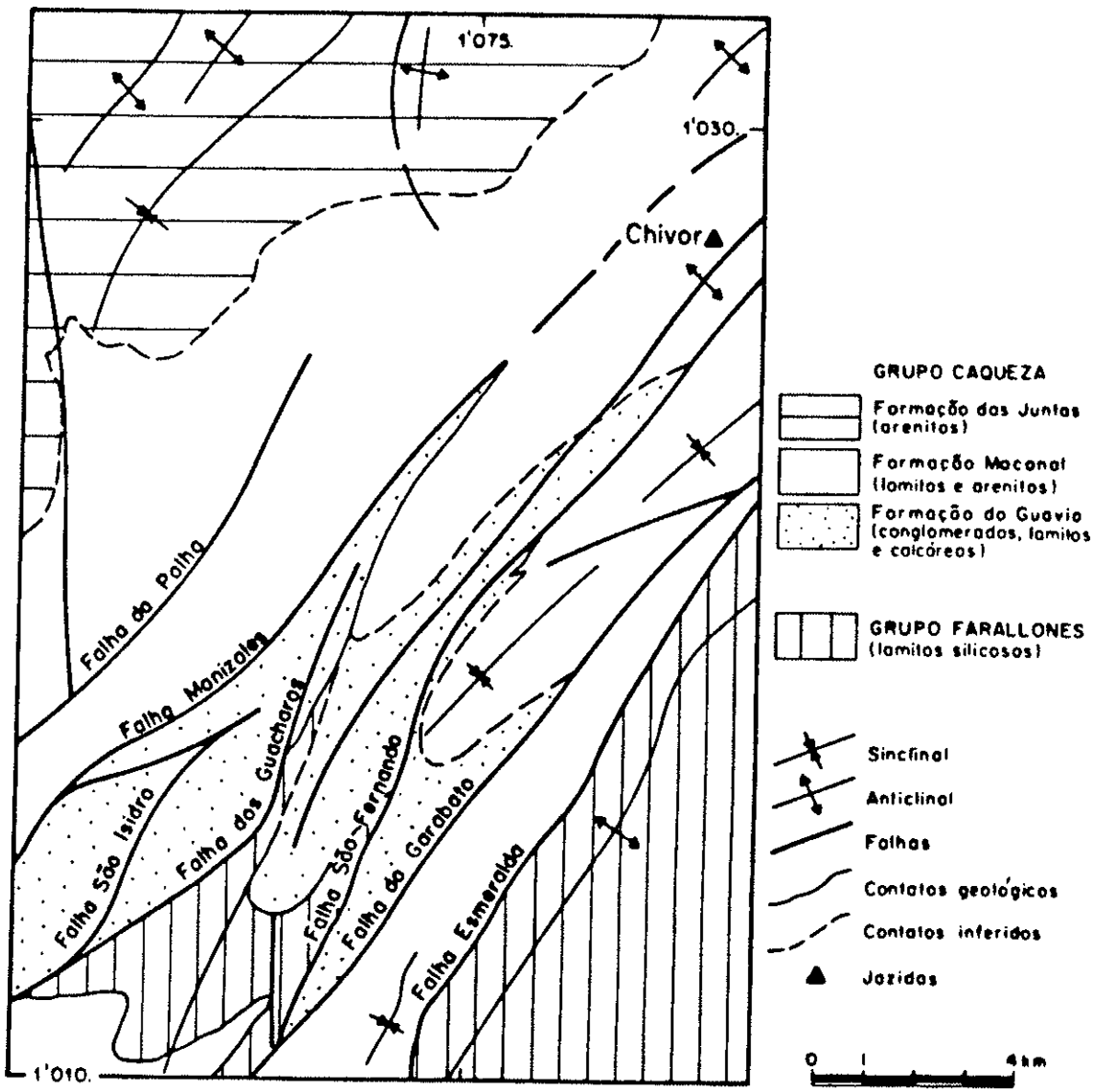


Figura 9- Mapa geológico simplificado da região de Chivor situado no Cinturão Esmeraldífero Oriental.

As principais jazidas desse cinturão ocorrem nos calcários do Guavio (Distrito de Gachalá) e nos folhelhos de Macanal (Distrito de Chivor), dentro de uma seqüência de argilitos pretos e cinzas e raramente de calcários, com intercalações delgadas de lamitos, arenitos e, em menor proporção, de carbonatos (Escovar, 1975; Ulloa & Rodríguez, 1976).

Neste Cinturão as mineralizações de esmeralda quase sempre estão relacionadas a brechas de falhas, compostas por fragmentos de argilitos pretos e folhelhos cinza, com uma matriz mineralizada cimentada por caulim e pirita e, em menor proporção, a veios, os quais são mais frequentes no distrito de Chivor. As mineralizações têm 65m, de comprimento e menos de 15cm de espessura, estando relacionadas com os dobramentos regionais.

Nas brechas a esmeralda associa-se com quartzo, albita, pirita, material carbonoso, calcita e dolomita. Os minerais encontrados nos veios são albita, pirita, esmeralda e quartzo. A albita normalmente está alterada para caulim ou haloisita, Calcita, muscovita e fuchsita, também têm sido identificadas, sendo a calcita somente observada nos estratos produtores de esmeralda. em situação semelhante àquela encontrada no depósito de Muzo.

A paragênese mineralógica no Cinturão Oriental ainda não foi totalmente elucidada. Todavia, Escovar (1975), com base no estudo feito na mina de La Vega de San Juan (Gachalá), tentou sugerir a seguinte paragênese: 1) oligoclásio, 2) dolomita, com traços de berilo, oligoclásio e pirita, 3) pirita, 4) oligoclásio, calcita e traços de rutilo e fluorita, os quais não foram localizados na seqüência paragenética. Observaram-se dois tipos de alteração nas mineralizações desse cinturão: feldspática (oligoclásio) e carbonática (dolomítica). Escovar (op. cit), finalmente comprovou que onde a alteração está ausente, não existe berilo.

4.2 O Cinturão Esmeraldífero Ocidental

Localiza-se no lado oeste da Cordilheira Oriental, entre 850 e 1020m de altitude, com direção N20E. Constitui-se, principalmente, por rochas sedimentares depositadas em bacias de subsidência do Cretáceo e Terciário Inferior (Fabre & Delaloye, 1983).

As características geológicas regionais foram descritas por Ulloa (1980), que reconheceu seqüências marinhas cretáceas e unidades terciárias, predominantemente continentais, pertencentes ao vale médio do Magdalena.

Neste cinturão foram reconhecidas várias unidades estratigráficas que incluem as formações estratigráficas do Cretáceo Superior Simití, La Luna, Lisama, La Paz, La Esmeralda, Colorado, Real, Mesa e Limonitas de Pacho e as unidades do Cretáceo Inferior Rosa Blanca, Paja, Arenitos de Cáqueza, San Gil e Tablazo (Figura 10).

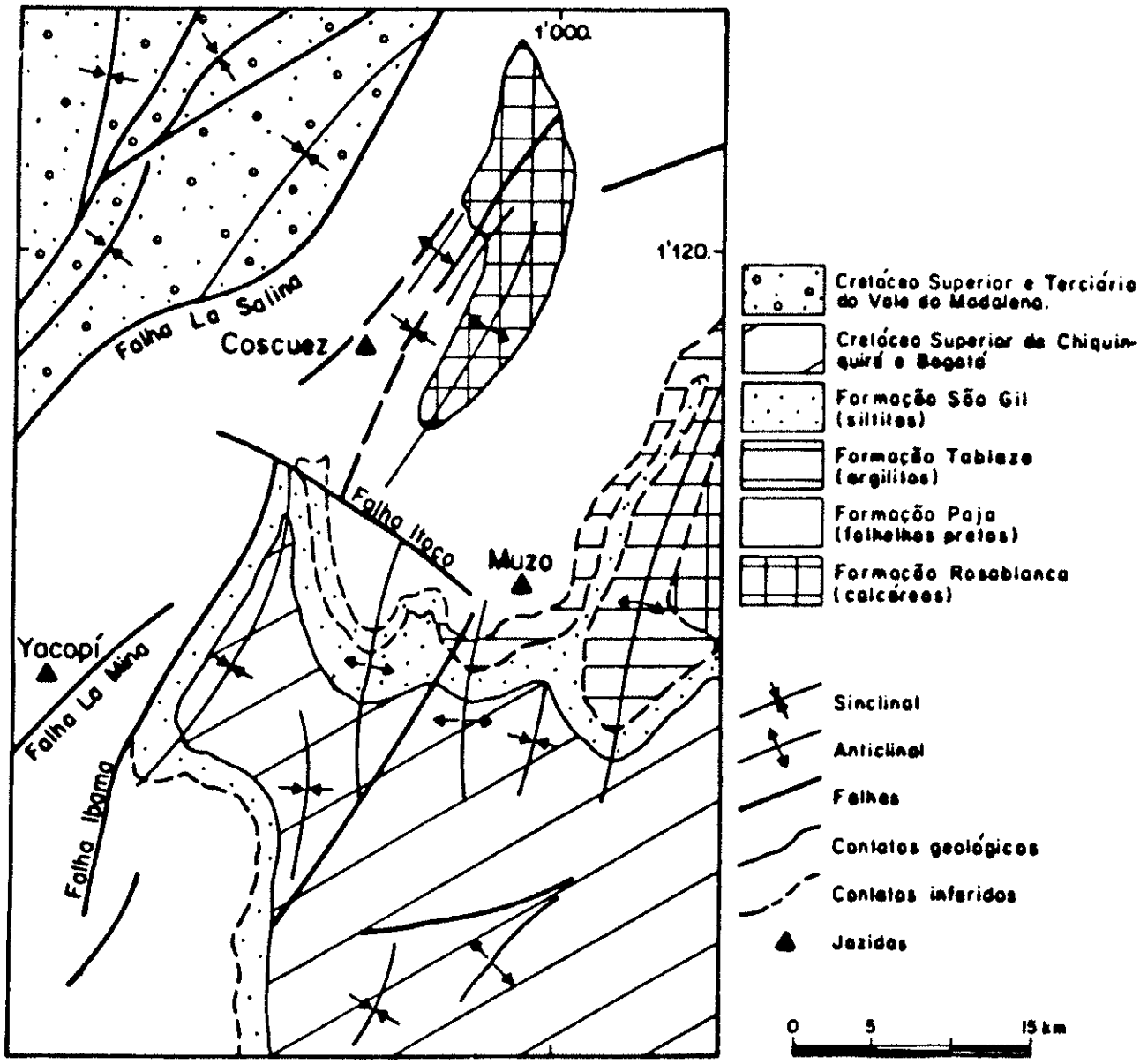


Figura 10- Mapa geológico simplificado da região adjacente às jazidas de Muzo, Coscuez e Yacopí, situados no Cinturão Esmeraldífero Ocidental.

Não existem mapas geológicos detalhados da jazida de Pacho e a sua relação estrutural com as outras jazidas deste cinturão não é clara, razão pela qual ela não foi localizada na figura anterior. As esmeraldas, nesse cinturão, são encontradas dentro das formações estratigráficas Rosa Branca e Paja (Ulloa, 1980; Fabre & Delaloye, 1983).

Nos povoados de Iza e Paipa, a 200km, de Bogotá, na direção N5E, encontram-se pequenos domos vulcânicos de composição traquiandesítica, que intrudem as rochas sedimentares cretáceas e terciárias da região (Ordóñez & Rincón, 1990). O evento que originou esses corpos, assim como as inúmeras manifestações termais dessa área da cordilheira, poderiam estar relacionadas com as esmeraldas (Hall, 1973; Fabre & Delaloye, 1983) mas segundo datações realizadas por Cheilletz **et al.** (1991) e Vidal (1992), as esmeraldas e esses corpos vulcânicos são radiometricamente incompatíveis.

Ainda não está bem esclarecido o controle tectônico dessas mineralizações. Não obstante, tem-se determinado que os depósitos neste cinturão encontram-se na crista de um anticlinal, o qual é atravessado por três sistemas de falhas com direções gerais N20E-N50E. De acordo com Hall (1973), as esmeraldas de Muzo e, em geral, desse cinturão, encontram-se nas gerações de fraturas mais recentes, sugerindo que a mineralização provavelmente ocorreu depois das fases tectônicas principais da Orogenia Andina (Mioceno Superior).

Dadas as difíceis condições da área, além dos trabalhos de garimpeiros e firmas exploradoras, não existem dados concludentes da espessura das camadas que contêm as mineralizações. No entanto, Burgl & Vargas, **apud.** Hubach, (1956) mostram um mapa de Muzo, onde as camadas esmeraldíferas apresentam 600m de espessura. Dadas as relações geológicas e o comportamento tectônico quase similares, poder-se-ia estender esse valor às demais jazidas.

Os principais distritos da região (Muzo, Coscuez, Peñas Blancas, Yacopí, La Corona, La Calichona, Penjamo, Cooper, Aposentos e Pacho) ocorrem em rochas sedimentares do Cretáceo Inferior, correspondentes às Formações Paja e Rosa Blanca.

O depósito de Muzo está localizado a aproximadamente 100km ao norte de Bogotá, e as outras duas mineralizações principais deste cinturão, Coscuez e Peñas Blancas, encontram-se a 12 e 20km, respectivamente, ao norte de Muzo. Yacopí e Pacho, por sua vez, estão localizadas a 25 e 35km ao sul e ao ocidente de Muzo, respectivamente.

A maioria das mineralizações presentes neste cinturão apresentam muitas semelhanças no contexto geológico, na mineralogia e na paragênese, as quais permitiram que

Hall (1978) considerasse uma origem semelhante para os depósitos de Muzo, Coscuez e Peñas Blancas. Contudo, faltam ainda dados para entender a estrutura geral e o controle tectônico das mineralizações.

A esmeralda, nesses depósitos, é extraída quase que exclusivamente de veios de calcita branca com mais ou menos 4cm de espessura que cortam argilitos pretos carbonosos bem estratificados, ricos em pirita e pertencentes à Formação Paja, a qual foi depositada em um ambiente marinho raso durante o Cretáceo Inferior (Ulloa, 1980).

Na mina de Muzo tem-se notado uma zonação vertical e horizontal na mineralogia dos veios, existindo uma seqüência ordenada de mineralização que foi determinada por Hall (1973, 1978) em diversos pontos da mina. Segundo esse autor, o depósito de Muzo apresenta a seguinte paragênese: quartzo + albita; calcita branca + pirita; esmeralda + minerais silicosos + apatita + rutilo + pirita + minerais raros + carvão + albita; carbonatos de terras-raras (parisita e codazzita) + dolomita cinza + pirita ou, ainda, associações isoladas com fluorita, barita ou calcita.

A esmeralda nos depósitos de Coscuez e Yacopí ocorre em veios ricos em carbonato, os quais são de tonalidade clara, com uma espessura de 5 a 10cm e uma extensão vertical de 20m. Os veios mineralizados contêm calcita branca, ocasionalmente com parisita, pirita, codazzita, dolomita e fluorita.

Em Yacopí foi reconhecida a seguinte seqüência de cristalização: 1) oligoclásio, 2) esmeralda + quartzo + pirita, 3) calcita + dolomita, 4) dolomita cinza + pirita e 5) quartzo e albita nas paredes dos veios.

A paragênese da esmeralda de Coscuez não foi ainda elucidada, embora esteja associada com calcita, pirita, fluorita, quartzo e albita. Nos argilitos pretos ocorrem veios de albita e muscovita em carbonatos, muito semelhantes aos de Muzo (Hall, 1978). No depósito de Pacho, a história geral da mineralização é muito semelhante à observada em Muzo, exceto pela ausência de parisita.

Em Peñas Blanca, as esmeraldas ocorrem em veios delgados de calcita que cortam argilitos pretos e cinzas da formação Rosa Blanca (Ulloa, 1980; Hall, 1978). Foi determinada a seguinte seqüência de cristalização nesse depósito: 1) quartzo e albita nas paredes dos veios; 2) formação de grandes cristais de 3 a 4 milímetros de oligoclásio 3) esmeralda, muscovita, helvita; e 4) dolomita cinza e pirita.

5. MINERALOGIA E PETROGRAFIA DAS MINERALIZAÇÕES ESMERALDÍFERAS COLOMBIANAS.

As mineralizações esmeraldíferas colombianas são controladas tectonicamente, encontrando-se no cruzamento de falhas regionais e locais na forma de lentes, veios, bolsões, ou em brechas. Neste capítulo, são apresentadas as principais características das mineralizações das jazidas de Muzo, Pacho, Coscuez, Chivor e Yacopí.

5.1 Mineralizações No Cinturão Esmeraldífero Oriental

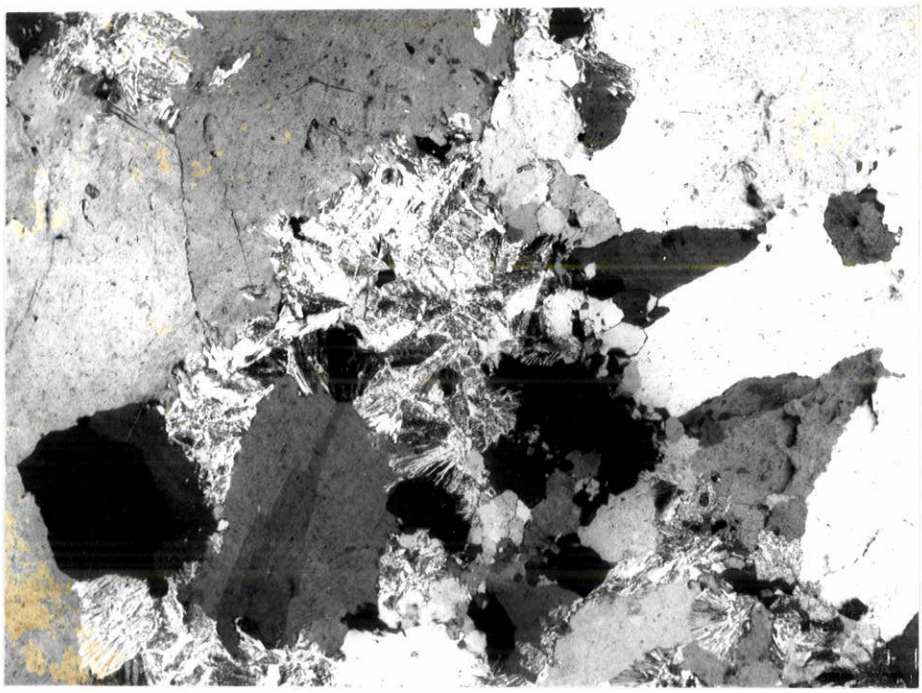
Neste cinturão destacam-se as jazidas dos distritos mineiros de Gachalá e Chivor. É marcante o controle estrutural das mineralizações em todas as jazidas deste cinturão. As áreas produtivas localizam-se nas zonas de cruzamento de falhas, na forma de lentes, veios e fraturas.

As principais jazidas no distrito mineiro do Guavio ocorrem nas rochas sedimentares calcáreas marinhas, pertencentes à Formação Calizas del Guavio. Já no distrito de Chivor, ocorrem numa seqüência de lamitos, folhelhos e arenitos, também marinhos, pertencentes à Formação Lutitas de Macanal.

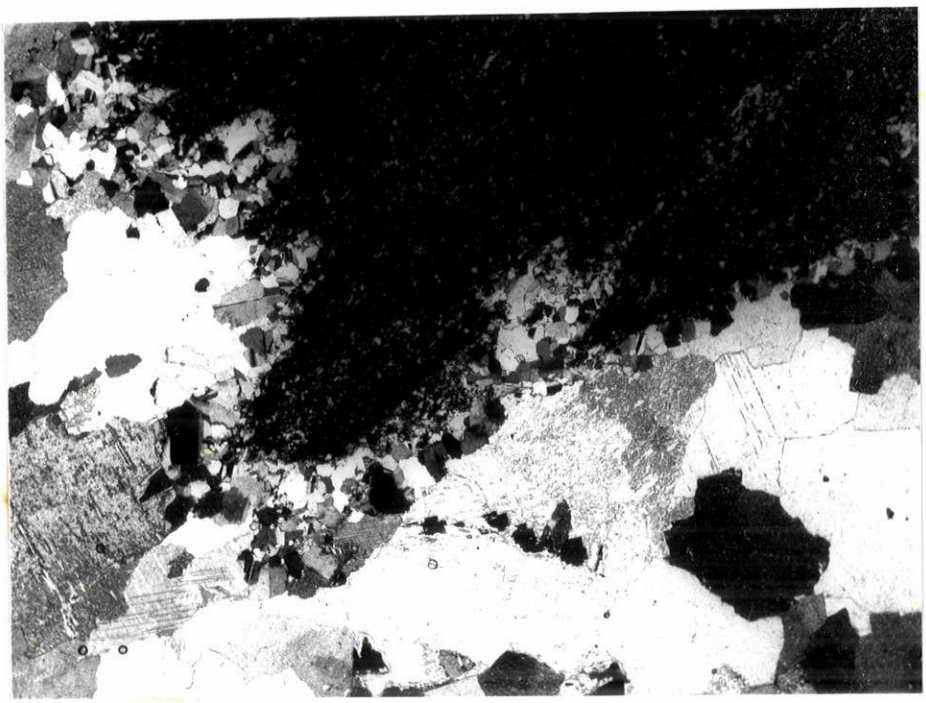
Estudos ópticos e difratométricos de minerais das rochas encaixantes, no distrito de Chivor, mostraram que tais rochas encontram-se totalmente alteradas, por feldspatização e carbonatação. Esses estudos mostraram que o fluido mineralizante, ao penetrar tais rochas, alterou a sua composição química. Os lamitos e folhelhos negros apresentam, hoje, uma alteração metassomática, especialmente feldspatização (albita e oligoclásio) e carbonatação (calcita e dolomita).

Estudos petrográficos em Chivor mostraram que nos veios ocorrem albita, berilo, pirita, quartzo, calcita, clorita, pirofilita, muscovita e fuchsita. Nas brechas foram encontrados fragmentos de argila cinza, folhelhos negros, material carbonoso, cristais de quartzo, albita, esmeralda, albita, calcita, dolomita cinza e pirita (Fotomicrografias 1 e 2). Nos veios associados à esmeralda, ocorrem calcita, albita, óxidos de ferro e pirita, junto com alterações do tipo albitização, carbonatação e feldspatização.

Existem veios formados exclusivamente de calcita, com 12 e 15cm de espessura, que ocorrem paralela e perpendicularmente à estratificação. Dentre os carbonatos, predomina a calcita romboedral, associada à fluorita, que se encontra preenchendo interstícios, enquanto a dolomita se apresenta na forma de romboedros cinzas. Algumas esmeraldas apresentam-se



Fotomicrografia 1- Veio mineralizado intrusivo em folhelhos negros da formação Lutitas de Macanal, jazida de Chivor, constituído por cristais de quartzo (Qz), plagioclásio (Pg) e pirofilita (Pf) no centro da foto.



Fotomicrografia 2- Contato entre o veio mineralizado e os folhelhos negros da Formação Lutitas de Macanal, acompanhados por uma faixa constituída de quartzo (Qz), plagioclásio (Pg) e calcita (Ca).

em bolsões, distribuídos irregularmente dentro de zonas fortemente albitizadas e carbonatadas.

5.1.1. Descrição Petrográfica

Foram confeccionadas várias lâminas petrográficas das mineralizações esmeraldíferas da jazida de Chivor, coletadas pelo autor. A seguir, são apresentadas as descrições petrográficas das lâminas mais representativas das mineralizações esmeraldíferas:

a) Lâmina Chivor 1: Veio de carbonato, de cor branca, com 5cm de espessura e 1m de comprimento, que atravessa, paralelamente, uma camada de lamito negra.

Composição mineralógica:

Calcita	40%
Clorita	25%
Pirita	10%
Dolomita	20%
Quartzo	3%
Berilo	1%
Fluorita	1%

Ordem de Mineralização:

1) Calcita
2) Dolomita
3) Pirita
4) Berilo e clorita
5) Calcita
6) Fluorita

b) Lâmina Chivor 2: Brecha de falha, de cor cinza escura, constituída de fragmentos de lamito negro, cimentados por carbonatos e caulim; argilitos negros e carbonatos, com calcita recristalizada e plagioclásio alterado a sericita e fluorita, preenchendo pequenos veios intersticiais.

Composição mineralógica:

Quartzo	20%
Micas (muscovita e clorita)	20%
Plagioclásio	20%
Calcita	10%
Feldspato potássico (caulim)	20%
Berilo	2%
Fluorita	3%
Pirita	5%

Ordem de mineralização:

1) Quartzo e albita
2) Calcita
3) Pirita. muscovita e clorita
4) Berilo e fluorita

c) Lâmina Chivor 3: Veio mineralizado de quartzo e carbonato, de cor cinza, com espessura de 7cm e 60cm de comprimento, intrusivo em uma série de folhelhos negros, fortemente alterados e tectonizados.

Composição mineralógica:

Quartzo microcristalino	30%
Pirita	20%
Albita e oligoclásio	36%
Codazzita	10%
Dolomita	2%
Fluorita	1%
Berilo	1%

Ordem de mineralização:

1) Quartzo. albita e oligoclásio
2) Dolomita
3) Pirita
4) Berilo
5) Codazzita e dolomita
6) Fluorita

5.2 Mineralizações No Cinturão Esmeraldífero Ocidental

Neste cinturão as mineralizações estão controladas por falhas e associam-se a zonas de fratura e de cruzamento de falhas.

As esmeraldas ocorrem em brechas e veios, que preenchem os espaços vazios, e em bolsões formados nos espaços maiores.

O autor coletou amostras na área de Muzo, por ser a mais representativa e de maior importância neste cinturão. Em Muzo, os veios ocorrem intrusivos nas rochas encaixantes e sem orientação definida. Os veios que contêm as esmeraldas, não apresentam uma homogeneidade com relação a espessura, embora muitos apresentem espessuras entre 10 e 40cm. Geralmente, os veios encontram-se associados entre si, sendo constituídos quase que exclusivamente de calcita.

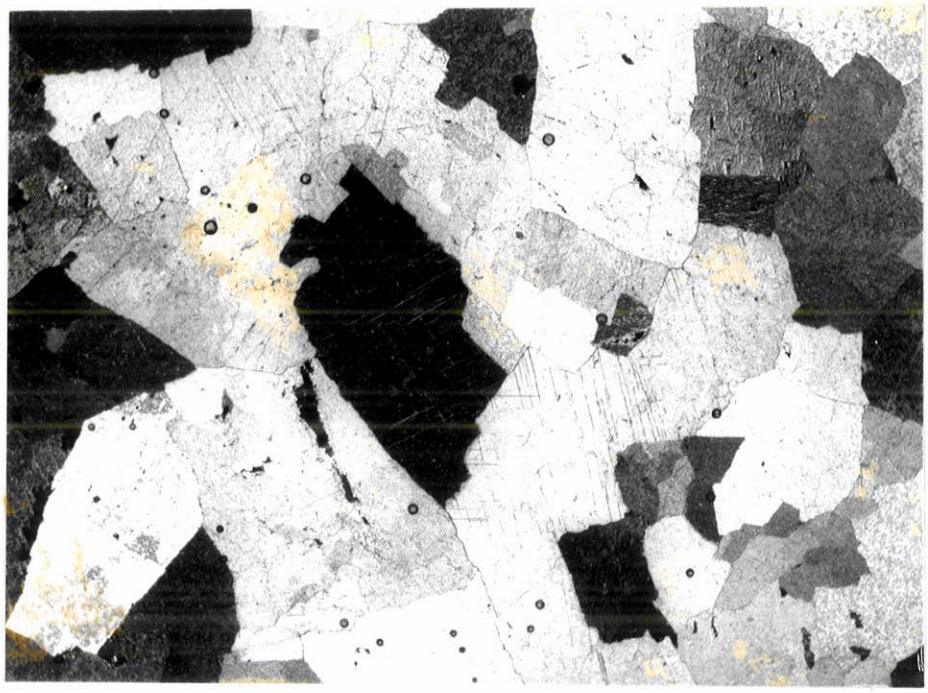
As brechas se encontram em zonas de falha, apresentando nas paredes caulinita e fragmentos angulares de rochas pré-existentes no centro. O limite entre a brecha e a rocha circundante está claramente definido quando a última não está fraturada. Em vários lugares, onde a rocha circundante apresenta intenso fraturamento, não é possível determinar os limites da brecha, uma vez que tais fraturas encontram-se mineralizadas, produzindo uma textura brechoide.

Tanto nos veios como nas brechas existem os seguintes minerais: esmeralda, albita, quartzo, pirofilita, caulinita, parisita, dolomita, fluorita, codazzita, vários tipos de calcita, além de matéria orgânica (Fotomicrografias 3 e 4).

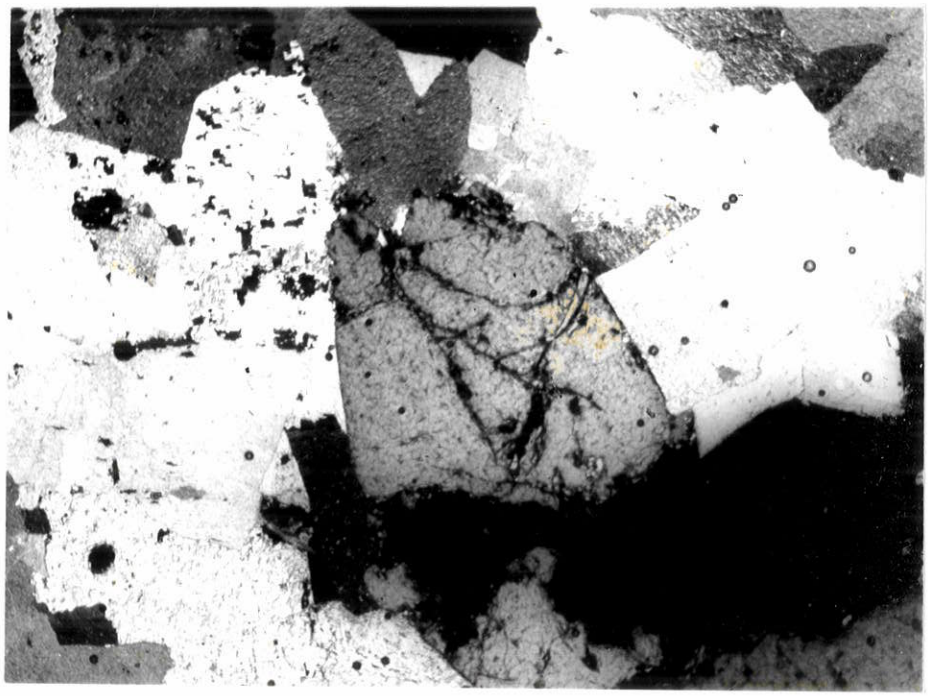
5.2.1 Descrição Petrográfica

Como foi dito anteriormente, o autor coletou amostras da jazida de Muzo, a mais representativa deste cinturão. A seguir são definidas as características mais importantes dessas mineralizações, através das lâminas mais representativas:

a) Lâmina Muzo 1: Veio de lamito com carbonato e pirita, de 30cm de espessura, que ocorre intrusivo numa serie de folhelhos negros carbonosos, fortemente tectonizados.



Fotomicrografia 3- Veio de carbonato intrusivo em folhelhos negros da Formação Paja, jazida de Muzo. Os cristais claros são calcita (Ca) e os escuros dolomita (Do).



Fotomicrografia 4- Veio de carbonato intrusivo em folhelhos negros da Formação Paja, jazida de Muzo, destacando-se no centro um cristal de berilo (Be) circundado por cristais de dolomita (Do), quartzo (Qz) e pelo folhelho negro.

Composição mineralógica:

Quartzo e matéria orgânica	40%
Pirita	10%
Codazzita	20%
Albita e oligoclásio	12%
Dolomita	10%
Berilo	1%
Fluorita	1%
Feldspato potássico	6%

Ordem de Mineralização:

1) Quartzo, albita, oligoclásio e feldspato potássico
2) Dolomita
3) Pirita
4) Berilo
5) Codazzita
6) Fluorita

b) Lâmina Muzo 2: Brecha com fragmentos de argilito, cimentada por carbonatos, matéria orgânica e caulim.

Composição mineralógica:

Quartzo	10%
Minerais de argila	25%
Matéria orgânica	40%
Albita	15%
Muscovita	5%
Berilo	3%
Fluorita	1%
Codazzita	1%

Ordem de mineralização:

1) Quartzo
2) Albita
3) Muscovita
4) Berilo
5) Codazzita
6) Fluorita

c) Lâmina Muzo 3: Veio mineralizado, de cor branca, de 12cm de espessura e 39cm de comprimento, que ocorre intrusivo numa série de folhelhos negros, totalmente alterados e tectonizados.

Composição mineralógica:

Calcita	30%
Quartzo microcristalino	15%
Albita	15%
Dolomita	15%
Fluorita	5%
Caulim	10%
Pirita	7%
Berilo	2%
Muscovita	1%

Ordem de mineralização:

1) Quartzo e albita
2) Calcita
3) Dolomita
4) Pirita e muscovita
5) Berilo e fluorita.

6. INCLUSÕES FLUIDAS

Inclusões fluidas são pequenos volumes de antigos fluidos, que ocupam vários tipos de defeitos ou imperfeições nos cristais, podendo ter sido aprisionados durante a cristalização ou, ainda, durante eventos posteriores à formação dos minerais. Esses eventos podem estar separados por milhões de anos ou por um curto período de tempo geológico.

Genericamente, as inclusões fluidas (IF) apresentam uma morfologia bastante variável, podendo ocorrer com formas irregulares, ovaladas, ou mesmo segundo cristais negativos facetados, como as prismáticas, tabulares, tetraédricas, cúbicas, etc. (Roedder, 1984).

A grande maioria das IF normalmente apresentam dimensões no intervalo de 1 até 20 micrômetros. As inclusões com mais de 1mm são, em geral, pouco comuns. Entretanto, em alguns cristais de pegmatitos e veios, inclusões centimétricas podem ser observadas.

É possível traçar um paralelo entre a ação dos esforços tectônicos ou metamórficos a que o mineral hospedeiro esteve sujeito e o tamanho das IF associadas, uma vez que a dimensão das IF é inversamente proporcional ao grau de metamorfismo apresentado por uma rocha. Explica-se, desse modo, porque as IF raramente excedem 10 micrómetros nas rochas metamórficas. Todavia, em minerais de granulação grosseira, não submetidos à ação de esforços tectônicos ou metamórficos, podem ser observadas inclusões de até 50 micrômetros (Fuzikawa, 1985). Por outro lado, ressalta-se o fato de que as análises das IF pequenas, apesar de apresentarem maior dificuldade, são preferíveis às das grandes, uma vez que as últimas são mais suscetíveis a alteração secundária, com perdas ou escoamento do fluido contido.

A dimensão das inclusões fluidas relaciona-se, também, diretamente com a sua frequência. Assim, o número de IF cresce exponencialmente com a redução do seu tamanho. Roedder (1972) citou o exemplo de um quartzo leitoso, onde o número de inclusões atingiu $10^9/cm^3$, sendo o seu aspecto leitoso um reflexo direto do número de inclusões. Fuzikawa (op. cit.) enfatizou os feldspatos turvos, freqüentemente observados em lâminas petrográficas, nos quais o número de inclusões também é expressivo.

Apesar de serem denominadas inclusões fluidas, observa-se que, quando analisadas à temperatura ambiente, podem não englobar exclusivamente fases líquidas e/ou gasosas. Em certos casos, verifica-se a presença de uma ou mais fases sólidas, constituídas, muitas vezes, por minerais de saturação, precipitados a partir das salmouras aprisionadas. De acordo com o número de fases presentes, as inclusões podem ser classificadas em monofásicas, bifásicas, trifásicas ou polifásicas (Schwarz, 1987).

Um sistema fluido, inicialmente homogêneo ou heterogêneo, pode dar origem às fases atualmente observadas nas IF. No primeiro caso, admitindo-se o aprisionamento a partir de uma fase inicial homogênea, a composição e a proporção das fases presentes nas inclusões, à temperatura ambiente, serão constantes. Por outro lado, um sistema de fluidos originalmente heterogêneo, por exemplo líquido mais gás ou dois líquidos imiscíveis, levará à formação de inclusões cogenéticas, com grande variedade na proporção entre as fases.

6.1. Composição Geral das Fases

Apesar da existência das IF ser reconhecida desde longa data, as composições das suas diversas fases somente puderam ser determinadas, com maior exatidão, após o aperfeiçoamento das platinas de aquecimento e resfriamento (Poty **et al.**, 1976).

As substâncias gasosas, caracteristicamente concentradas em uma única fase, compõem-se, fundamentalmente, de água (vapor), CO_2, CO, CH_4, N_2, SO_2, H_2S e H_2.

Nas fases líquidas, observa-se predominância de H_2O ou salmouras, embora a presença de CO_2 líquido não seja incomum. Inclusões de óleo podem ser verificadas na proximidade de campos petrolíferos (Fuzikawa, 1985).

Inclusões compostas por H_2O e CO_2 ou hidrocarbonetos líquidos apresentam fases distintas à temperatura ambiente, uma vez que nessas condições aumenta o grau de imiscibilidade entre a água e esses compostos.

O anidrido sulfúrico, embora pouco comum, também apresenta-se como fase independente, uma vez que é imiscível em água. Na maioria das vezes, a fase aquosa caracteriza-se por apresentar-se como solução salina de concentração variada, sendo os minerais de saturação mais comuns representados pelos cloretos de sódio, potássio, cálcio, magnésio e ferro, entre outros. Os três últimos ocorrem na forma de diferentes hidratos, em função da temperatura e a composição salina da fase aquosa. Sulfatos e carbonatos não são raros e óxidos e silicatos, na forma de minerais como hematita, magnetita, micas, feldspatos e quartzo, freqüentemente são observados (Fuzikawa, op. cit.).

6.2 Origem e Classificação das Inclusões Fluidas

As IF representam uma pequena parcela dos fluidos que estiveram presentes em alguma época da história geológica da região, desempenhando papel significativo na formação ou transformação dos minerais. No entanto, a cronologia relativa para as várias "famílias" de IF que podem ser reconhecidas em um mesmo cristal e que, teoricamente,

seriam os indicadores e/ou testemunhas dos fenômenos que no decorrer do tempo geológico afetaram a rocha associada, ainda está por ser estabelecida.

Desta forma, observa-se a necessidade de se estabelecerem critérios básicos de classificação que possibilitem a diferenciação e o agrupamento das diversas "famílias", visando a obtenção de resultados capazes de retratar as condições físico-químicas a que esteve submetida a rocha hospedeira.

As inclusões primárias são aquelas formadas contemporaneamente ao cristal hospedeiro através do crescimento irregular de suas faces, enquanto as secundárias são formadas, posteriormente, pela cicatrização de fraturas presentes no mineral já cristalizado. O termo pseudo-secundárias, também adotado, refere-se às originadas a partir da cicatrização de fraturas já existentes durante a formação do cristal (Touret, 1977).

6.2.1 Critérios distintivos dos tipos de inclusões fluidas

Em virtude da inexistência de um critério, ou de um conjunto de critérios, que viabilize a discriminação segura dos diferentes tipos de IF, alguns autores, dentre eles Roedder (1984), têm procurado apontar algumas características gerais importantes na identificação genética das IF. Algumas dessas características referem-se a aspectos morfológicos e disposição das inclusões no interior do cristal analisado.

As inclusões primárias ocorrem em posições isoladas ou induzidas cristalograficamente, tal como ao longo de superfícies de crescimento As inclusões secundárias estão regularmente distribuídas ao longo de fraturas ou microfraturas, podendo, mesmo, cruzar os limites do cristal.

Uma cronologia relativa (anterior/posterior), fundamentada basicamente em critérios de intersecção ou na análise da distribuição (borda/núcleo) das inclusões, pode ser firmada, embora não permita uma classificação precisa das mesmas. Critérios morfológicos ou de densidade são, também, utilizados. Admite-se, assim, que inclusões isoladas, relativamente grandes e de distribuição aleatória no cristal hospedeiro, sejam anteriores àquelas menores, delineadas em fraturas (Roedder, 1972).

6.2.2 Inclusões fluidas primárias

As IF primárias são originadas durante a formação do cristal hospedeiro em decorrência do desenvolvimento rápido, irregular ou anômalo das faces do mineral,

propiciando o surgimento de poros ou estruturas nas quais os fluidos disponíveis podem ser aprisionados. Fraturas superficiais ou a interferência de partículas sólidas que inibem o crescimento de uma parte da face do cristal favorecem a captura de fluidos. No caso da formação de uma inclusão sólida, a mesma poderá, ou não, estar associada a materiais líquidos ou gasosos (Hollister & Crawford, 1981).

6.2.3 Inclusões fluidas secundárias

Inclusões secundárias são originadas quando um cristal, já formado, sofre fraturamento na presença de fluidos. Com a penetração do fluido, tem início a dissolução do hospedeiro até que o limite de solubilidade seja alcançado. Posteriormente, o material dissolvido sofre recristalização nas paredes da fratura, seguida de cicatrização e, finalmente, o fluido fica aprisionado como inclusão.

6.2.4 Inclusões fluidas pseudo-secundárias

Formadas em fraturas, cuja cicatrização ocorre durante o crescimento do cristal, representam uma zona de superposição entre as IF primárias e secundárias. O estabelecimento da sua origem é difícil, podendo a mesma ser confirmada apenas quando há possibilidade de se traçar, através da inclusão, uma linha de fratura que se encerra abruptamente dentro do mesmo cristal.

6.3 Métodos de Análise

Os métodos disponíveis para o estudo das IF são muitos e o avanço tecnológico tem possibilitado o desenvolvimento de técnicas mais aprimoradas para este fim. De um modo geral, os métodos de investigação utilizados são divididos em dois grandes grupos, os destrutivos e os não destrutivos. Entretanto, todos eles buscam a determinação de uma ou mais características das IF, tais como composição, densidade, pressão e temperatura de formação ou, ainda, a história da evolução do fluido.

Dentre as vantagens das técnicas não destrutivas estão a possibilidade de repetição de um mesmo teste e/ou a aplicação de diferentes métodos de análise em uma mesma inclusão. Outras características positivas observadas são a possibilidade de estudo de amostras minúsculas e de discriminação das diversas "famílias" de inclusões porventura presentes. Por outro lado, a transparência dos minerais hospedeiros e o tamanho das inclusões constituem as suas principais limitações práticas (Fuzikawa, 1985).

Dos métodos não destrutivos, a técnica mais difundida é a microtermometria, razão pela qual será abordada com ênfase especial. Neste trabalho, além da microtermometria, foram utilizadas a espectroscopia de absorção no infravermelho e análises de microssonda micro-Raman, como métodos não destrutivos.

Os métodos destrutivos apresentam como objetivo principal a obtenção de dados qualitativos e quantitativos de cada componente presente nas IF, através de análise direta, seja por absorção atômica dos componentes químicos ou por espectrometria de massa.

Nesses métodos, o perigo de contaminação durante a extração do conteúdo das IF está sempre presente, sendo de difícil prevenção. Outro aspecto a considerar é a dificuldade de obtenção de amostras adequadas para estudo, uma vez que é indispensável que os minerais sejam límpidos e contenham somente um tipo de inclusão. Todavia, o mais comum, particularmente nas rochas metamórficas, é a ocorrência de vários tipos de inclusões, geradas em épocas diferentes e com composições distintas. A análise global de tais amostras representaria a média da composição de vários tipos de inclusões e os resultados seriam desprovidos de significado (Fuzikawa, 1985).

6.4 Microtermometria

O estudo microtermométrico das IF é aplicado a uma grande variedade de problemas geológicos. No caso particular dos minerais-gema, torna-se muito importante no reconhecimento da fonte original, na distinção entre gemas naturais e sintéticas e no estabelecimento das condições de formação dos depósitos (Roedder, 1984).

A microtermometria é a técnica mais empregada no estudo das IF. Entretanto, antes de se submeter uma amostra ao ensaio microtermométrico, propriamente dito, deve-se procurar levantar uma série de informações referentes à morfologia das inclusões e das fases sólidas, porventura presentes tais como o número de fases existentes, à verificação da constância ou não de suas proporções, e o índice de refração e a birrefringência das partículas sólidas. Tais características são obtidas através do uso de um microscópio petrográfico comum e seus acessórios. Acrescente-se a esse elenco de dados a possibilidade de se classificar as diferentes "famílias" de inclusões, segundo uma cronologia relativa, em primárias, secundárias e pseudo-secundárias.

As temperaturas nas quais se registram mudanças nas fases aprisionadas na inclusão constituem os dados fundamentais da microtermometria. Informações sobre a composição química, densidade dos fluidos e as temperaturas e pressões mínimas de formação das inclusões são obtidas através de comparação dos dados sobre a forma como essas

mudanças ocorrem e as respectivas temperaturas em que operam, com fases experimentalmente estudadas e estabelecidas.

O estudo das IF pela microtermometria requer, como premissas básicas, que, após a sua captura, o fluido não tenha sofrido variação apreciável de volume, não tenha reagido com o cristal hospedeiro e nem tenha sofrido perdas significativas, de forma que nesses estudos as mudanças de fases são consideradas como ocorrendo em sistemas isocóricos.

Os valores de temperatura mais importantes, obtidos pela microtermometria, referem-se às temperaturas do eutético (T_e), temperatura de fusão do gelo (T_f do gelo), temperatura de fusão do clatrato (T_f do clatrato), temperatura de homogeneização do CO_2 (T_h $CO_{2(lv)}$ ou T_h $CO_{2(vl)}$), temperatura de dissolução do sal (T_d do sal), temperatura de homogeneização total (T_h total), temperatura de desaparecimento da fase gasosa global (Td $gás_{(lv)}$ ou Td $gás_{(vl)}$) e temperatura de fusão do CO_2 (T_f do $CO_{2(LV)}$ ou T_f $CO_{2(VL)}$).

A temperatura de fusão dos constituintes de uma inclusão indicam, de maneira indireta, a composição do fluido, enquanto as temperaturas de homogeneização (T_h) indicam a sua densidade.

Para o sistema constituído por um componente único, onde coexistem as fases sólida, líquida e vapor, a T_f deve corresponder ao ponto triplo do sistema (por exemplo, H_2O: 0,01°C, CO_2: -56,6°C e CH_4: -185,5°C). Temperaturas de fusão, com valores próximos a esses, são as melhores indicações disponíveis sobre a pureza do fluido. Para a água, temperaturas de fusão abaixo de O°C indicam a presença de íons dissolvidos (criometria) e um pouco acima de 0°C, a formação de clatratos ou a presença de um fluido metaestável. Para o CO_2, temperaturas de fusão inferiores a -56,6°C sugerem a presença de hidrocarbonetos e/ou outros componentes voláteis.

Aquecendo-se uma inclusão bifásica (L+G), esta pode homogeneizar-se por diminuição da fase gasosa (homogeneização líquida), pelo seu aumento (homogeneização gasosa) ou pelo desaparecimento repentino do menisco que separa as duas fases (homogeneização crítica). Como a inclusão fluida é um sistema de densidade constante (massa do fluido/volume da inclusão = constante), a interpretação é realizada na seção P-T do sistema P-V-T.

As temperaturas de homogeneização total (T_h) geralmente não definem as condições reais de pressão e temperatura de aprisionamento da inclusão, mas sim as condições mínimas, se esse ocorreu a partir de um sistema homogêneo de fluidos.

Uma vez que uma inclusão fluida é um sistema de volume e densidade constantes, as condições mínimas de aprisionamento encontram-se em algum ponto ao longo de uma isócora específica (curva de igual densidade no diagrama P-T) que representa a densidade do fluido na inclusão. As condições máximas de aprisionamento e, portanto, as condições de cristalização do mineral, caso as inclusões estudadas sejam primárias, podem ser obtidas por outros processos, tais como cruzamento dos dados com os determinados através de geotermômetros independentes ou de estudos paragenéticos. No caso de ocorrerem inclusões distintas, por exemplo aquosas e carbônicas, aprisionadas ao mesmo tempo, as condições reais de aprisionamento podem ser obtidas por meio do cruzamento das isócoras dos sistemas independentes.

6.5 Inclusões Fluidas nas Esmeraldas da Colômbia

Os primeiros dados microtermométricos sobre as IF das esmeraldas colombianas foram publicados por Roedder (1963), tendo sido obtidos de um cristal presumivelmente de Chivor. O autor (op. cit.) notou a presença de CO_2 (líquido), halita e carbonato como minerais de saturação, além de uma solução excessivamente salina e de difícil resfriamento.

Ottaway **et al.** (1986) encontraram, nas IF das esmeraldas de Muzo, um conteúdo, em peso, de 40% de uma solução de NaCl e KCl, sendo a temperatura de dissolução do NaCl de $324 \pm 10^{o}C$.

Kozlowski et. al. (1988) estudaram as IF das esmeraldas de Somondoco, as quais, à temperatura ambiente, apresentaram porcentagens volumétricas de 75% de solução aquosa salina, quase 10% de gás, mais de 3% de CO_2 líquido e 12-15% de minerais de saturação na forma de halita.

Bosshart (1991) descreve IF primárias, que aparecem em cavidades cristalográficas orientadas, e IF pseudo-secundárias, que são usualmente pequenas e não orientadas. As cavidades foram originalmente preenchidas com uma solução salina e homogênea a temperaturas acima de $470^{o}C$.

Na tentativa de fornecer alguma contribuição para o esclarecimento dos aspectos genéticos desses depósitos, foram realizados estudos microtermométricos detalhados, espectroscopia micro-Raman, infravermelho e microscopia eletrônica de varredura das IF das esmeraldas de Muzo, Yacopí, Pacho, Coscuez e Chivor.

6.5.1 Considerações gerais

Dados geológicos, combinados com os microtermométricos das IF, são usados para fornecer importantes informações para o melhor conhecimento das características do fluido mineralizante e de sua possível origem.

Quanto às jazidas de Muzo, Pacho, Yacopí, Coscuez e Chivor, o estudo de cristais de quartzo e esmeralda e das respectivas lâminas polidas em ambas faces desses minerais, mostrou a ocorrência de um grande número de IF trifásicas e polifásicas com orientações e morfologias variáveis (Fotomicrografia 5).

Quanto à orientação, as inclusões ocorrem paralelas, perpendiculares e inclinadas em relação ao eixo cristalográfico **c** de da esmeralda e constituem grupos isolados, preenchendo fraturas de cicatrização e ao longo das linhas de crescimento do cristal.

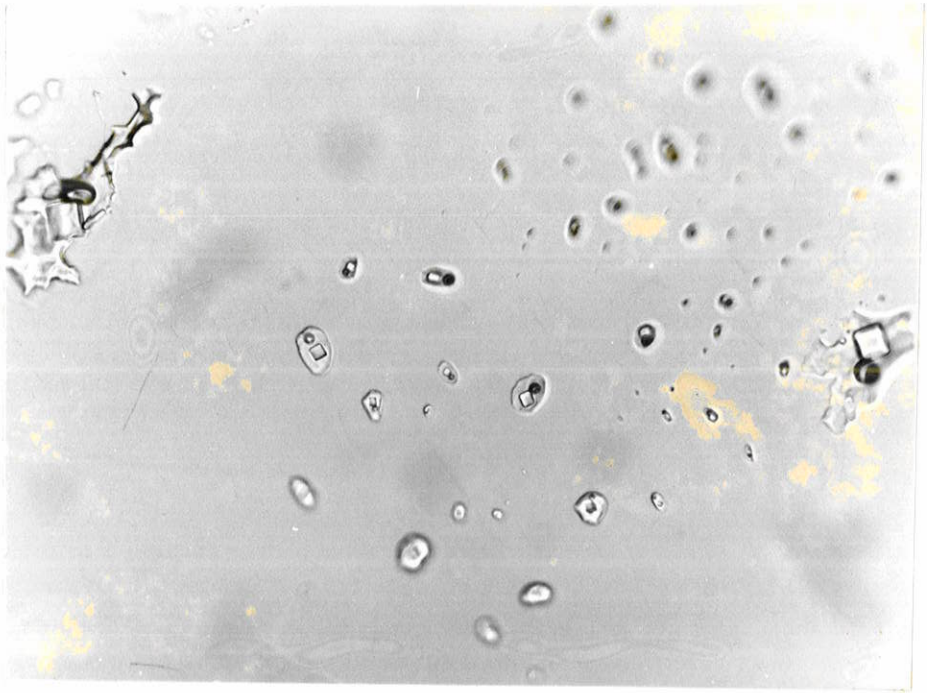
As IF estudadas nos cristais de esmeralda e quartzo, possuem dimensões que variam de poucos micrómetros até mais de 0,4mm. Podem apresentar formas bem regulares, constituindo cristais negativos (formas retangulares, canalículos, etc.) ou, também, bastante irregulares, inclusive com fenômenos de escape e estrangulamento em muitos casos.

A esmeralda e o quartzo associado das jazidas estudadas apresentam, à temperatura ambiente, IF trifásicas e polifásicas, compostas por quantidades variáveis de soluções salinas, $CO_{2(l)}$, $CO_{2(v)}$, $N_{2(v)}$, podendo conter uma ou mais fases sólidas. Várias das inclusões contêm proporções volumétricas de 75% de solução aquosa salina, aproximadamente 10-15% de $CO_{2(g)}$, menos de 3% de dióxido de carbono líquido e 12-20% de halita e/ou silvita como minerais de saturação. Em várias inclusões ocorre, ainda, a calcita como mineral de saturação. Os resultados de tais investigações são apresentados adiante.

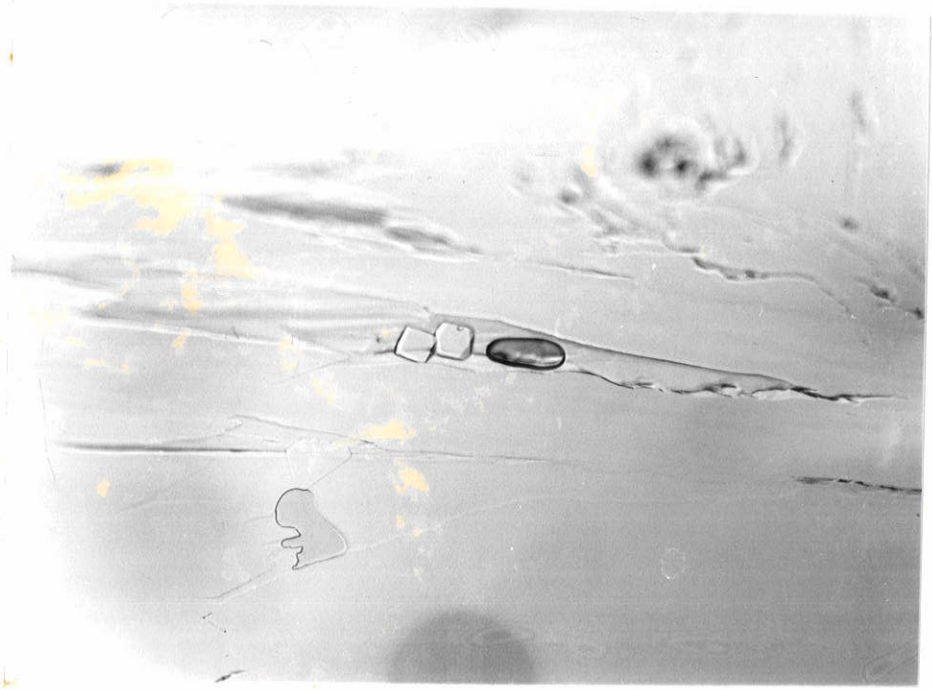
São observados grupos de IF primárias, bem regulares na forma de cristais negativos, orientadas cristalograficamente ao longo de linhas de crescimento, prolongando-se paralelamente em relação ao eixo cristalográfico **c** da esmeralda (Fotomicrografia 5).

Inclusões secundárias são numerosas e não estão cristalograficamente orientadas. Ocorrem ao longo de fraturas de cicatrização e geralmente apresentam distribuição planar, muitas vezes com formas de cristais negativos. A maioria dessas IF secundárias apresenta formas irregulares e fenômenos de escape (Fotomicrografias 5, 6 e 7).

Por fim, temos as IF pseudo-secundárias, que usualmente são pequenas, com menos



Fotomicrografia 5- IF primárias, trifásicas, regulares, situadas na região central da foto. Nas extremidades direita e esquerda aparecem duas inclusões secundárias, polifásicas, irregulares com fenômeno de escape.



Fotomicrografia 6- IF secundária, de forma alongada, preenchendo fratura de cicatrização. A IF apresenta uma fase sólida, uma líquida (l) e outra gasosa (g). Como mineral de saturação, aparecem dois cubos de silvita (si).

de 10 micrômetros. Desprovidas de não orientação, distribuem-se ao longo de fraturas cicatrizadas, algumas das quais são planas e orientadas ao longo da esmeralda.

6.5.2 Dados microtermométricos

Antes de se discutir os dados microtermométricos nas esmeraldas colombianas, deve-se ressaltar as dificuldades de observação dos fenômenos de mudança de fase devido à alta salinidade nas IF dessas jazidas.

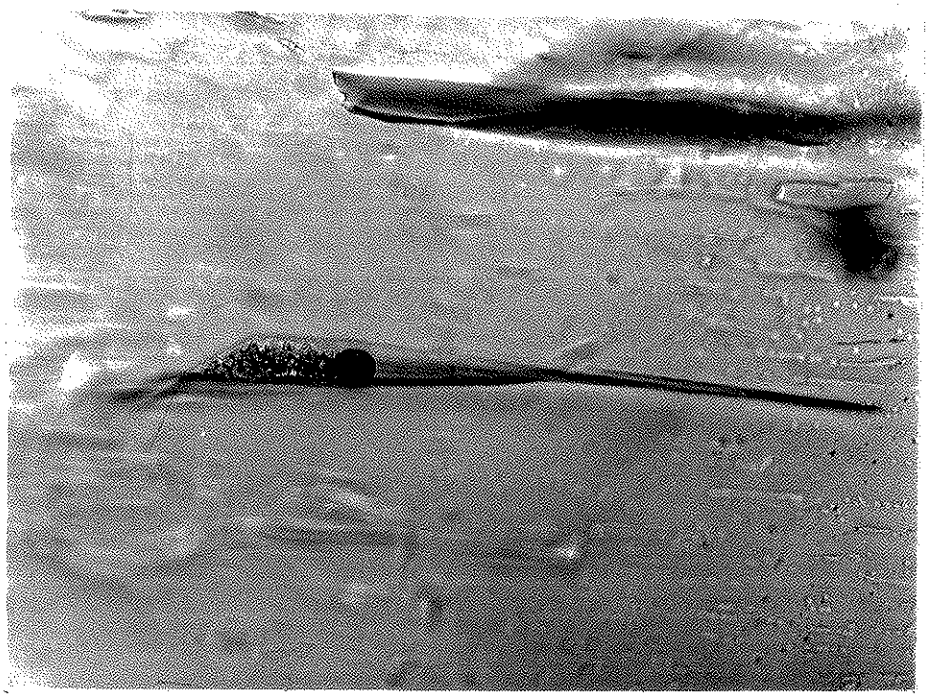
A salinidade é tão elevada que, muitas vezes, com o resfriamento rápido, os fluidos permanecem em estado metaestável, não chegando a sofrer congelamento, nem quando a amostra é resfriada até -180°C. Outro fenômeno observado é que, com o resfriamento rápido, muitas vezes são formadas novas fases sólidas, tais como sais hidratados ou mesmo outros sólidos provenientes de íons dissolvidos em grande proporção, acentuando, assim, a dificuldade de observação de certas transformações de fases na inclusão.

Desse modo, em muitos casos houve a necessidade de se congelar lentamente cada inclusão, o que minimizou as dificuldades de estudo.

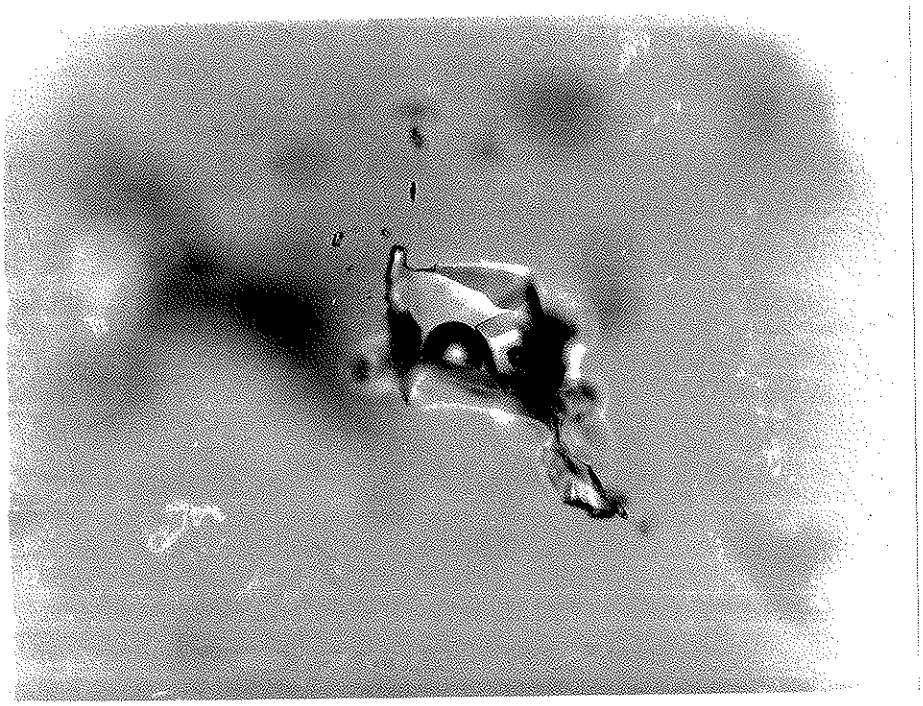
Muitas das IF estudadas apresentaram a fase gasosa bastante escurecida (Fotomicrografia 7 e 8), sugerindo a provável existência de outros componentes voláteis além do CO_2, os quais não puderam ser determinados pela microtermometria. Nesses casos, as amostras foram analisadas por espectroscopia micro-Raman, tendo sido identificada, em algumas amostras, a presença de nitrogênio (N_2) junto à fase carbônica, como será discutido nas análises micro-Raman.

Muitas vezes, o próprio CO_2 foi difícil de ser observado devido à presença de halos escurecidos ao redor da bolha de gás, os quais podem ser o resultado de reflexões internas devido à espessura da inclusão, à densidade baixa do vapor e à diferença de índices de refração do gás e da salmoura.

Foram documentadas 450 investigações de IF de Muzo, Yacopí, Pacho, Coscuez e Chivor, assim distribuídas: 100 IF de 8 cristais da jazida de Muzo, sendo 4 cortados paralelamente e 4 perpendicularmente ao eixo cristalográfico **c** do berilo; 116 IF de 9 cristais de esmeralda de Yacopí, 6 cortados paralelamente e 3 perpendicularmente ao eixo **c**; 83 IF de 3 cristais de esmeralda da jazida de Pacho, 2 cortados paralelamente e 1 perpendicularmente ao eixo **c**; 74 IF de 4 cristais de quartzo e 3 de esmeralda, cortados paralelamente ao eixo **c**, pertencentes a Chivor; e 67 IF de 3 cristais de esmeralda, sendo 1 cortado paralelamente e 2 perpendicularmente ao eixo **c**, pertencentes à jazida de Coscuez.



Fotomicrografia 7- IF secundária fotografada a -110°C, preenchida por sais hidratados resultantes da modificação da halita.



Fotomicrografia 8- IF secundária, quadrática, trifásica, contendo um segmento irregular na direção NW. O cristal de halita (ha) contém uma bolha de gás de CO_2.

De modo geral, os estudos microtermométricos realizados mostraram a ocorrência de IF compostas por quantidades variáveis de CO_2(l), N2(v), e de soluções aquosas salinas, além da presença de minerais de saturação, tais como halita, silvita e calcita. Os dados microtermométricos obtidos são discutidos a seguir, primeiramente com medidas ligadas aos componentes voláteis.

6.5.3 Componentes voláteis

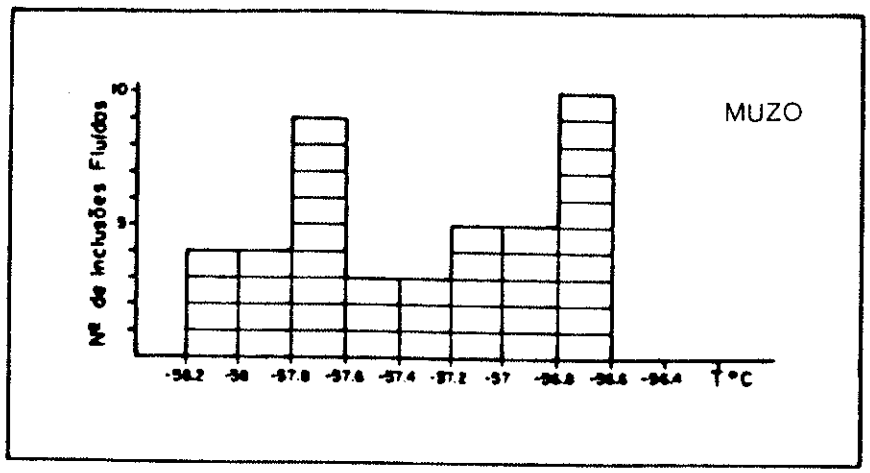
O ponto de fusão do CO_2 (-56,6°C) é uma importante temperatura de referência, visto que a presença de dióxido de carbono é bastante comum em IF. Quando a temperatura de fusão do CO_2 é inferior a -56,6°C, esse fato sugere a presença de outros componentes voláteis com temperaturas menores.

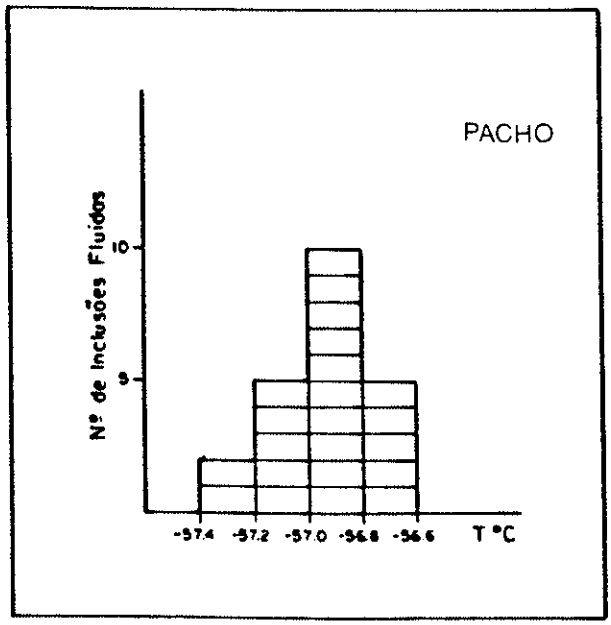
As temperaturas de fusão do CO_2 obtidas estão indicadas na Figura 11, onde observa-se uma variação de -58,2 a -56,4°C no caso de Muzo e de, -57,4 a -56,6°C em Pacho e -57,4 a -56,6°C em Chivor. No caso das IF das esmeraldas de Yacopí e Coscuez não foi possível determinar a presença de CO_2 e N_2, ou mesmo outras fases voláteis através da microtermometria. Muitas inclusões fluidas apresentaram valores de T_f CO_2 inferiores a -56,6°C, relativos ao ponto triplo do CO_2 puro. Essa depressão nas T_fCO_2 indica a presença de outros componentes voláteis dissolvidos na fase carbônica, os quais não puderam ser determinados pela microtermometria. As fases voláteis dessas inclusões foram, portanto, determinadas por espectroscopia Micro-Raman, que mostrou a presença de N_2, confirmando, ainda, a fase CO_2.

Os resultados obtidos para as temperaturas de homogeneização do CO_2 das IF das esmeraldas colombianas, onde foi possível observar esse fenômeno, variaram entre 19 e 24,6°C no caso de Muzo; entre 19,8 e 23°C em Pacho e, de 19 a 25,4°C em Chivor (Figura 12). Em Muzo e Pacho, o CO_2 homogeneizou para a fase gasosa, enquanto em Chivor, para a fase líquida. Como foi discutido anteriormente, não foi possível determinar, microtermometricamente, a presença do CO_2 nas inclusões de Coscuez e Yacopí.

Esses dados permitiram a determinação das densidades do CO_2 a partir da seção T-V ou (T-1/d) de diagramas experimentais P-V-T relativos a esse sistema unitário, existentes na literatura.

Na Figura 13, extraída de Shepherd **et al.** (1985), são representados os valores da densidade média para o CO_2, os quais estão em torno de 0,2 g/cm^3, no caso de Muzo e Pacho, e de 0,76 g/cm^3 em Chivor.





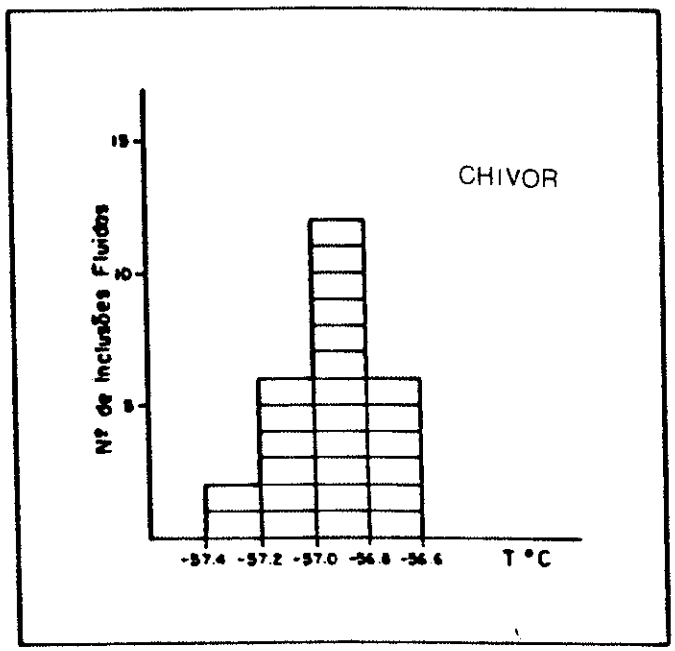
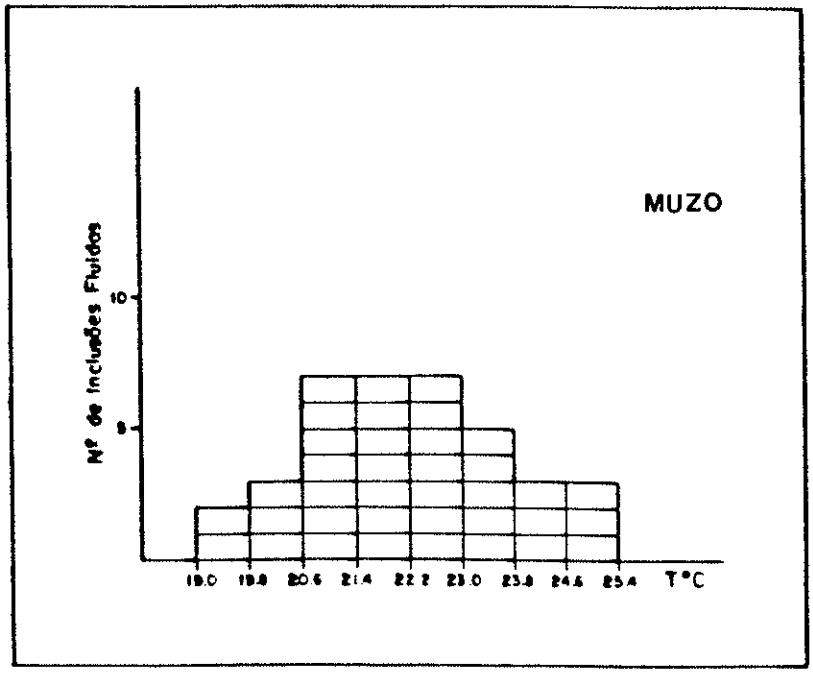
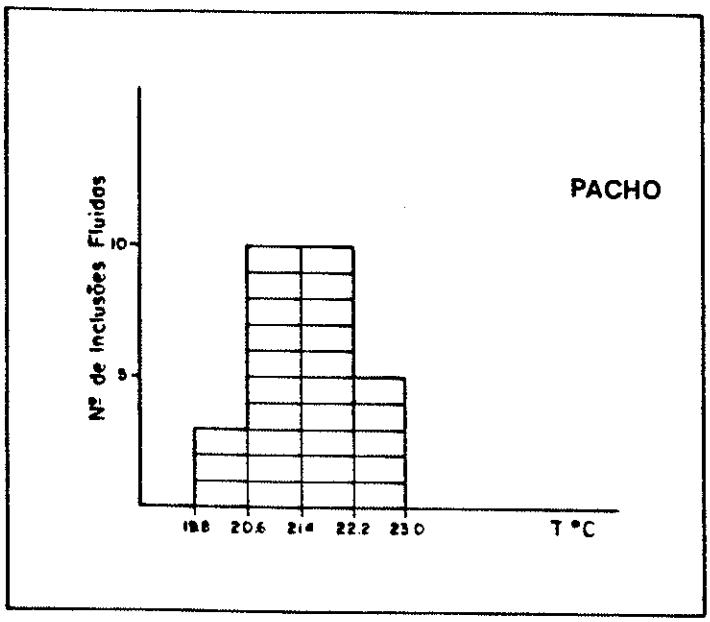


Figura 11- Histograma de frequência das temperaturas de fusão do CO_2 de IF presentes nas esmeraldas de Muzo, Pacho e Chivor. Nos três casos, essa temperatura é menor do que -56,6°C que corresponde a temperatura de fusão do CO_2 puro, sugerindo a existência de outros componentes voláteis na fase gasosa das inclusões.





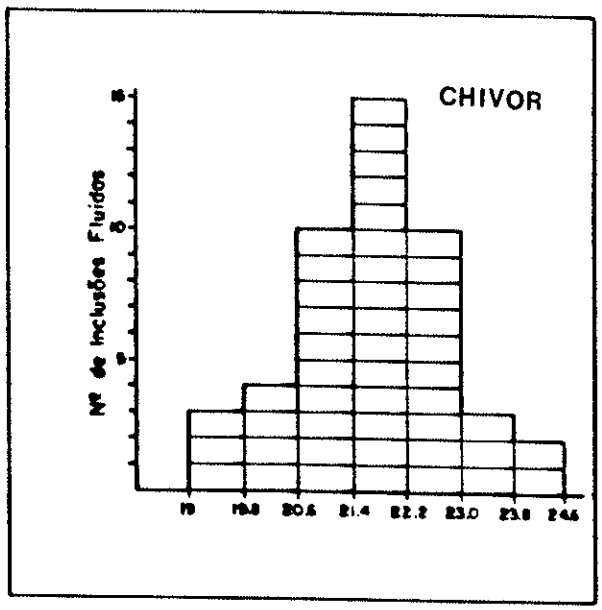


Figura 12- Histograma de frequência das temperaturas de homogeneização do CO_2 de IF presentes nas esmeraldas de Muzo, Pacho e Chivor. Essas temperaturas são semelhantes nos três casos citados. Enquanto que no material de Muzo e Pacho o CO_2 homogeneizou para a fase vapor, no de Chivor a homogeneização se deu para a fase líquida.

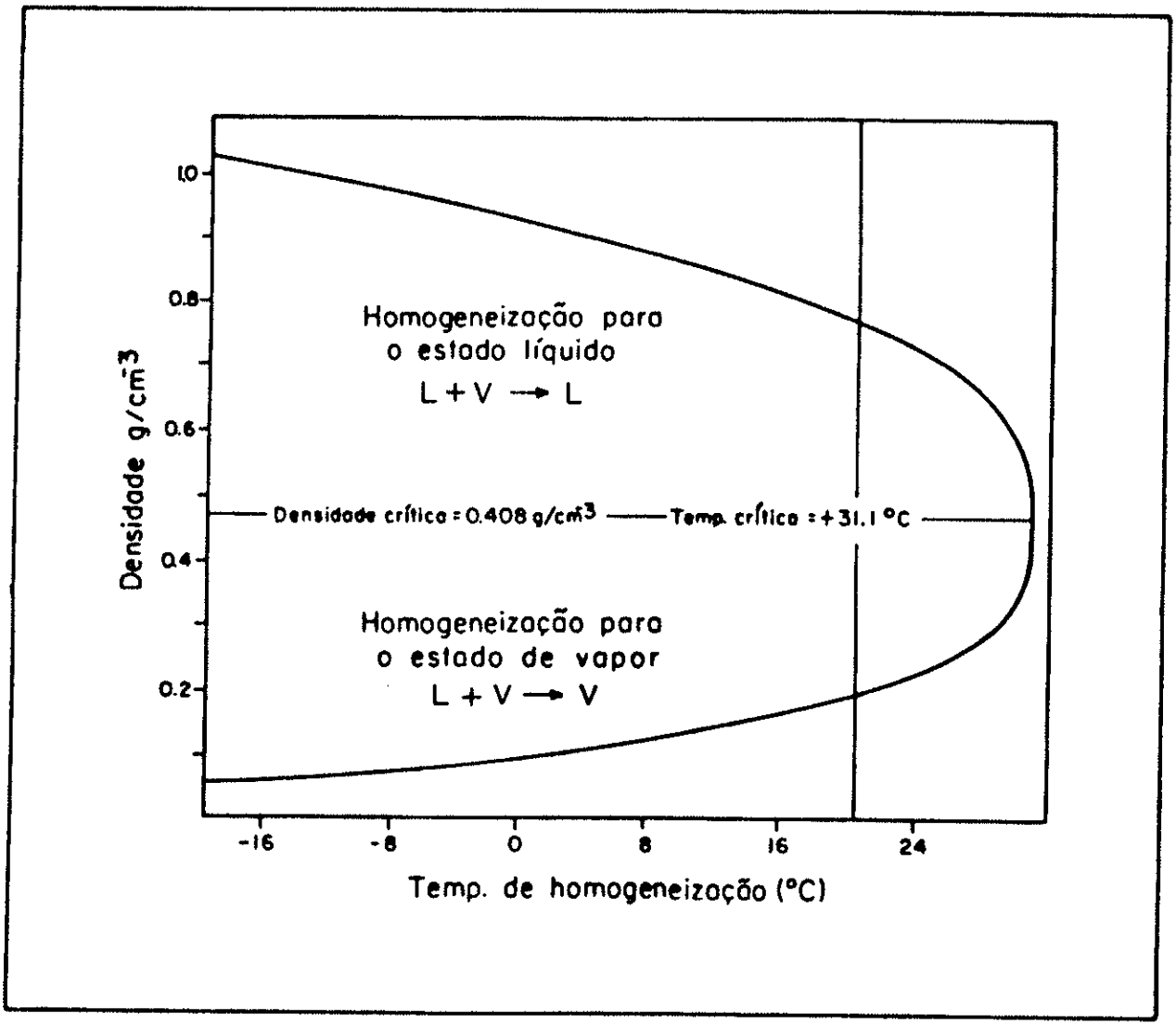


Figura 13- Determinação das densidades médias do CO_2 de IF presentes nas esmeraldas de Muzo, Pacho e Chivor, a partir das temperaturas de homogeneização médias do CO_2, utilizando-se o diagrama de Shepherd **et al.** (1985). Nas esmeraldas de Muzo e Pacho obteve-se valores de densidades médias de 0,2 g/cm^3. Em Chivor, homogeneizado para a fase líquida, a densidade alcançou a cifra de 0,76 g/cm^3.

O valor da densidade do CO_2, junto com os demais dados obtidos, é importante para a determinação da densidade total da inclusão e, conseqüentemente, para a caracterização do fluido mineralizante.

Além das temperaturas de homogeneização do CO_2, foram investigadas as temperaturas do desaparecimento da fase gasosa global. Os dados obtidos e mostrados nas Figuras 14 e 15, indicam temperaturas entre 200 a 240°C em Muzo, 190 a 240°C em Pacho, 170 a 210°C em Yacopí, 170 a 250°C em Chivor e, finalmente, 170 a 230°C em Coscuez. A fase gasosa global, em todas os casos, homogeneizou para a fase líquida da inclusão fluida.

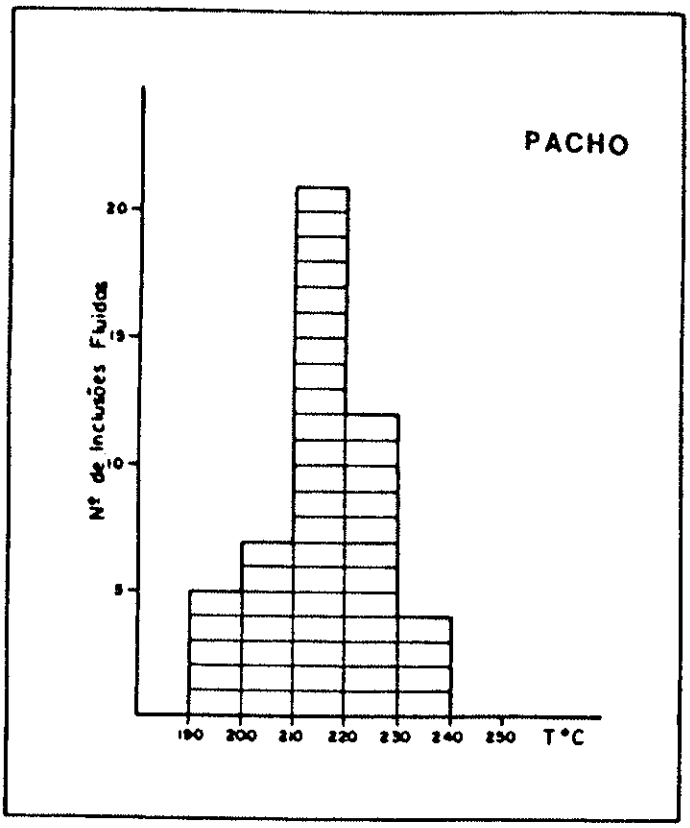
6.5.4 Soluções aquosas ou salmouras

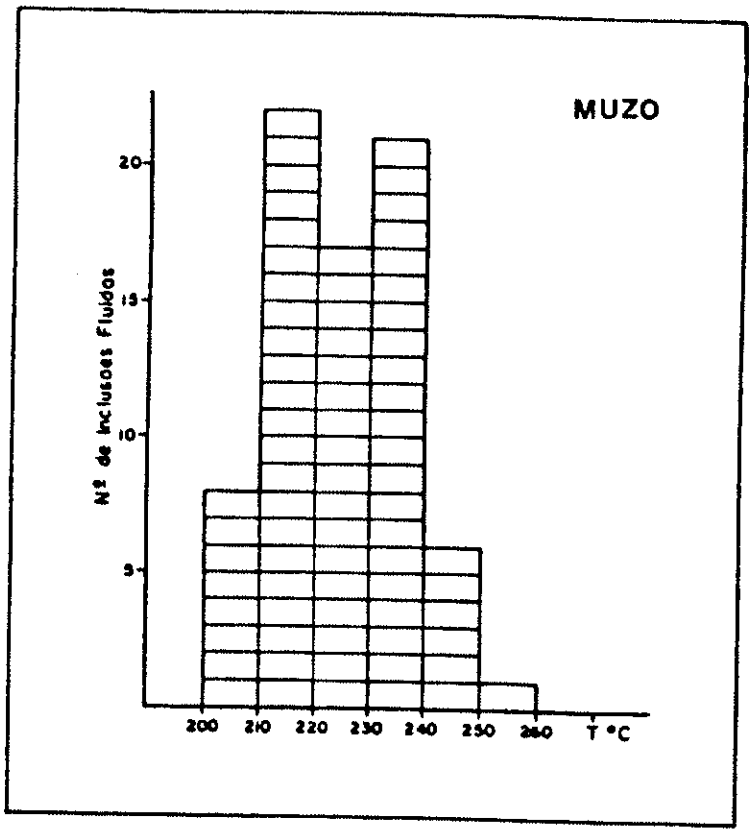
Após o congelamento dos fluidos das inclusões, a depressão do ponto de fusão do gelo na solução aquosa, marcada pela fusão do primeiro cristal de gelo, é denominada temperatura do ponto eutético, a qual permitirá a determinação qualitativa da composição química da solução aquosa ou da salmoura.

As temperaturas do ponto eutético (Te) das soluções aquosas são dados que permitem a determinação dos tipos de íons (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, etc.) dissolvidos nessa fase.

Em todos os depósitos analisados as T_e têm fornecido valores invariavelmente baixos, que podem ser observados nas Figuras 16 e 17. Os valores variam entre -60 e -48°C no caso de Muzo, sendo que em Pacho, Coscuez e Chivor, a variação está entre -65 a -60°C e, em Yacopí de -66 a -59°C, tanto no caso das IF paralelas ao eixo **c** do cristal de esmeralda, como naquelas perpendiculares a essa direção. Vários diagramas mostram uma distribuição assimétrica, a qual pode inferir gerações de inclusões com concentrações de sais diferentes ou imprecisões na determinação da primeira aparição do gelo, devido às conhecidas condições de metaestabilidade nos sistemas complexos de salmouras.

Essas temperaturas baixas sugerem a existência de uma mistura complexa de íons dissolvidos na fase aquosa (Roedder, 1984), suspeitando-se, à primeira vista, do Ca^{2+}, responsável pela extrema depressão das T_e (Vanko **et al.**, 1988). Foram confirmados outros íons (Na^+, K^+) pela presença de minerais de saturação, determinados durante os estudos, tais como halita e silvita (Fotomicrografias 9 e 10). A distinção entre NaCl e KCl, durante o resfriamento, foi determinada a partir da deformação do cristal e posterior aparecimento de sais hidratados ao redor do mesmo, no caso do NaCl. Os cristais de KCl não se deformaram, mesmo quando submetidos a temperaturas da ordem de -180°C.





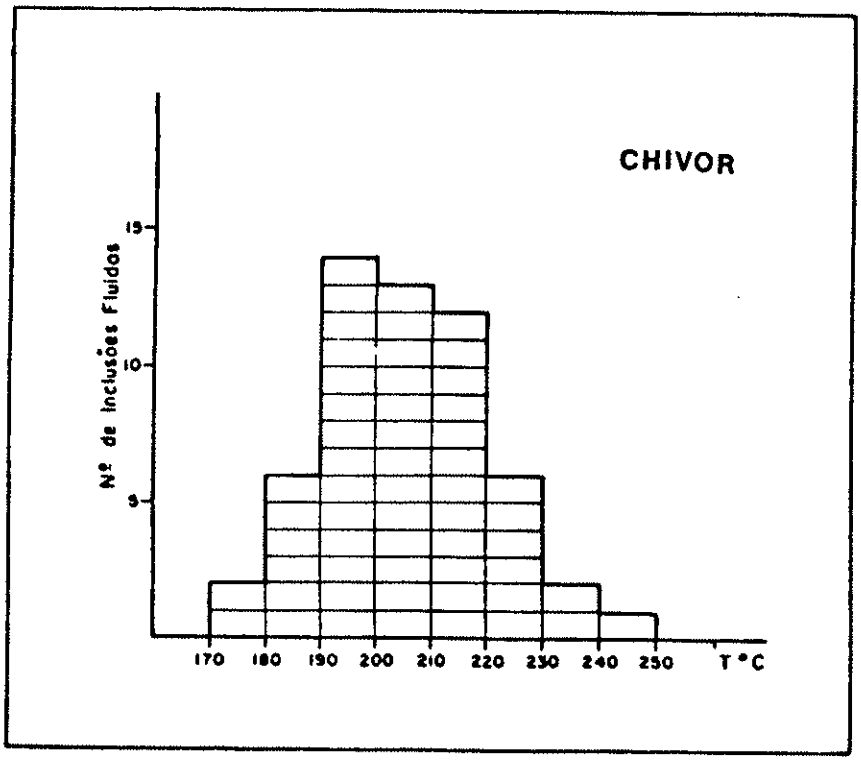
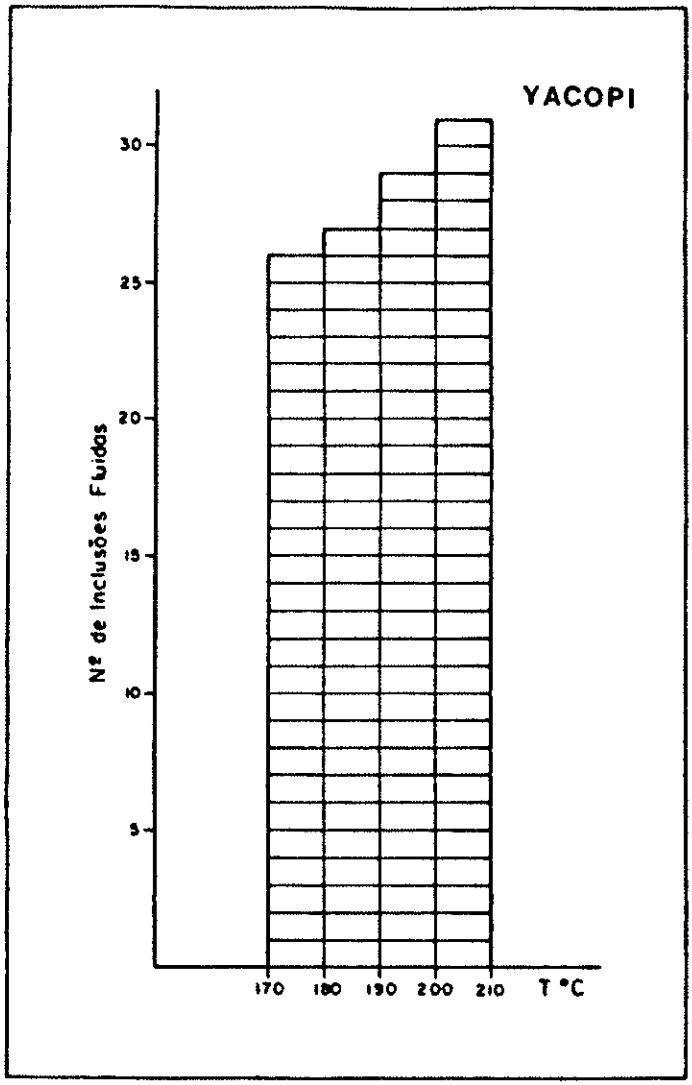


Figura 14- Histogramas de frequência da temperatura de desaparecimento da fase gasosa global de IF presentes nas esmeraldas de Pacho, Muzo e Chivor. O valor médio nas três jazidas mencionadas situa-se na faixa entre 190° a 240°C.



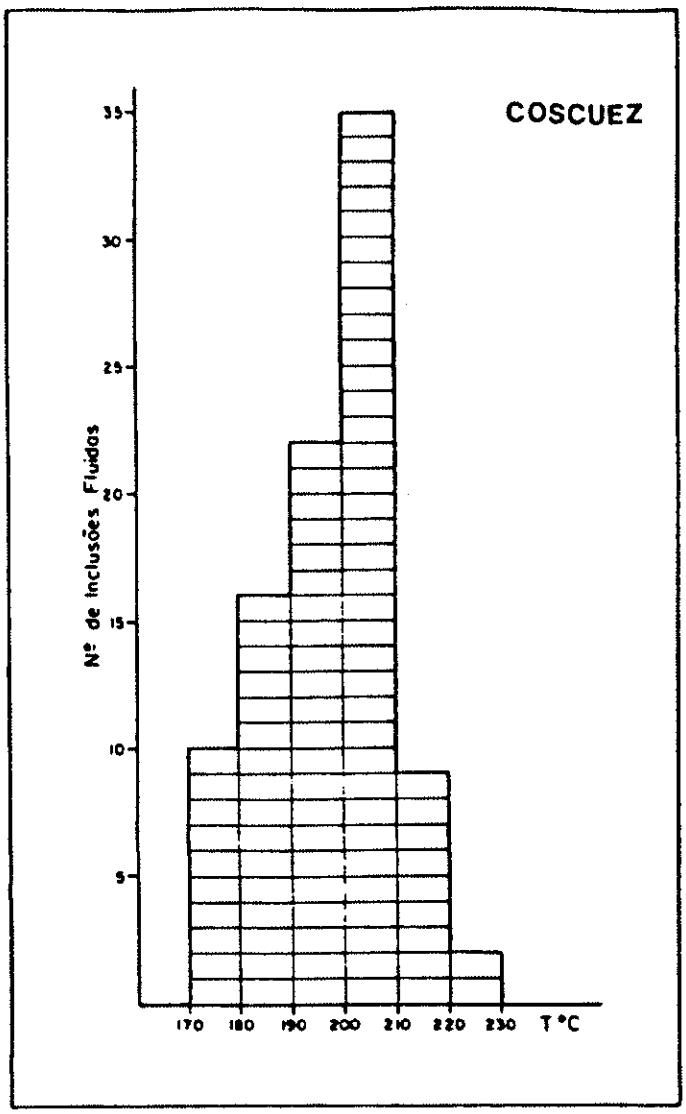
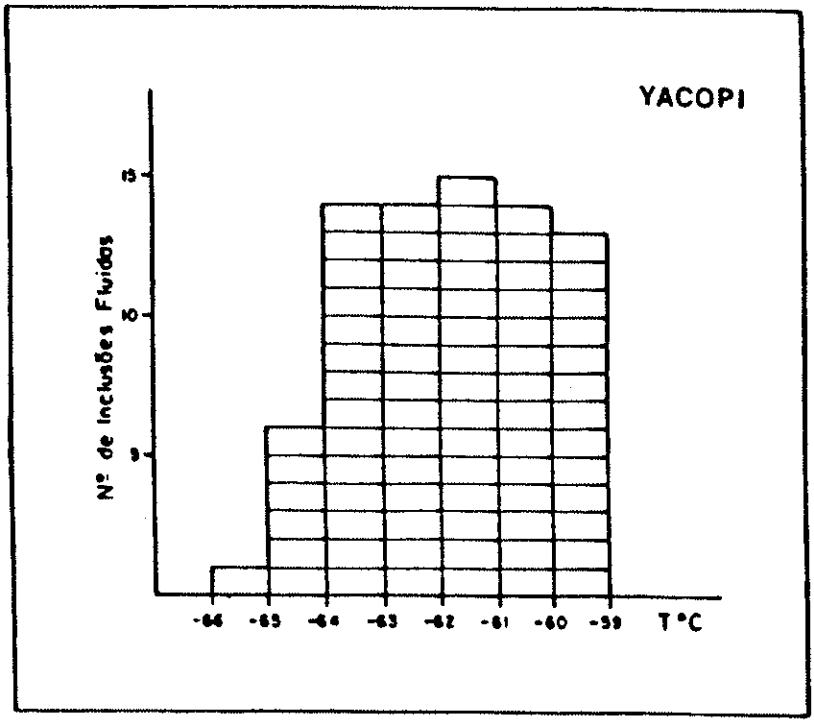


Figura 15- Histogramas de frequência da temperatura de desaparecimento da fase gasosa global de IF presentes nas esmeraldas de Yacopí e Coscuez. O valor médio nas jazidas mencionadas situa-se na faixa entre 180 a 210°c.



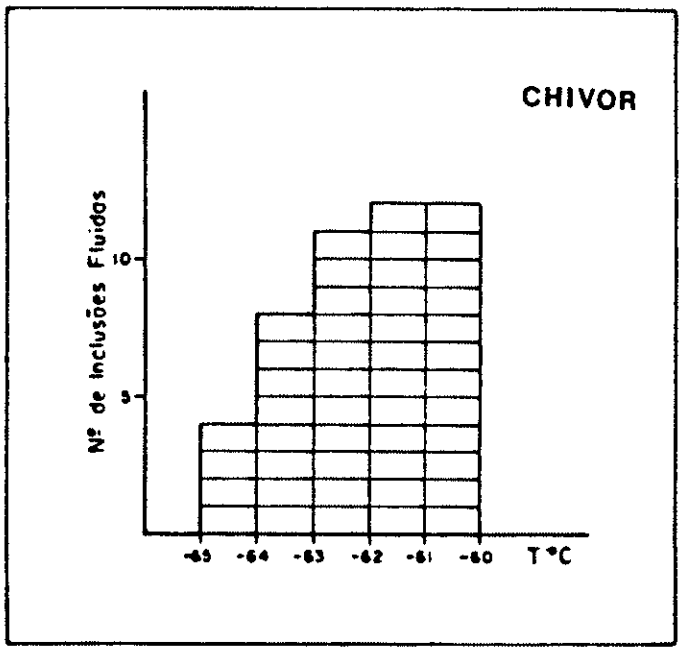
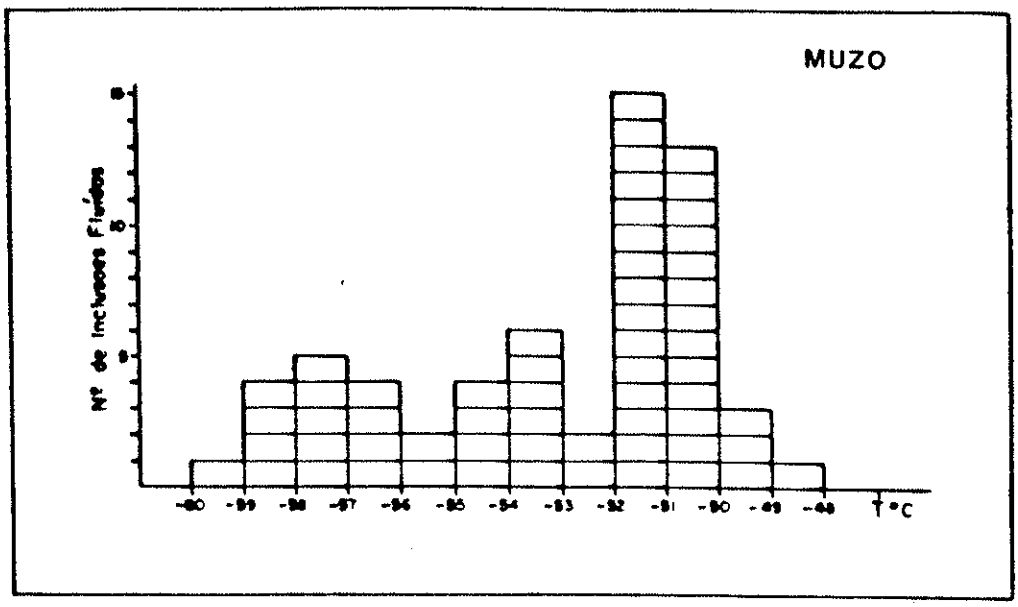
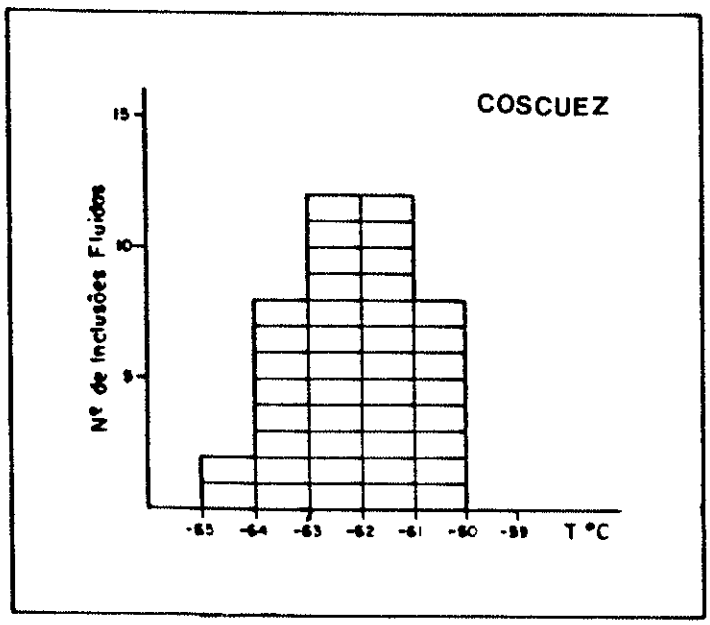


Figura 16- Histogramas de frequência da temperatura do eutético da fase líquida de IF presentes nas esmeraldas de Yacopí e Chivor. O valor médio nas jazidas mencionadas situa-se entre -64 a -60°C.





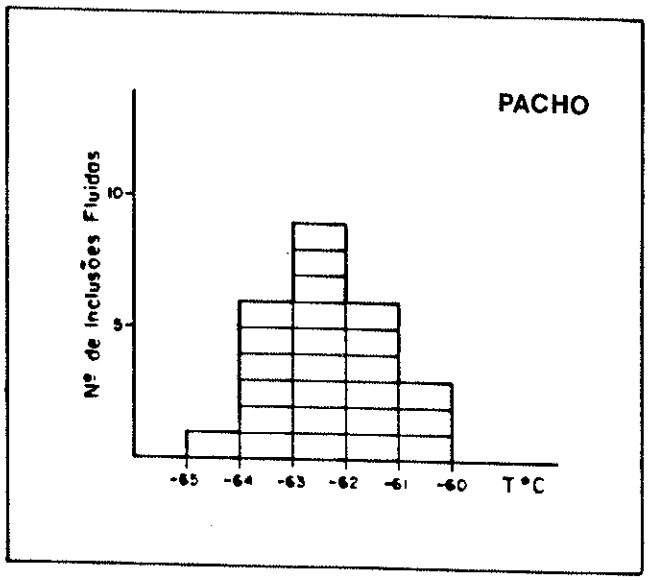
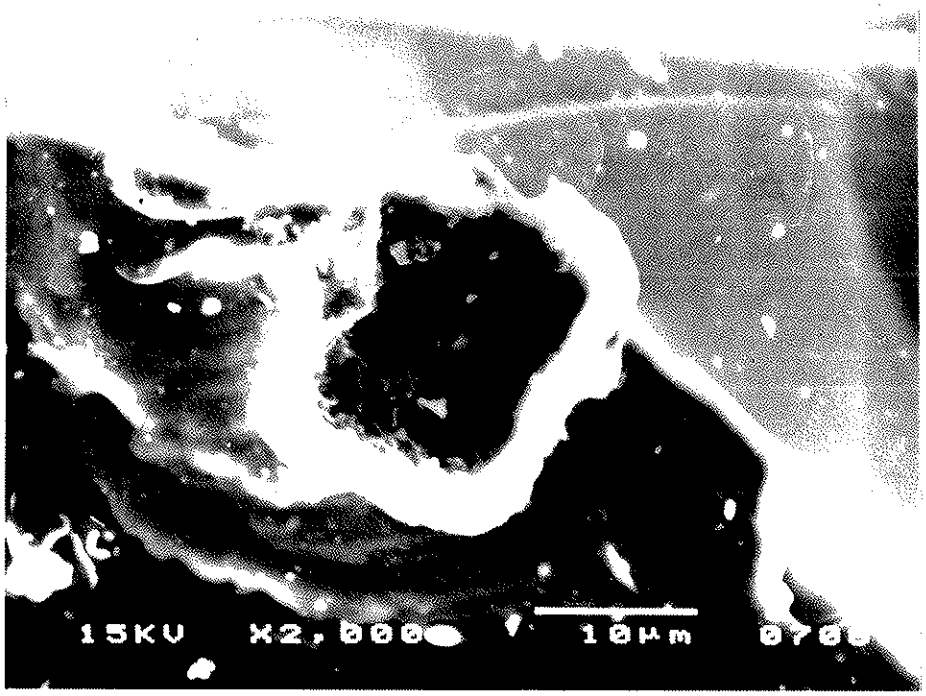
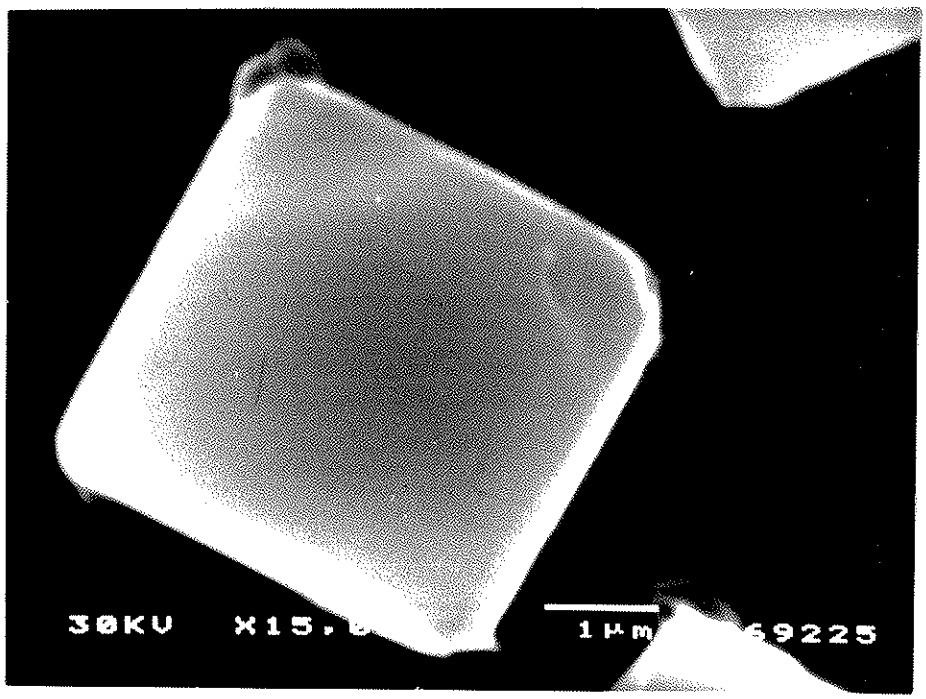


Figura 17- Histogramas de frequência da temperatura do eutético da fase líquida de IF presentes nas esmeraldas das jazidas de Muzo, Coscuez e Pacho. O valor médio nas duas últimas jazidas mencionadas situa-se entre -64 a -61°C. No caso de Muzo, apresenta-se uma ampla faixa de variação para estas temperaturas, devido entre outros a dificuldades na observação das mudanças de fase.



Fotomicrografia 9- Cristal de halita (ha) presente como mineral de saturação em uma IF da jazida de Muzo.



Fotomicrografia 10- Cristal de silvita presente como mineral de saturação em uma IF da jazida de Yacopí.

Estudos realizados por microscopia eletrônica de varredura, onde foram analisados os resíduos de evaporação das soluções das IF abertas, confirmaram a presença dos íons Na^+, K^+, Ca^{2+} (Fotomicrografias 11, 12, 13 e 14).

As baixas temperaturas do ponto eutético da fase aquosa das IF nas esmeraldas colombianas mencionadas acima demostram que as soluções aquosas não pertencem ao sistema simples binário $NaCl-H_2O$ (Te -21,2°C, Hall **et al.**, 1988). Somente sistemas contendo íons de Ca, Fe e Al, mostram temperaturas de eutético da fase aquosa bem mais baixas (Roedder, 1984). A presença conjunta de silvita e halita como minerais de saturação em algumas IF não explica a baixa depressão nas T_e, já que as temperaturas do eutético da solução aquosa do sistema $NaCl-KCl-H_2O$ apresenta uma temperatura de -22,9°C (Hall **et al.**, 1988).

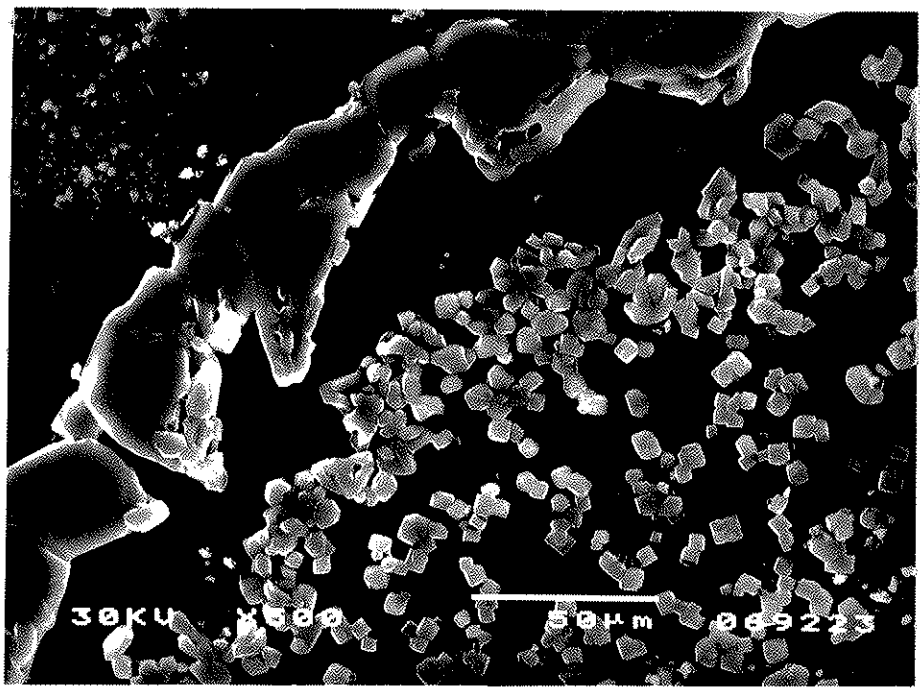
A presença de $MgCl_2$, confirmada através da espectrometria de emissão de plasma induzido, poderia ser responsável por alguma dessas temperaturas. A existência desse composto foi também sugerida pela presença de dolomita e magnesita sob a forma de inclusões cristalinas em várias amostras, o que foi confirmado no microscópio eletrônico de varredura, embora a T_e para o sistema $NaCl-MgCl_2-H_2O$ seja -35°C.

O cálcio existe em grande proporção nessas inclusões, apresentando altos teores, conforme determinações qualitativas feitas em amostras de Muzo, Yacopí, Chivor, Pacho e Coscuez, respectivamente, através da espectrometria de emissão atômica de plasma (Tabela 4). Ocorre na forma de íon Ca^{2+}, dissolvido nas soluções aquosas e mostra a sua presença na forma de calcita ou dolomita, como mineral de saturação na maioria das IF das amostras estudadas. É, assim, o elemento mais importante, depois do sódio.

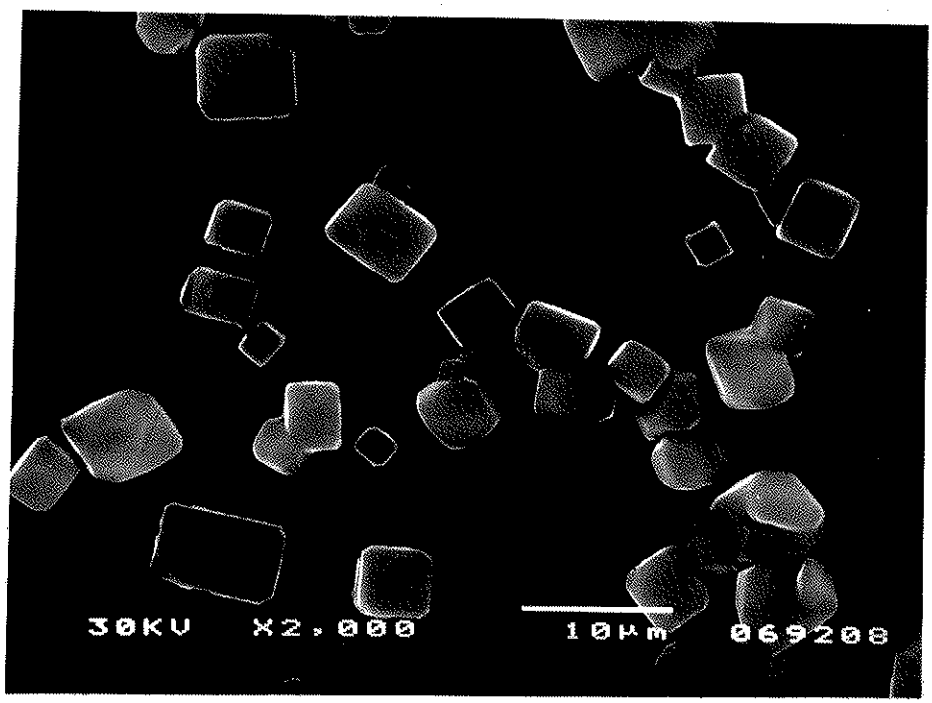
Análises quantitativas e semiquantitativas mostraram a presença dos íons Al^{3+}, Mg^2, Fe^{3+} e Br^- (Tabela 4). Análises posteriores, no microscópio eletrônico de varredura, de amostras de Muzo, Pacho e Yacopí, confirmaram a presença desses elementos. O elemento químico encontrado em maior proporção nessas IF é o cloro, correndo juntamente com Na, K, Ca, Al, Fe, Br e Mg. O cloro forma minerais de saturação na forma de haletos ou fica como íon dissolvido na fase aquosa. Outros elementos possíveis indicados pelas baixas temperaturas do eutético, como Li e Mn não foram, determinados neste trabalho.

Os valores das temperaturas de dissolução do sal ($T_d$sal) das IF estudadas estão apresentados nas Figura 18 e 19, onde é observada uma variação de 300 até 410°C em Muzo, de 290 até 380°C em Pacho, de 280°C até 340°C em Yacopí, entre 290 e 380°C em Coscuez e de 340 até 400°C em Chivor.

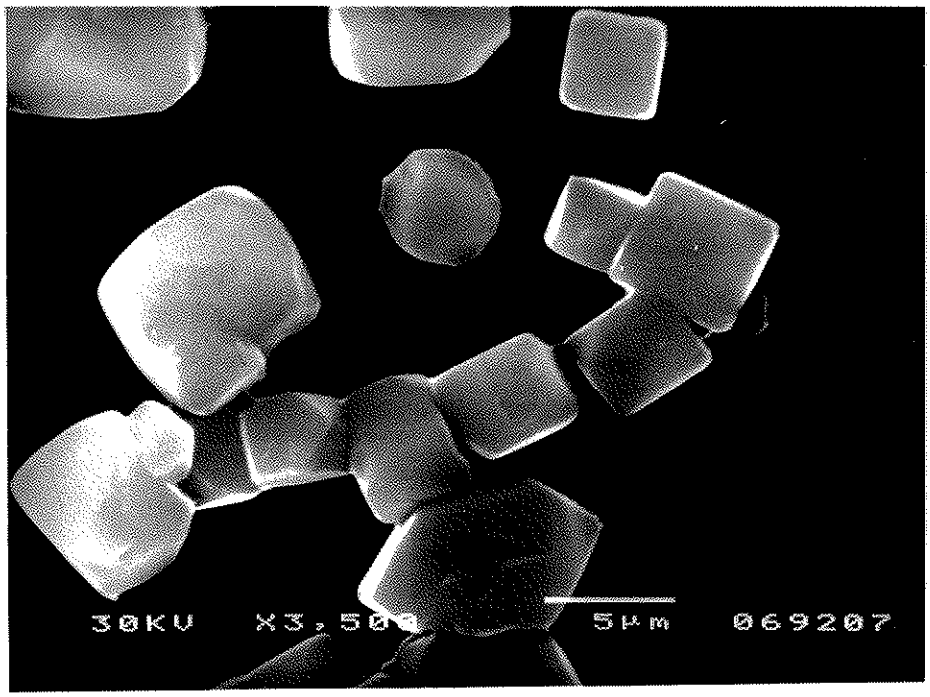
Fotomicrografia 11- Resíduo de evaporação da fase líquida de uma IF em esmeralda de Muzo.



Fotomicrografia 12- Detalhe da foto anterior.



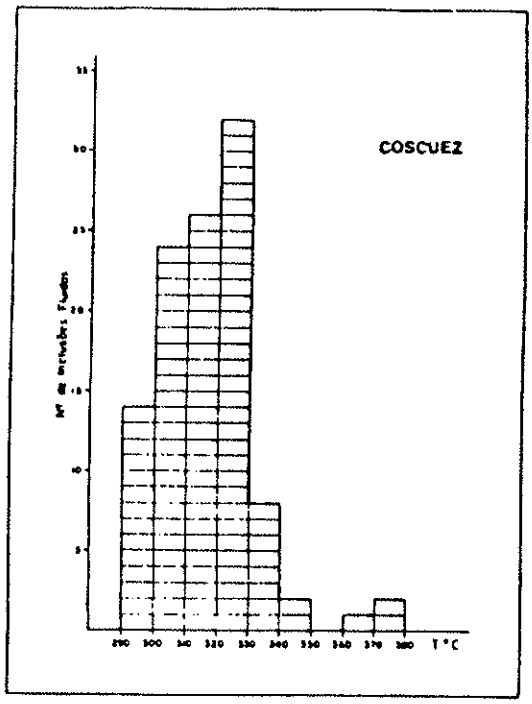
Fotomicrografia 13- Ampliação da foto anterior.

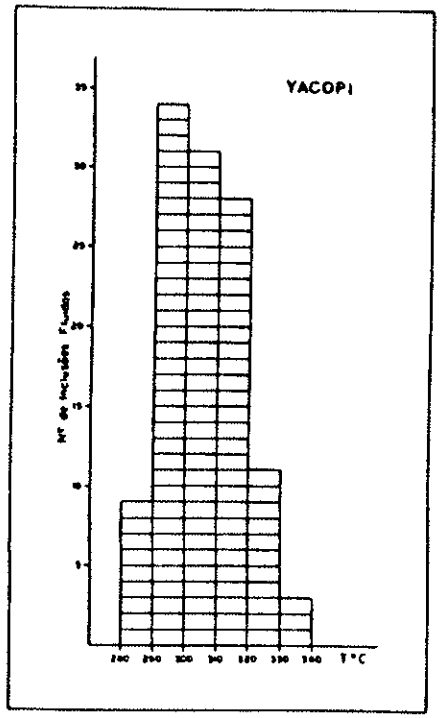


Fotomicrografia 14- Detalhe da Figura anterior observando-se cristais de sais (halita e silvita) com formas cubóides.

Ocorrência	Íons dissolvidos				
	Ca^{2+}	Al^{3+}	Mg^{2+}	Br^{-}	Fe^{3+}
Chivor	1,16	1,31	0,65	0,02	0,35
Coscuez	1,11	0,86	0,23	0,01	0,38
Muzo	1,68	1,08	0,56	0,20	0,19
Pacho	1,34	1,12	0,33	0,11	0,20
Yacopí	1,48	0,98	0,45	0,09	0,25

Tabela 4- Concentração dos íons Ca^{2+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, Br e Fe^{3+}, dissolvidos na fase aquosa das IF presentes nas esmeraldas de Chivor, Coscuez, Muzo, Pacho e Yacopí. Tais concentrações foram determinadas através do Plasma Induzido-Ar. A existência destes íon dissolvidos na fase aquosa além de outros determinados por vários métodos, mostra a presença de um sistema complexo responsável pelas baixas temperaturas do eutético.





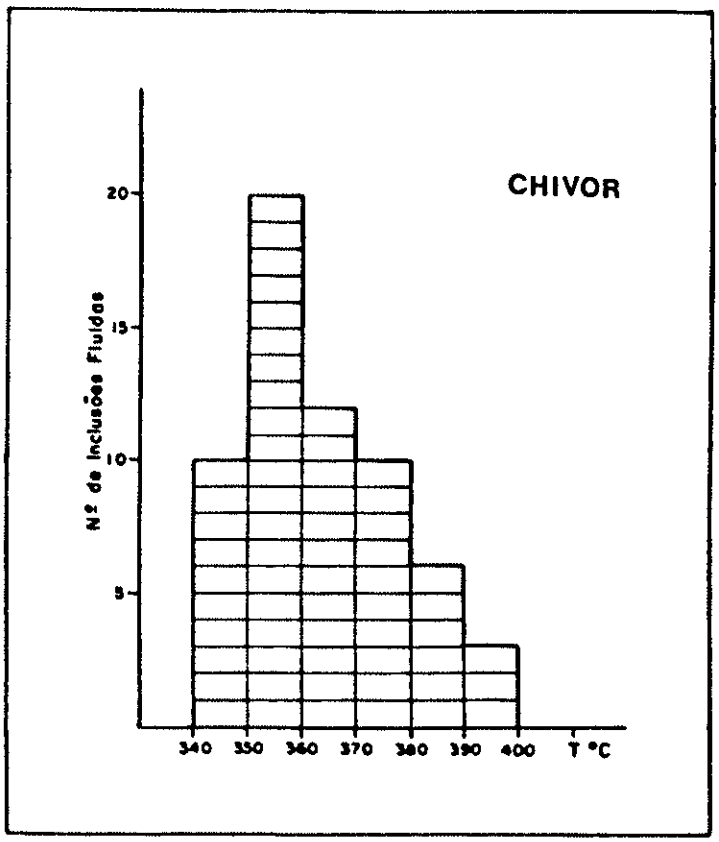
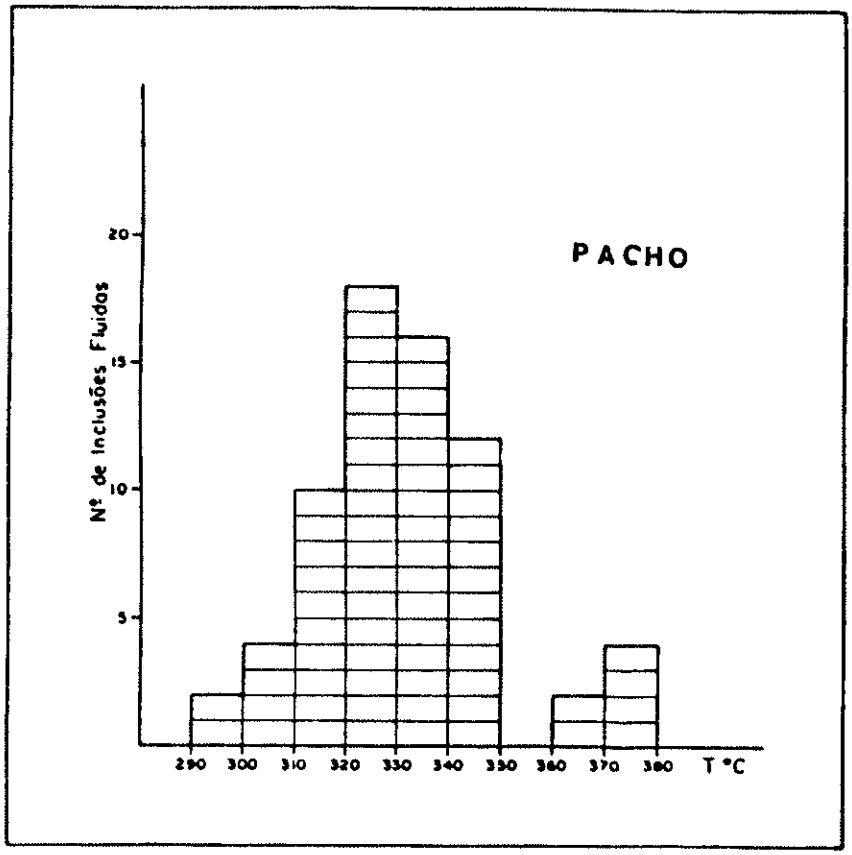


Figura 18- Histogramas da temperatura de dissolução do sal de IF presentes nas esmeraldas de Coscuez, Yacopí e Chivor. O valor médio nas duas primeiras jazidas mencionadas situa-se na faixa entre 300° a 360°C. Em Chivor o valor médio situa-se entre 350 a 380°C.



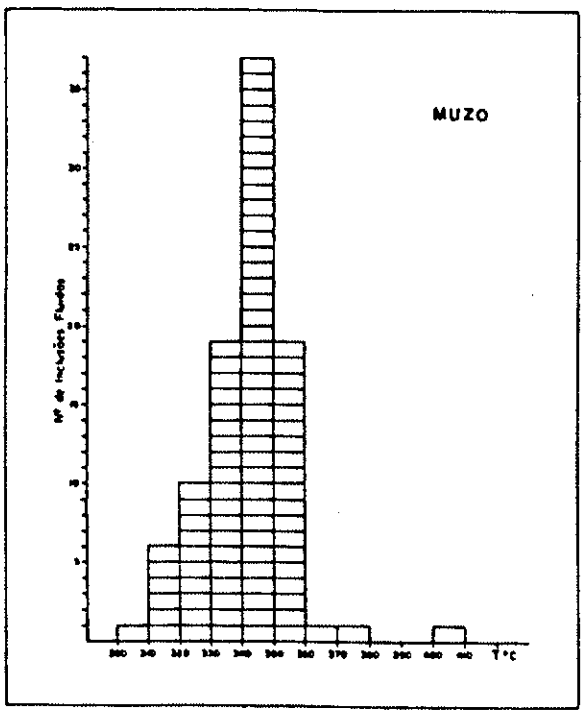


Figura 19- Histogramas de frequência da temperatura de dissolução do sal de IF presentes nas esmeraldas de Pacho e Muzo. O valor médio nas jazidas mencionadas situa-se na faixa 320° a 360°C.

É de se notar que as IF da jazida de Yacopí apresentaram, na maioria dos casos, silvita como mineral de saturação. Alguns cristais de halita e calcita, também foram observados. Nas outras jazidas estudadas, a halita é o principal mineral de saturação, ocorrendo também calcita e algumas vezes silvita.

Pelos fatos expostos anteriormente, existem evidências claras que os fluidos mineralizantes se encaixam mais apropriadamente no sistema químico $NaCl$-KCl-$NaBr$-$CaCl_2$-$MgCl_2$-Al_2O_3-Fe_2O_3-H_2O-CO_2-N_2.

Faltam, ainda, muitas investigações e dados para uma discussão das relações de fases num sistema tão complexo. Além disso, um sistema tão complexo, como o proposto, só pode ser analisado, matematicamente, através de um modelo polidimensional.

Para melhor representar e analisar os dados microtermométricos são necessárias simplificações que permitam delimitar tanto os valores mínimos de salinidade das inclusões, quanto a representação conjunta de íons de comportamento semelhante como, $NaCl$ e KCl, $CaCl_2$ e $MgCl_2$, $MnCl_2$ e $AlCl_3$. Assim, um sistema complexo pode ser analisado e representado em sistemas mais simples, como o sistema $NaCl$-$CaCl_2$-H_2O, investigado por Vanko **et al.** (1988) e Williams-Jones & Samson (1990), e o sistema KCl-$CaCl_2$-H_2O, investigado por Bergman & Kuznetsova (1959).

O modelo do sistema $NaCl$-$CaCl_2$-H_2O (T_e entre -52 e -58^oC, Williams-Jones & Samson, 1990) é o que mais se ajusta aos dados microtermométricos observados em Muzo, Pacho e Chivor, tendo em vista a presença predominante de halita (Figura 20). Tal modelo auxilia na determinação da salinidade dessas inclusões, dada a inexistência na literatura de um modelo que envolva todos os íons encontrados nas IF estudadas: Na^+, K^+, Ca^{2+}, Cl^-, Mg^{2+}, Al^{3+} e Fe^{3+}, entre outros. Tendo essas limitações em mente, foi usado, no caso de Yacopí, que contém predominantemente silvita como mineral de saturação (Figura 21), o sistema ternário $CaCl_2$-KCl-H_2O de Bergman & Kuznetsova (1959), modificado por Schultz-Guttler (1993).

Para a determinação da salinidade e da composição química das salmouras, foram utilizadas IF primárias de maior tamanho, que não apresentaram fenômenos de escape e estrangulamento. O resfriamento foi efetuado lentamente e, assim, foram determinadas as temperaturas de fusão do gelo (T_f do gelo), e dos eutéticos (T_e). As temperaturas de homogeneização da halita e da silvita ($T_d$sal) foram determinadas no ciclo de aquecimento a temperaturas mais elevadas.

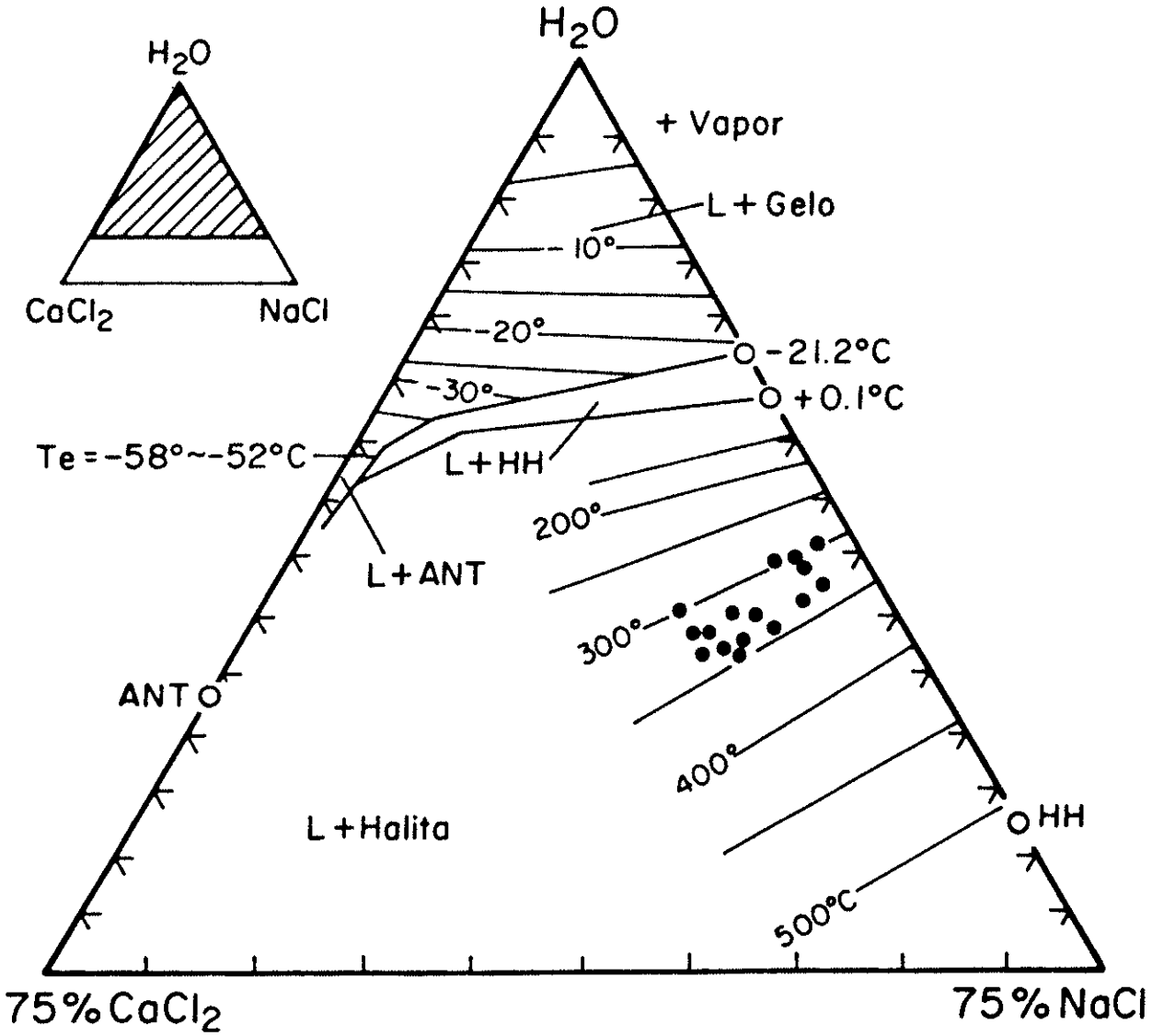


Figura 20- Determinação das porcentagens de NaCl e $CaCl_2$ no diagrama de fases de Vanko **et al.** (1988), a partir da temperatura do eutético, da temperatura de fusão do gelo e da temperatura de dissolução do sal. Os dados obtidos para Chivor, Coscuez, Muzo e Pacho estão reunidos na Tabela 5.

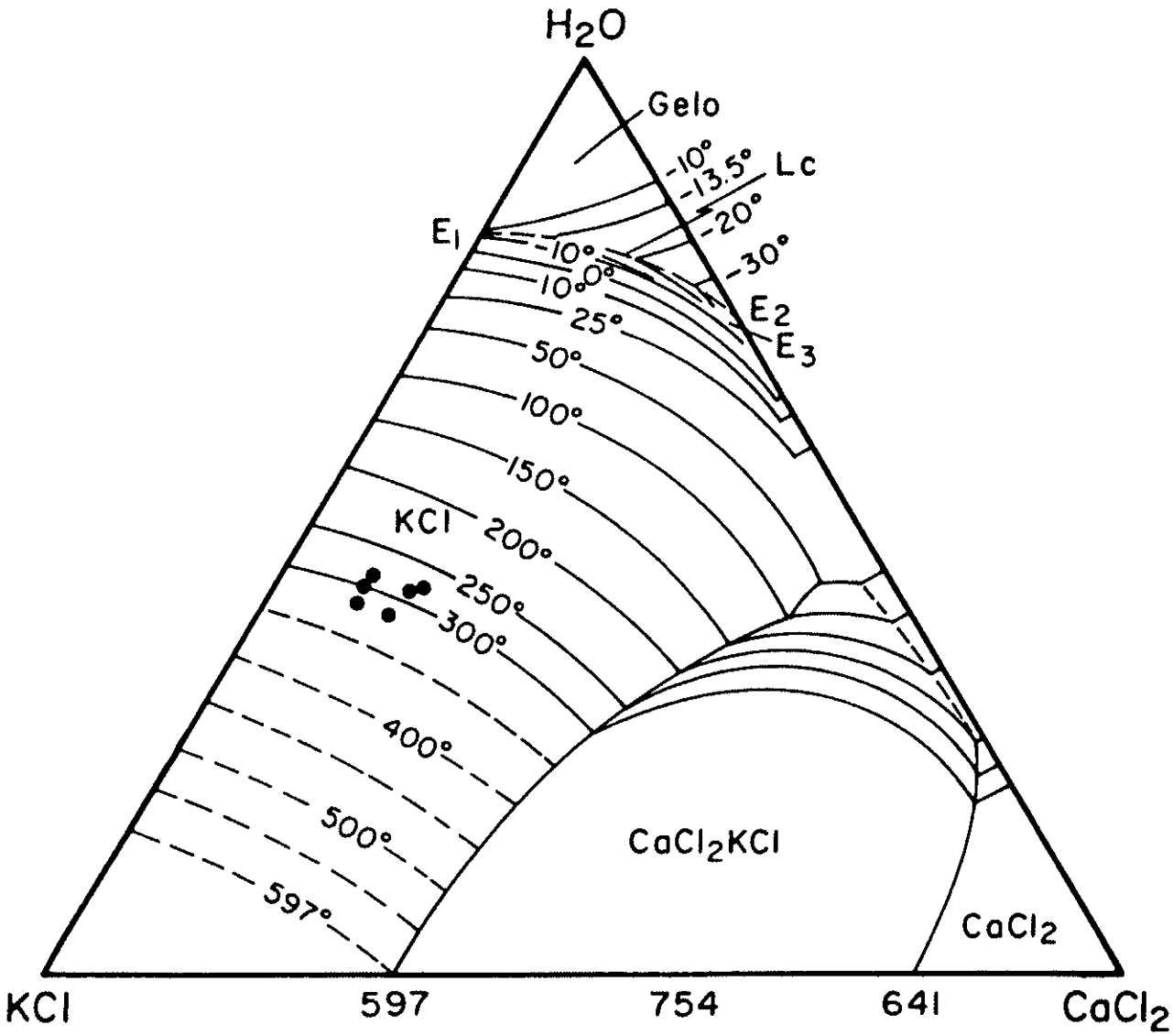


Figura 21- Determinação das porcentagens de KCl e $CaCl_2$ no diagrama de fases proposto por Bergman & Kuznetsova (1959) e modificado por Schultz-Guttler (1993). Nesse diagrama E_1 corresponde ao eutético do sistema H_20-KCl; E_2 corresponde ao eutético do sistema H_2O-$CaCl_2$; E_3 corresponde ao eutético do sistema $CaCl_2$-H_2O-KCl; Lc corresponde à linhas cotética. Os dados resultantes referentes encontram-se na tabela 6.

Deve-se observar que o sistema químico que envolve as composições dessas IF, mostra, muitas vezes, transições de fases de forma metaestável, onde, em muitas ocasiões, não foi possível a determinação das temperaturas do final da fusão do gelo. Essas temperaturas somente foram determinadas no caso de algumas inclusões, juntamente com as T_e da salmoura, T_d da halita/ou silvita e T_f do CO_2, estando os respectivos valores apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Os dados das Tabelas anteriores foram representados nos diagramas composicionais $CaCl_2$-NaCl-H_2O, proposto por Vanko **et al.** (1988), e KCl-$CaCl_2$-H_2O, proposto por Bergman & Kuznetsova (1959), apresentados nas Figuras 20 e 21. Nelas ressalta-se a altíssima salinidade e a relação entre íons monovalentes (NaCl e KCl) e polivalentes ($CaCl_2$ e $MgCl_2$).

6.5.5 Discussão dos resultados microtermométricos

Os resultados microtermométricos mostram que todas as IF estudadas apresentaram, mais ou menos, o mesmo comportamento, no que diz respeito às mudanças de fases, tanto no resfriamento, quanto durante o aquecimento. As proporções volumétricas das fases envolvidas são, mais ou menos, as mesmas e constantes. Os mesmos gases e minerais de saturação estão presentes na maioria das inclusões, originadas a partir do mesmo fluido mineralizante, com algumas modificações, possivelmente devido à interação com a rocha encaixante. Considerando-se esses fatores, as temperaturas microtermométricas são discutidas dentro de um mesmo contexto para todas as jazidas estudadas.

As temperaturas do eutético da solução aquosa nessas inclusões são muito baixas, como resultado da mistura complexa de íons dissolvidos na fase aquosa incluindo Na^+, K^+, Ca^{2+}, Cl^-, Fe^{3+}, Mg^{2+} e Al^{3+}, entre outros.

As inclusões estudadas possuem altas concentrações de sais, principalmente do tipo Na-Ca-Cl, com consideráveis concentrações de Br^-, Al^{3+}, Fe^{3+}, K^+ e Mg^{2+}, onde o Cl^- é o íon dominante.

Uma questão particularmente difícil de se saber é se o fluido original das inclusões era saturado em NaCl, na época do aprisionamento. Qualquer inclusão que tenha T_d do NaCl$<T_{h(l+v)}$, possivelmente não estava saturada em NaCl durante o aprisionamento, a menos que ambos, líquido e vapor, tenham sido aprisionados simultaneamente, conforme foi sugerido por vários autores (Touret, 1977, Roedder, 1984; entre outros). Já uma inclusão, que tenha T_d do NaCl$>T_{h(l+v)}$, como é o caso das esmeraldas da Colômbia, pode ter se formado de vários modos:

INCLUSÃO	T_e	T_{fg}	$T_{lv\rightarrow(l)}$	T_d sal	%NaCl	%$CaCl_2$
Coscuez 1	-62	-25	221	340	37,5	5,00
Coscuez 2	-60	-30	185	322	34,6	9,00
Coscuez 3	-60	-33	174	348	35,0	12,2
Coscuez 4	-62	-28	219	340	36,5	8,75
Chivor 1	-60	-26	200	299	33,8	5,4
Chivor 2	-61	-26	202	314	34,2	6,9
Chivor 3	-60	-34	219	304	28,6	14,3
Chivor 4	-60	-33	222	331	32,5	14,2
Muzo 1	-58	-25	201	300	35,0	3,80
Muzo 2	-54	-34	221	340	33,0	12,5
Muzo 3	-52	-35	211	320	31,2	14,0
Muzo 4	-54	-33	209	317	34,5	12,0
Pacho 1	-60	-22	207	298	35,8	3,12
Pacho 2	-61	-25	202	330	38,5	3,40
Pacho 3	-60	-31	185	315	33,1	11,2
Pacho 4	-62	-34	194	319	32,0	13,0

Tabela 5- Temperaturas do eutético da fase aquosa, de fusão do gelo, de desaparecimento da fase gasosa global e de dissolução do sal (halita) de algumas IF primárias onde foi possível determinar todas essas mudanças de fase, com os percentuais de NaCl e $CaCl_2$ calculados a partir do diagrama composicional de Vanko **et al.** (1988). Os dados pertencentes a essas IF foram representados, considerando-se a presença de um fluido metaestável e no diagrama composicional as temperaturas do eutético tiveram seus valores dentro da linha dos -52 e -58°C, modificada por Williams-Jones & Samson(1990).

INCLUSÃO	T_e	T_{fg}	$T_{l \rightarrow v(l)}$	$T_d$sal	%KCL	%$CaCl_2$
Yacopí 1	-60	-20	185	290	46.5	10,0
Yacopí 2	-61	-19	184	300	48,0	9,5
Yacopí 3	-62	-33	200	310	48,6	9,4
Yacopí 4	-60	-30	182	313	45,6	13,0
Yacopí 5	-60	-34	180	282	45,0	14,0
Yacopí 6	-61	-32	210	310	45,5	14,5

Tabela 6- Temperaturas do eutético da fase aquosa, fusão do gelo, desaparecimento da fase gasosa global e dissolução do sal (silvita) de algumas IF primárias de Yacopí, onde foi possível determinar todas essas mudanças de fase, com seus percentuais de KCl e $CaCl_2$ calculados a partir do diagrama de fase do sistema H_20-$CaCl_2$-KCl, proposto por Bergman & Kuznetsova (1959) e redesenhado por Schultz Guttler (1993), tendo em consideração soluções metaestáveis.

1) Pode ter sido aprisionada como fluido homogêneo, subsaturado em NaCl, que no resfriamento se move ao longo do espaço da isócora apropriada em P-T, para um fluido daquela densidade e composição, até atingir a curva de "liquidus" da halita, onde se formou halita. Desse modo, T_d será, então, uma quantidade não especificada, menor que a temperatura de formação do mineral (T_{Fmin}).

2) Pode ter sido aprisionada como um fluido saturado em NaCl, ou seja, cristais de halita estavam presentes em T_{total}, mas não foram aprisionados na inclusão. Com o resfriamento, a halita se forma imediatamente e, com o aquecimento, T_d do NaCl = T_{Fmin}.

3) Pode ter sido aprisionada como um fluido saturado, juntamente com alguma halita sólida. Se isso ocorreu, então T_d do NaCl = T_{Fmin}.

4) Pode ter sido aprisionada durante o estrangulamento de alguma inclusão que continha um mineral de saturação. Se isso ocorreu, então T_d do NaCl não tem nenhum significado e T_h não pode ser determinada.

Se o NaCl esteve presente como uma fase sólida e os fluidos o incorporaram no seu processo de migração, o mesmo deveria ser encontrado na forma de inclusões sólidas, como é mostrado no capítulo seguinte, mas não foi encontrado NaCl, como inclusão sólida, em nenhuma das esmeraldas estudadas.

Se o NaCl sólido foi aprisionado em IF (caso 3), todas as proporções de NaCl para o fluido devem ser encontradas. Roedder (1984) demonstrou que a máxima porcentagem de NaCl em um grande número de cuidadosos estudos é 85%, nunca maior do que esse valor. O mesmo argumento exclui, efetivamente, o estrangulamento da inclusão (caso 4).

Para nós, os fluidos mineralizantes, na sua migração, diluíram o NaCl dos corpos evaporíticos cretáceos existentes na parte central da Cordilheira Oriental, transportando-o e depositando-o na forma de mineral de saturação, o qual precipitou-se com o resfriamento do fluido mineralizante, logo após o aprisionamento.

O estudo das temperaturas de homogeneização do CO_2 nas IF de Muzo e Pacho permitiram determinar uma densidade média para o CO_2 de 0,2 g/cm^3. Já em Chivor tal valor corresponde a 0,76 g/cm.

A determinação das condições de pressão, a partir dos dados microtermométricos é baseada na comparação dos parâmetros PVT; determinados experimentalmente para soluções aquosas do tipo NaCl-CO_2, NaCl-H_2O, NaCl-CH_4, entre outras.

No decorrer deste trabalho, várias simplificações tiveram que ser realizadas na determinação das condições de pressão. Os dados microtermométricos, foram tratados em sistemas químicos simples: CO_2, H_2O-NaCl e H_2O-NaCl-CO_2, dada a inexistência na literatura de um modelo composicional que represente o sistema químico composicional das inclusões estudadas.

No caso das IF de Muzo, Pacho e Chivor, onde a presença de CO_2 foi claramente evidenciada pelos estudos microtermométricos, a sua densidade média foi calculada a partir dos valores médios de T_h CO_2 (Figura 12), tratando-se esses dados no programa FLINCOR (Brown, 1989) e considerando o sistema químico CO_2 (Brown & Lamb, 1989) existente.

Os valores médios da densidade da solução aquosa, fração molar, molalidade e porcentagem em peso de NaCl, foram determinados a partir das temperaturas médias de dissolução do sal (Figuras 18 e 19) e desaparecimento da fase gasosa global (Figuras 14 e 15). Foram usados os sistemas químicos simplificados H_2O-NaCl (Brown & Lamb, 1989), no caso de Yacopí e Coscuez e, H_2O-NaCl-CO_2 (Bowers & Helgeson, 1985), para as inclusões de Muzo, Pacho e Chivor. Cálculos para tais sistemas encontram-se no programa Flincor (Brown, 1989).

Os valores médios calculados da densidade da solução aquosa e CO_2, molalidade e porcentagem em peso do Nacl, encontram-se na Tabela 7. Tais dados, juntamente com os valores médios de dissolução do sal e desaparecimento da fase gasosa global, foram processados para a representação gráfica das isócoras médias de cada jazida (Figura 22).

As isócoras médias das jazidas estudadas apresentam valores de pressão bastante dispersos, tornando difícil a sua interpretação. Visto a variação dos teores do $CaCl_2$, é possível que esta dispersão das isócoras não seja uma realidade, talvez produzida pelo uso indevido de sistemas simples como o NaCl-H_2O.

A pirofilita encontrada em algumas amostras estudadas, poderia ser utilizado neste caso como geobarómetro, apresentando temperaturas e pressões máximas de estabilidade em 1kb=400^oC; 1;8 Kb=410^oC; 3,9Kb=430^oC, no caso de água pura. No entanto no nosso caso a solução aquosa é quimicamente rica em sais (Ca, Na, K, Cl, entre outros), diminuindo a atividade da componente H_20 com diminuição das temperaturas de equilíbrio ou da estabilidade da pirofilita.

Para uma segunda estimativa das pressões reinantes na formação das esmeraldas, foi utilizado o modelo proposto por Solovova **et al.**, (1992), levando em conta as simplificações

Jazida	T_h CO_2	d CO_2	T_d sal	T_d gás	d H_2O	% NaCl
Chivor	21,8	0,704	355	205	1,223	42,8
Coscuez	------	------	334	200	1,208	40,9
Muzo	21,8	0,209	345	225	1,119	41,9
Pacho	21,4	0,206	316	219	1,178	39,4
Yacopí	------	------	305	190	1,193	38,5

Tabela 7- Caracterização do fluido mineralizante nas ocorrências esmeraldíferas de Chivor, Coscuez, Muzo, Pacho e Yacopí, através dos dados microtermométricos das IF e os modelos químicos dos sistemas CO_2, H_2O-NaCl e H_2O-NaCl-CO_2. A Tabela mostra que existem algumas diferenças de composição dentre as localidades, entre os fluidos que deram origem às esmeraldas. No entanto, os valores dos parâmetros usados permitem sugerir que o fluido mineralizante foi o mesmo, sendo as diferenças de composição atribuídas possivelmente a fenômenos locais prevalecentes no momento da cristalização da esmeralda.

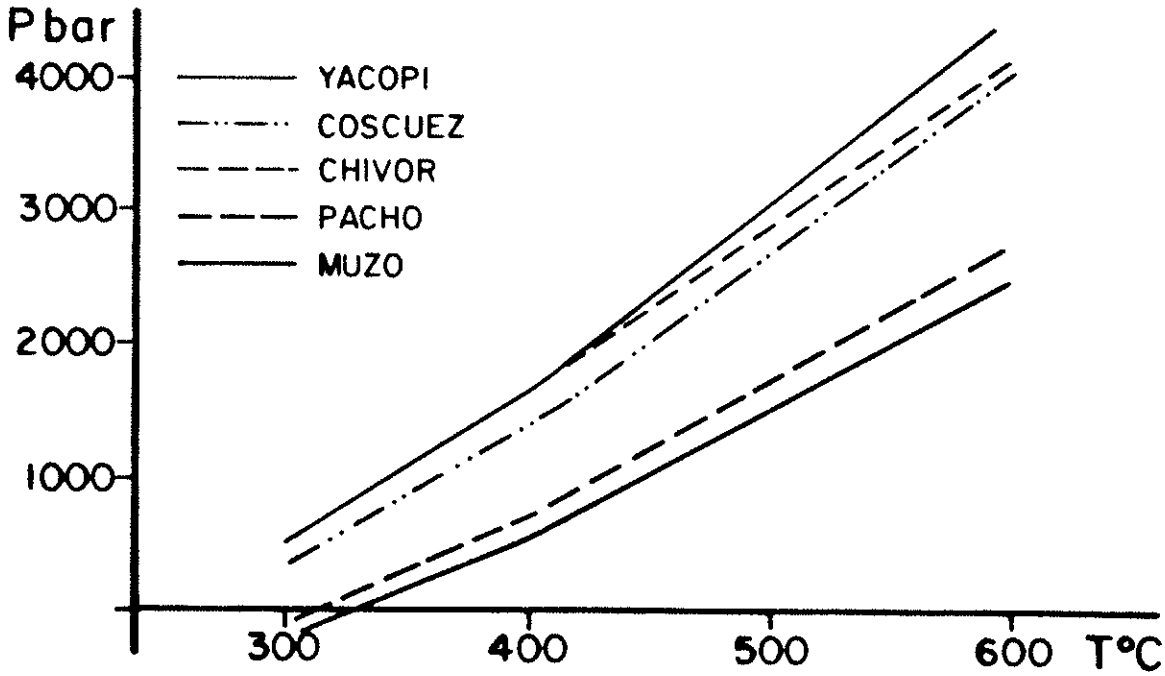


Figura 22- Determinação das isócoras médias de pressão de IF presentes nas esmeraldas de Chivor, Coscuez, Muzo, Pacho e Yacopí, através dos sistemas químicos H_2O-NaCl e H_2O-NaCl-CO_2. Os resultados obtidos foram tratados no programa de computador Flincor (Brown, 1989).

efetuadas acima. Solovova **et al.** (op cit.) correlacionou a pressão de formação de uma inclusão fluida com a temperatura de homogeneização total pela dissolução do sal (halita) e com a temperatura do desaparecimento da fase gasosa global no sistema $NaCl-H_2O$. Na Figura 23, foram representados alguns valores da temperatura de dissolução do sal e desaparecimento da fase gasosa de algumas IF das jazidas estudadas (Tabelas 8 e 9). A Figura anterior, mostra valores de pressão mínimos entre 1400 e 2000 bares para estas IF.

As medidas termo-barométricas das inclusões das jazidas estudadas, tanto no Cinturão Oriental como no Ocidental mostram uma dispersão muito pequena nas temperaturas de homogeneização e nas pressões máximas de aprisionamento, o que leva a suposição da origem de esmeralda de todas as jazidas em níveis crustais bem semelhantes.

6.5.6 Análise Micro-Raman

Este tipo de análise não-destrutiva das IF tem sido testado e aplicado nos últimos anos. Este método, à semelhança dos outros, visa basicamente a determinação de características das IF, como, por exemplo, composição do fluido e do sólido, densidade dos fluidos, pressão e temperatura de formação da inclusão, história da evolução da inclusão, dentre outros.

Uma vez que a espectroscopia micro-Raman geralmente é realizada com luz da região do espectro visível, pode ser facilmente focada por aparelhos ópticos normais. Esta observação levou ao desenvolvimento das microssondas Raman (Delhaye & Dhamelincourt, 1975; Rosasco **et al.**, 1975), onde a luz do laser é focada e o sinal Raman amostrado através de um sistema óptico coletor da radiação Raman espalhada.

Esta técnica foi imediatamente aplicada ao estudo das IF (Rosasco **et al.**, 1975; Dhamelincourt **et al.**, 1979), fornecendo meios rápidos e não destrutivos de análise de espécimes moleculares na inclusão.

A aplicação da espectroscopia micro-Raman aos estudos das IF foi revisada recentemente por Pasteris **et al.** (1986), Wopenga & Pasteris (1986) e Burke & Lustenhower (1987). Esses últimos autores discutem as vantagens dos instrumentos utilizados para análises micro-Raman com detecção multicanal no estudo das IF.

A técnica tem sido usada com êxito para análises qualitativas e quantitativas de espécimes moleculares tais como CO_2, CO, CH_4, N_2, O_2 e H_2S, que possuem bandas Raman características, tanto nas fases líquidas, como nas gasosas das inclusões.

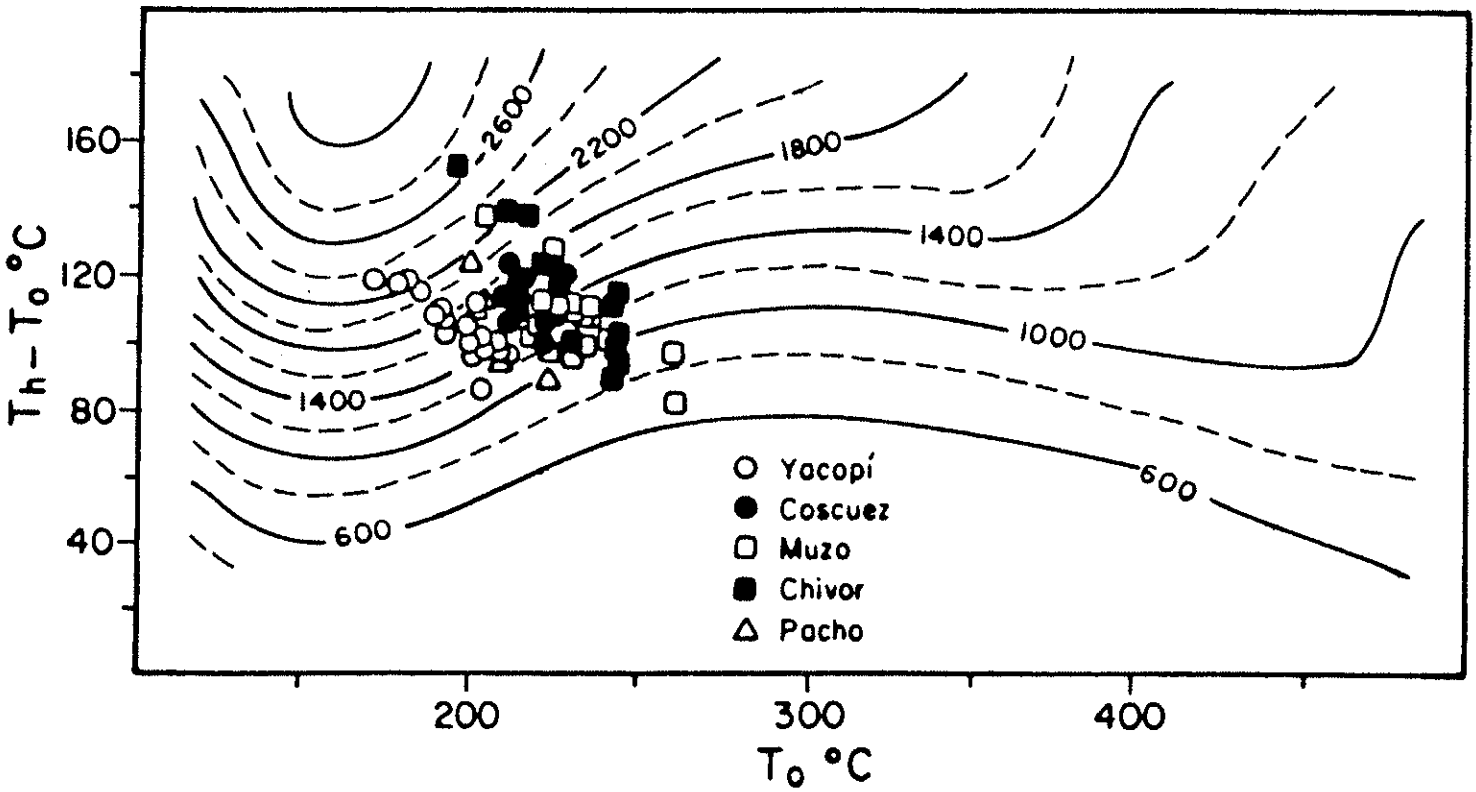


Figura 23- determinação das isócoras de pressão de IF presentes nas esmeraldas de Chivor, Coscuez, Muzo, Pacho e Yacopí utilizando-se o diagrama de Solovova **et al.** (1992) que relaciona a temperatura de desaparecimento da fase gasosa (To ^{o}C) e a diferença entre a temperatura de desaparecimento da fase gasosa global e a temperatura de dissolução do sal (Th-To ^{o}C), válido para o sistema H_2O-NaCl. Os valores obtidos situam-se na faixa entre 1000 e 2000 bares.

Ocorrência	T_d sal (T_h)	T_d gás (T_o)	T_h-T_o
CHIVOR	351,1	195,7	154,4
	349,2	209,8	139,4
	354,4	215,5	138,9
	357,3	242,8	114,5
	341,0	240,3	100,7
	330,9	237,4	93,5
	341,0	240,3	97,7
	341,0	238,6	102,4
	350,4	240,3	110,1
	341,0	237,4	103,6
	341,0	219,9	121,1
	330,9	240,3	90,6
MUZO	341,8	259,3	82,5
	345,7	235,4	110,3
	343,1	225,9	117,2
	341,8	225,9	115,9
	332,5	219,6	112,9
	343,1	231,2	111,9
	349,7	219,6	130,1
	347,6	247,8	99,8
	330,3	212,3	118,0
	342,4	203,1	139,3
	321,3	217,1	104,2
	319,6	222,0	97,6
PACHO	334,1	231,5	102,6
	319,6	215,9	103,7
	305,0	210,0	95,0
	318,1	214,8	103,3
	333,0	221,1	111,9
	317,2	200,8	116,4
	323,9	198,6	125,3
	309,4	218,8	90,6
	330,9	227,2	103,7
	317,0	200,9	116,1
	340,3	219,8	120,5
	318,9	222,1	97,8
	341,1	224,4	116,7
	330,0	220,9	109,1

Tabela 8- Temperaturas de dissolução do sal, desaparecimento da fase gasosa global e diferença entre estas, em graus centígrados. Esses valores foram plotados na Figura 23 e forneceram valores de pressão entre 1000 e 1800 bares.

Ocorrência	T_d Sal (T_h)	T_d gás (T_o)	T_h-T_o
COSCUEZ	323,1	221,7	101,4
	341,6	222,0	119,6
	325,7	218,4	107,3
	315,9	210,5	105,4
	321,8	210,5	111,3
	318,0	208,8	109,2
	330,8	211,4	119,4
	328,0	210,9	117,1
	335,8	211,9	123,9
	345,9	222,9	123,0
	331,9	213,6	118,3
	328,7	209,5	119,2
	346,1	219,9	126,2
	321,9	210,7	111,2
YACOPÍ	296,9	193,6	103,3
	297,2	183,8	113,4
	305,6	201,3	104,3
	301,8	202,3	99,5
	306,2	205,0	101,0
	324,5	209,6	114,9
	300,8	203,9	96,9
	320,9	203,9	117,0
	299,4	180,1	119,3
	303,1	190,1	113,0
	290,7	171,1	119,6
	299,8	190,1	109,7
	301,8	183,8	118,0
	305,6	206,9	98,7
	298,6	190,2	108,4
	298,6	198,7	99,9
	305,6	199,4	106,2
	301,8	206,5	95,3
	317,4	203,6	113,8

Tabela 9- Temperaturas de dissolução do sal, desaparecimento da fase gasosa global e diferença entre estas, em graus centígrados. Esses valores foram plotados na Figura 23 e forneceram valores de pressão entre 1000 e 1800 bares.

O interesse principal das pesquisas com IF reside nas análises quantitativas dos tipos de fluidos presentes. Wopenka & Pasteris (1986) discutiram os fatores que afetam a acurácia e precisão de tais análises. Alguns desses fatores são inerentes à peculiaridade da inclusão fluida estudada, tais como influência de tamanho, forma, profundidade e propriedades ópticas do conteúdo da inclusão nas intensidades da banda Raman medida. Esses problemas são inevitáveis e podem limitar acentuadamente a precisão e a acurácia das análises obtidas. Apesar desses problemas, a espectroscopia Raman tem fornecido uma contribuição importante ao estudo das IF, especialmente quando utilizada em associação com estudos microtermométricos.

No que diz respeito às análises de espectrometria micro-Raman nas IF das esmeraldas colombianas, foram estudados dois cristais de esmeralda de cada jazida, além de dois de quartzo associado, em Chivor. Em tais amostras foram realizados estudos microtermométricos prévios, com o objetivo de comparar alguns dados e determinar certas fases não identificadas pela microtermometria.

Em geral, os resultados qualitativos revelaram a presença de N_2 e confirmaram a existência do CO_2, sendo descartada a presença de H_2S e CH_4 em todas as amostras estudadas. Já nas amostras de Coscuez, onde foram analisadas várias IF de formas e tamanhos diferentes, nenhuma apresentou nem mesmo traços de CO_2, CH_4, N_2 ou H_2S, mostrando que essas inclusões devem conter apenas soluções aquosas supersaturadas.

O CO_2 e o N_2, como foi dito anteriormente, foram identificados em todas as IF estudadas, menos em Coscuez, apresentando no espectro os picos 1385,9, 1283,2, 1281,6 e 1383,5 cm^{-1}, correspondentes ao CO_2 (Wopenka **et al.**, 1990). No caso do N_2, os picos que o definem nos espectrogramas são 2325,8 e 2326,5 (Figuras 24, 25 e 26).

Deve-se observar que as fases sólidas existentes como minerais de saturação e ainda as inclusões cristalinas, apresentam dificuldade de serem analisadas, visto que o hospedeiro (esmeralda) já fornece inúmeros picos, confundindo-se com os picos dessas fases.

6.5.7 Espectroscopia no Infravermelho

Quando radiação eletromagnética incide em uma molécula, provoca uma alteração em seu estado energético, que pode ser explicado em termos de efeitos elétricos ou magnéticos. A aplicação mais importante dessa interação entre radiação e matéria, é a técnica analítica denominada "espectroscopia" que pode ser classificada como espectroscopia atômica, vibracional, rotacional, etc.

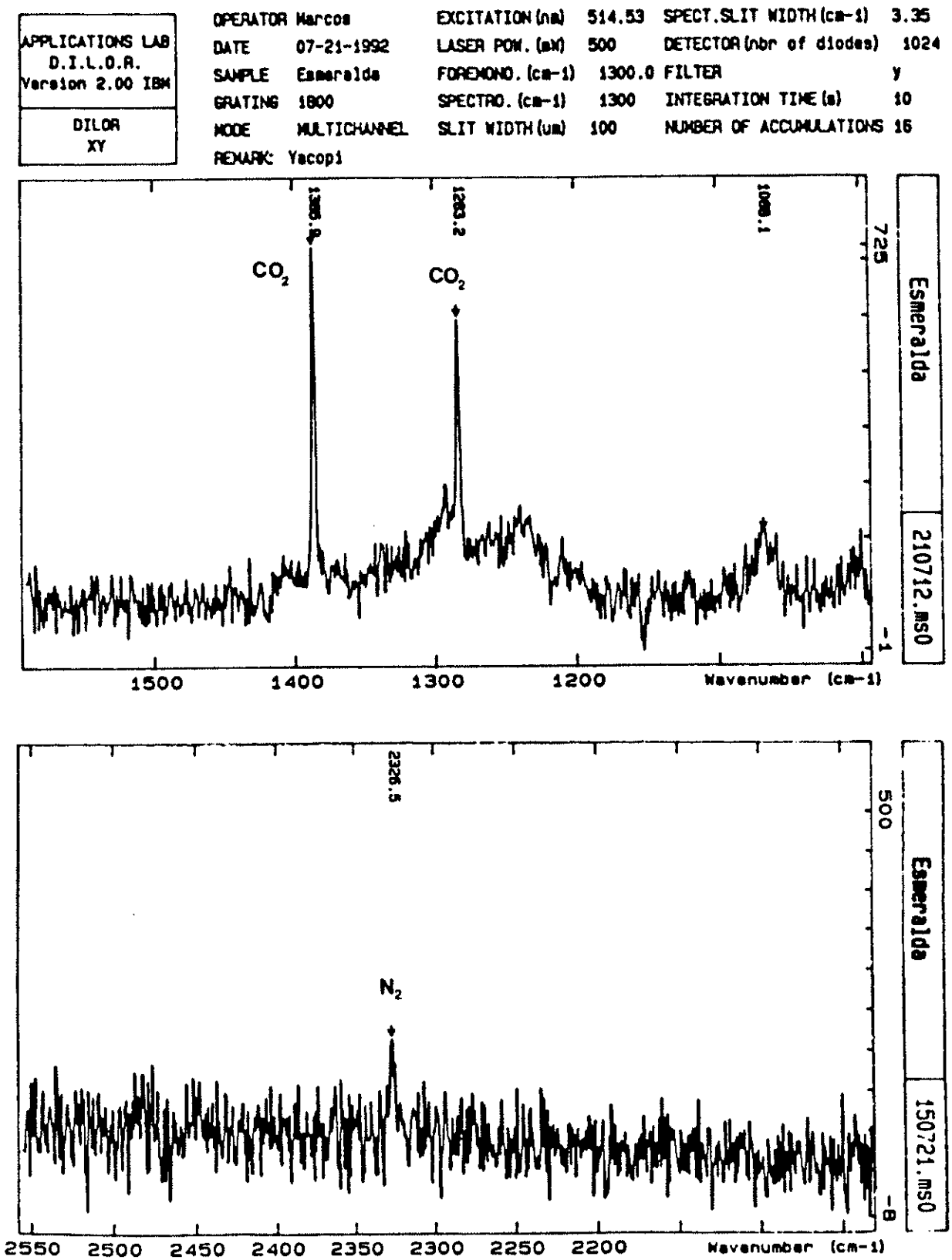


Figura 24- Espectro micro-Raman de IF presente em esmeralda de Yacopí, destacando-se os picos correspondentes ao CO_2 e N_2.

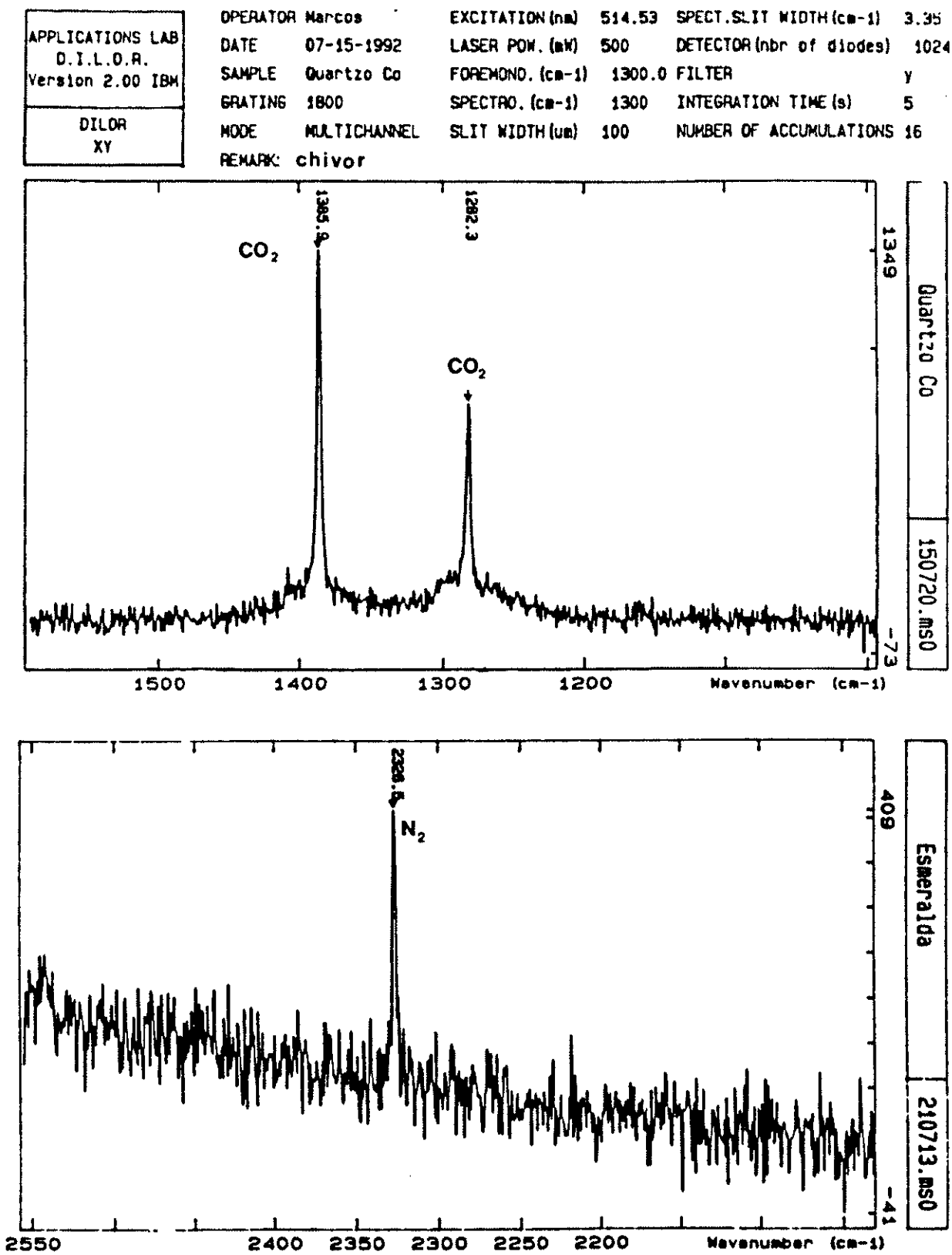


Figura 25- Espectro micro-Raman de IF presente em esmeralda de Chivor, destacando-se os picos correspondentes ao CO_2 e N_2.

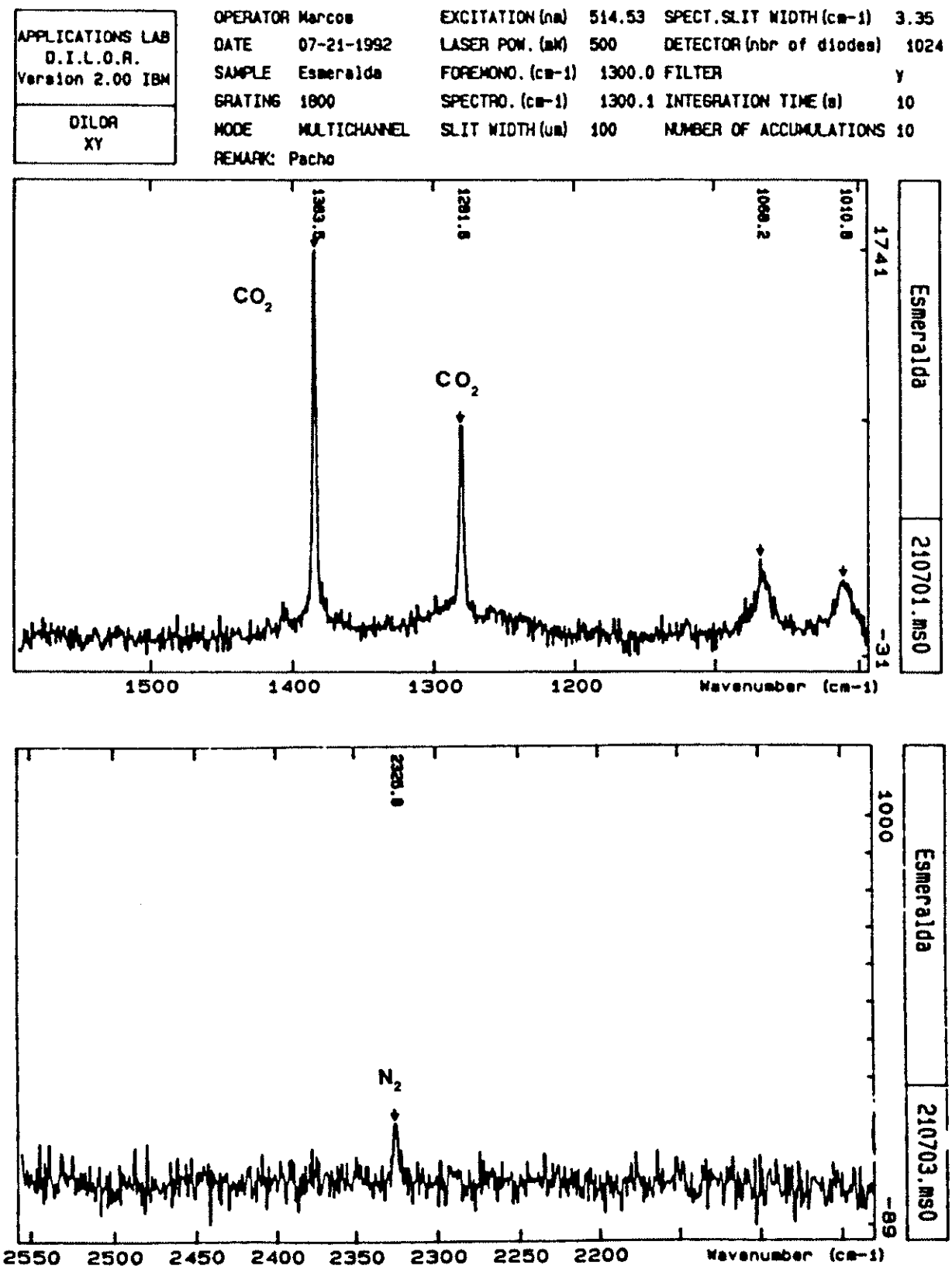


Figura 26- Espectro micro-Raman de IF presente em esmeralda de Pacho, destacando-se os picos correspondentes ao CO_2 e N_2.

A região infravermelha abrange as áreas do espectro, compreendidas entre os números de onda de 12800 e 10 cm^{-1} aproximadamente (Skoog & West, 1986), o que corresponde aos comprimentos de onda de 0,78 a 1000 micrometros. Esta região é subdividida em três porções denominadas infravermelho inferior, médio e superior. A maior parte das aplicações analíticas baseia-se no emprego de uma parte do infravermelho médio, compreendida entre 4000 e 670 cm^{-1}, ou seja, entre os comprimentos de onda de 2,5 e 15 micrômetros (Dyer, 1965).

A espectroscopia no infravermelho tem muitas aplicações em análises qualitativas e quantitativas. A sua principal utilização na mineralogia tem sido a identificação de compostos orgânicos. É uma técnica sensível para a determinação e o estudo de sólidos, líquidos, gases e, particularmente, soluções aquosas do grupo $(OH)^-$. Essas investigações podem usar comprimentos de onda desde 2,5 a 50 micrômetros, correspondentes ao número de onda de 4000 a 200 cm^{-1}, podendo caracterizar IF, matéria orgânica, CO_2 e quantidades relativas de água.

6.5.7.1 Água no berilo

Moléculas de água podem ficar aprisionadas nas cavidades formadas pelos anéis de seis tetraedros. Esses canais possuem 5,1 A (Wood & Nassau, 1967). Em geral, assume-se que dois tipos de água estão localizadas em posições diferentes nos canais da estrutura do berilo (Wood & Nassau, 1967, 1968).

Espectros de infravermelho de água em berilo/esmeralda naturais e sintéticas foram registrados por vários autores (Wood & Nassau, 1967; Dyer, 1965; Schemetzer, 1989) usando lâminas bipolidas ou material pulverizado. As principais vibrações foram observadas entre 1500 e 1700 cm^{-1}, transmitidas por modelos de deformação de moléculas de água, designados v_2, bem como entre 3500 e 3800 cm^{-1}, transmitidas por modelos de estiramento simétricos e assimétricos de moléculas de água, designados v_1 e v_3, respectivamente. Várias bandas de absorção foram encontradas próximo ao infravermelho, entre 4,000 e 10,000 cm^{-1}, as quais foram transmitidas pela combinação de frequências de vibração fundamentais v_1, v_2 e v_3 (Schmetzer, 1989).

Dois tipos de moléculas de águas foram caracterizados nas posições do canal de berilo e esmeraldas sintéticas e naturais. Moléculas de água Tipo I tem seu eixo de simetria de "duas dobras" perpendicular a seu eixo cristalográfico de "seis dobras" do cristal do berilo e não são adjacentes a íons alcalinos. Água Tipo II tem seu eixo de simetria de "duas dobras" paralelo ao eixo cristalográfico de "seis dobras" do cristal de berilo e são adjacentes a íons alcalinos.

No intervalo espectral de vibração de estiramento de água, 3000 a 3800 cm^{-1}, água Tipo I é caracterizada por uma forte banda de absorção em 3694 cm^{-1}, transmitida pelo modelo de estiramento assimétrico v_3, e água Tipo II é caraterizada por uma forte banda de absorção com máximo em 3592 cm^{-1}, transmitida pelo modelo de estiramento simétrico v_1. Na mesma área, uma terceira banda de absorção em 3655 cm^{-1} é transmitida pelo modelo de estiramento assimétrico v_3 de água tipo II (Wood & Nassau, 1967 e 1968).

Em esmeraldas naturais com alto conteúdo de álcalis, são observadas predominantemente bandas de absorção de água Tipo II, enquanto as bandas de absorção de água Tipo I encontram-se subordinadas. Em esmeraldas naturais com baixo conteúdo de álcalis, as bandas de absorção de ambos tipos de água estão presentes. Como é mostrado mais adiante, as esmeraldas da Colômbia apresentam os dois tipos de água. Em esmeraldas sintéticas sem álcalis e cristalizadas hidrotermalmente, por exemplo as esmeraldas tipo Linde, somente moléculas de água Tipo I foram encontradas (Wood & Nassau, 1967 e 1968). Shatsky **et al.** (1981), Kodaira **et al.** (1982), Lebedev **et al.** (1986) e Schmetzer (1989), determinaram a presença de água Tipo I e II em cristais de berilo sintéticos crescidos hidrotermalmente. De acordo com Shatsky **et al.** (1981), **apud.** Schmetzer (op cit.), concentrações distintas de água Tipo II foram incorporadas somente em cristais de berilo sintético com Na e Li mas não em cristais de berilo com K, Rb e Cs.

De acordo com estudos de difratometria de raios X nos canais estruturais do berilo, Gibbs **et al** (1968) Morosin (1972) **apud.** Schmetzer (op cit), a água Tipo I em cristais de berilo sintético crescidos hidrotermalmente, sem álcalis, está localizada nas posições 2a e 2b.

No intervalo entre 2000 e 5000 cm^{-1}, é possível separar esmeraldas sintéticas e naturais, uma vez que as de fluxo não apresentam absorções fortes entre 3400 e 4000 cm^{-1}, ao contrário das esmeraldas naturais e sintéticas hidrotermais, estas últimas por sua vez, exibem um padrão de forte absorção entre 2600 e 3000 cm^{-1}, o que as distingue de suas contrapartes naturais.

Moléculas de CO_2 também podem estar presentes nos canais estruturais da esmeralda, produzindo uma frequência de absorção vibracional assimétrica de estiramento em 2353 cm^{-1}. A molécula linear de CO_2, quando aprisionada nos canais, se orienta de forma perpendicular ao eixo cristalográfico **c**. O comprimento da molécula é de 4,96 A.

Um total de sete amostras de esmeraldas colombianas, sendo 3 de Muzo, 3 de Yacopí e uma de Pacho, foram analisadas através dessa técnica, utilizando amostras moídas e lâminas bipolidas para efeito de comparação dos resultados.

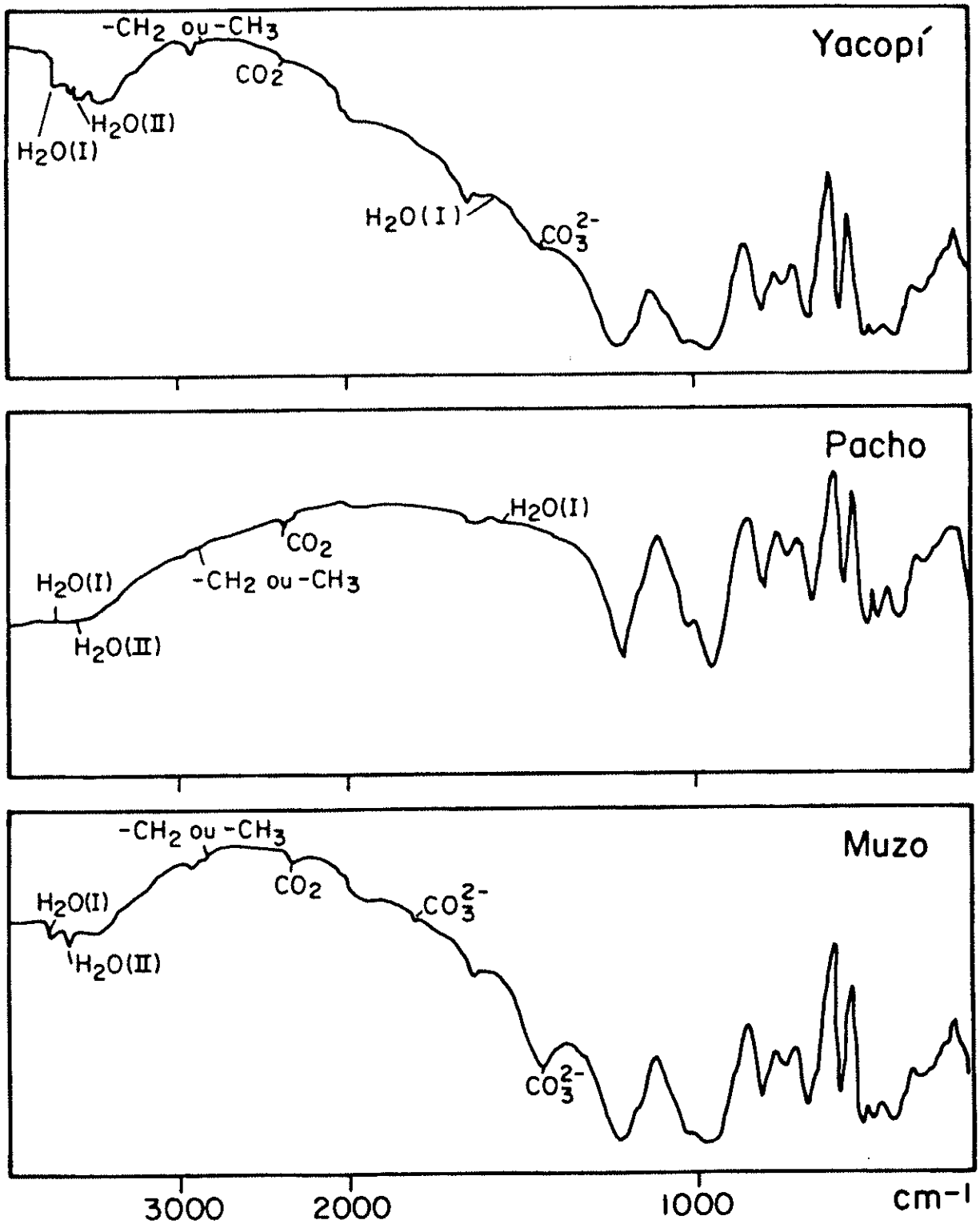


Figura 27- Espectros infravermelhos de IF em esmeralda de Muzo, Pacho e Yacopí destacando-se os picos característicos de CO^{2-}_3, CO_2, H_2O tipo I e II.

6.5.7.2 Interpretação dos diagramas

No contexto deste trabalho, a técnica de espectroscopia de infravermelho foi utilizada para a identificação do tipo de água, e gases nos canais estruturais, assim como de carbonatos e hidrocarbonetos nas esmeraldas das jazidas de Muzo, Yacopí e Pacho. As bandas principais de absorção determinadas encontram-se na Figura 27 e na Tabela 10.

Todas as amostras analisadas apresentaram bandas de absorção do CO_2 (Figura 27). Nas amostras onde foram observadas bandas de absorção indicativas de carbonato, a banda de absorção de CO_2 ocorre em aproximadamente 2360 cm^{-1}, enquanto nas demais há um deslocamento para aproximadamente 2330 cm^{-1} (Farmer, 1974).

Os compostos suscetíveis de serem analisados por espectrometria de absorção de infravermelho são aqueles formados por ligações monovalentes e covalentes. Os halóides são utilizados como diluidores ou como janelas na metodologia por serem transparentes à radiação infravermelha. Também H_2S e SO_2 apresentam poucas bandas abaixo de 300 cm^{-1}, onde não há transparência devido ao diluente utilizado, KBr. As amostras analisadas apresentam NaCl e KCl, como minerais de saturação, mas as suas bandas de absorção não foram captadas através deste método analítico.

Os carbonatos mostram quatro bandas diagnósticas de absorção relativas às vibrações do ânion CO_3^{-2} (ânion planar):

v_1- estiramento simétrico (stretching)
v_2- deformação para fora do plano (bending)
v_3- estiramento assimétrico (stretching)
v_4- deformação planar (bending)

Segundo Gadsten (1975), a forte banda de absorção v_2 para todos os carbonatos ocorre aproximadamente a 1450 cm^{-1}. Esta banda aparece na Figura 27 e representa a vibração v_3. A segunda em intensidade para a calcita é a de 881-739, sendo para a dolomita uma banda de absorção média e para a magnesita, muito fraca (Figura 27).

Considerando as bandas observadas, não se pode afirmar, por esse método analítico, que o carbonato, contido na inclusão, seja calcita, magnesita ou dolomita. Descrições paragenéticas indicam a presença dos três tipos de carbonato. No entanto, em Muzo é mais provável que o carbonato seja magnesita, enquanto em Yacopí o carbonato deve ser dolomita. Na amostra Muzo existe, também, calcita (873 cm^{-1}).

JAZIDA		Muzo			Yacopí			Pacho
Amostra		A	B	C	A	B	C	A
Composto	Pico Caract.	Picos de Absorção em cm^{-1}						
H_2O Aprisionada	Tipo I	3730	3758	3730	3720	3720	3720	3720
	Tipo II	3615	3650	3620	3610	3618	3618	3618
CO_2	±2350	2360	2360	2340	2330	2330	2330	2340
Hidrocarbon.	±2850	2858	2878	2860	2845	2858	2862	2860
Carbonato	±2900	2930	2945	2930	2920	2930	2938	2930
	±1980	1980	1980	1980	1980	1985	1955	1980
	±1800	1837	1820					
	±1400	1442	1455		1428			
	±870	873	901					

Tabela 10- Picos de absorção no infravermelho, correspondentes a águas de tipo I e II, hidrocarbonetos, carbonatos e CO_2, presentes nas esmeraldas das jazidas de Muzo, Yacopí e Pacho. Os espectros correspondentes às amostras Muzo A, Yacopí B e Pacho A, encontram-se na Figura 27.

7. INCLUSÕES CRISTALINAS

As inclusões cristalinas correspondem às fases sólidas presas durante a formação de um cristal, e/ou gema, ou às envolvidas pela cristalização contemporânea do líquido mãe numa face de crescimento do cristal hospedeiro. Outro modo de formação é a segregação através de um processo de exsolução.

As inclusões cristalinas podem ocorrer em agregados maciços ou partículas disseminadas. Além da importância genética, as inclusões são, em geral, distintivas e algumas vezes podem servir para identificar a procedência da gema. Do ponto de vista genético, as inclusões classificam-se em protogenéticas, singenéticas e epigenéticas, dependendo do fato de serem anteriores, contemporâneas ou posteriores ao cristal hospedeiro (Gubelin, 1957). Do ponto de vista estrutural elas podem ser subdivididas em cristalinas e fluidas.

Contrariamente ao que ocorre com o diamante, o estudo, e posterior conhecimento das inclusões cristalinas das gemas, em geral é pouco desenvolvido, enquanto que as inclusões cristalinas do diamante foram extensivamente estudadas, tanto mineralógica quanto quimicamente (Meyer & Tsai, 1976; Svisero, 1978). As inclusões cristalinas das demais gemas, incluindo a esmeralda, encontram-se no estágio de identificação das fases inclusas.

Existe na literatura um grande número de informações sobre as inclusões cristalinas encontradas nas esmeraldas das diversas localidades do mundo, incluindo as ocorrências clássicas do Paquistão, Zimbabwe, Zâmbia e Brasil, como mostra a Tabela 11.

Na revisão de Sinkankas (1981) e Schwarz (1987) aparece um grande número de minerais citados como inclusões cristalinas. A lista dessas fases é relativamente grande, iniciando-se com a mica (biotita/flogopita), seguida por tremolita/actinolita e outras, onde se inclui quartzo, talco, turmalina, epídoto, apatita, rutilo, carbonatos, sulfetos, óxidos e outras substâncias. É importante ressaltar que essas informações estão todas baseadas essencialmente em observações ópticas, possibilitando, conseqüentemente, interpretações variadas sobre o verdadeiro significado das inclusões. Atualmente, a identificação das inclusões cristalinas é feita por meio de técnicas especiais, tais como métodos apoiados em difração de raios X, microssonda eletrônica, microscopia eletrônica de varredura e outros métodos de análise, igualmente resolutivos.

7.1 Histórico

Os primeiros dados obtidos sobre as inclusões cristalinas das esmeraldas

OCORRÊNCIA	ROCHA MATRIZ	INCLUSÕES CRISTAL.
BRASIL Sta. Terezinha de Goiás	Biotita-Xisto, Talco-Xisto e veios de carbonato	Cromita, Talco, Berilo, Quartzo, Anfibólio, Pirita, Carbonato, Biotita Flogopita, Picoti- ta e Patronita.
PAQUISTÃO Vale do Rio Swat	Mica-Xistos e Clorita-Tremolita- Xistos	Dolomita, Clorita, Tremolita, Granada e Quartzo
RÚSSIA Montes Urais	Biotita-Flogopita- Xistos	Biotita, Flogopita, Turmalina, Apatita e Quartzo
ZÂMBIA	Flogopita-biotita- Xisto.	Micas da série Flogopita-Biotita, Rutilo, Turmalina Hematita, Magnetita Crisotila e Granada
ZIMBABWE Sandawana	Tremolita-Xisto	Tremolita, Granada, Limonita, Pirrotita e Hematita

Tabela 11- Inclusões cristalinas de esmeralda de Brasil, Paquistão, Rússia, Zâmbia e Zimbawe. Tais esmeraldas diferem notavelmente das Colombianas no que diz respeito à rocha matriz (folhelhos pretos) e nas características mineralógicas das inclusões cristalinas.

colombianas, a partir de estudos ópticos, são encontrados em Gubelin (1953), que identificou carbonatos e quartzo. Fujisaki (1976), através da microscopia óptica e o MEV, determinou a presença de pirita, pirrotita, pertlandita e rutilo, em cristais provenientes de Muzo.

Conforme revisão de Schwarz (1987), as inclusões cristalinas provenientes das esmeraldas colombianas são representadas por romboedros de calcita e cristais piramidais prismáticos hexagonais delgados do mineral parisita, amarelo-acastanhado ou lilás, em grupos ou isolados, nas esmeraldas de Muzo e Coscuez, e por cristais de pirita, que ocorrem principalmente como pentagonododecaedros nas esmeraldas de Chivor e como cubos nas esmeraldas de Borbur. Na região de Chivor, também ocorrem inclusões cristalinas de quartzo, albita (em cristais tabulares ou em grãos irregulares) e goethita e na região de Muzo e Borbur, cristais de calcita, dolomita/magnesita(?), parisita, quartzo e, raramente, barita, apatita e fluorita.

A importância do estudo das inclusões cristalinas e fluidas reside no fato de fornecerem informações valiosas sobre o ambiente de formação dos minerais e/ou gemas ou sobre a história geológica subseqüente dessas substâncias.

Neste capítulo são apresentados dados sobre as inclusões cristalinas das esmeraldas das jazidas colombianas de Muzo, Pacho, Chivor, Coscuez e Yacopí. Essas inclusões, notáveis pela variedade e baixa frequência, foram identificadas pela combinação de microscopia óptica, difração de raios X, análises por raios X e microscopia eletrônica de varredura. A lista das inclusões inclui as fases calcita, dolomita, magnesita, rutilo, quartzo, esmeralda, apatita, pirita e argila (Tabela 12). As fases mais comuns e de maior tamanho, como calcita e pirita, foram identificadas mediante diagramas de pó obtidos em uma câmara de Gandolfi. As demais fases, menos frequentes, de menor tamanho e ocorrendo intimamente associadas entre si, foram identificadas a partir de difratogramas, obtidos das associações retiradas da esmeralda, e no microscópio eletrônico de varredura, com metalização prévia da inclusão.

As esmeraldas colombianas são definidas no mercado gemológico internacional como "esmeraldas com vida" por apresentarem um número reduzido de inclusões cristalinas de cores claras e pequeno tamanho, contrariamente a outras esmeraldas onde as inclusões são escuras, alargadas dentro do cristal e com tamanhos superiores a 1 mm.

7.2 Dados obtidos

Para o estudo das inclusões cristalinas das esmeraldas das jazidas estudadas, foi

JAZIDA	INCLUSÕES CRISTAL.	NÍVEL ESTRATIGR.
Chivor	Albita, pirita Quartzo e Calcita	Fm. Lutitas de Macanal, lamitos, folhelhos e arenitos
Coscuez	Calcita, Albita, Pirita e Quartzo	Fm. Paja, Cretáceo Inferior, folhelhos negros carbonosos
Pacho	Quartzo, Argila, Calcita e Dolomita	Fm. Paja, Cretáceo Inferior, folhelhos negros, carbonosos marinhos
Muzo	Rutilo, Calcita, Dolomita, Magnesita, Quarzo, Pirita e Apatita	Fm. Paja, Cretáceo Inferior, folhelhos negros carbonosos marinhos
Yacopí	Magnesita, Pirita, Calcita, dolomita Albita e Quartzo	Fm. Paja, Cretáceo Inferior, folhelhos negros carbonosos marinhos

Tabela 12- Inclusões cristalinas identificadas em esmeraldas das jazidas de Chivor, Coscuez, Pacho, Muzo, e Yacopí.

separado um lote de 40 cristais de qualidade gemológica inferior. Os dados obtidos revelaram que as esmeraldas estudadas contêm um número muito pequeno de inclusões cristalinas. O material foi selecionado por lupa binocular, a partir de lotes previamente examinados. Os espécimes, contendo inclusões favoráveis, foram selecionados na forma de lâminas finas, posteriormente polidas para facilitar as observações no interior da gema. Algumas fases inclusas foram selecionadas pela fragmentação de amostras escolhidas e identificadas individualmente por difração de raios X.

Utilizou-se, simultaneamente, difratogramas e diagramas de pó, obtidos em câmara de Gandolfi, além de análises efetuadas no microscópio eletrônico de varredura. A integração desses métodos indicou que as principais fases inclusas nas esmeraldas estudadas são, por ordem de abundância, carbonatos (calcita, dolomita e magnesita), pirita, quartzo e outros minerais frequentes, incluindo esmeralda, albita, rutilo e apatita (Tabela 12). Ocorrem, também, sustâncias amorfas escuras na forma de películas, em geral preenchendo fraturas.

É apresentada a seguir, a descrição sucinta de cada inclusão cristalina observada nas esmeraldas colombianas estudadas:

41845

Carbonatos: Representam as inclusões mais frequentes e características das esmeralda dessas jazidas, ocorrendo em todos os exemplares estudados. Foram identificados, primeiramente por Gubelin (1953), através de análises ópticas, e descritas genericamente como carbonatos. Posteriormente Schwarz (1987), baseado também em estudos ópticos, afirma tratar-se de calcita, dolomita/magnesita(?).

No decorrer deste trabalho, verificou-se que as esmeraldas de Muzo e Yacopí contêm vários tipos de carbonato: calcita, dolomita e magnesita. Já nas esmeraldas de Pacho, o carbonato é calcita e dolomita, enquanto que em Chivor e Coscuez o carbonato é representado pela calcita. Esses minerais foram identificados, inicialmente, por meio de diagramas de pó obtidos em câmara de Gandolfi e, depois, pelo microscópio eletrônico de varredura.

Observações microscópicas mostram cores que variam de incolor a castanho claro e a existência de uma morfologia variada para os carbonatos. A primeira é representada por um aglomerado indistinto de carbonato, ilustrada na Fotomicrografia 15; a segunda é representada por romboedros perfeitos, de natureza possivelmente singenética; e, finalmente, a terceira, um carbonato amorfo.

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - USP
Biblioteca

Apatita: Este mineral foi observado nas amostras de Muzo, sendo a sua identificação feita através do microscópio eletrônico de varredura (Fotomicrografia 16) e análises de raios X.

Pirita: Foi descrita, inicialmente, por Schwarz (1987) nos cristais de Chivor e Borbur. A pirita é uma inclusão comum no material da Colômbia, ocorrendo em Yacopí na forma de cubos perfeitos de coloração amarela intensa e brilho metálico (Microfotografia 17). As dimensões dos cristais variam desde mícrons até alguns mm, podendo, no segundo caso, ser observados a olho nu. Nas jazidas de Muzo, Coscuez e Chivor ocorrem como pentagonododecaedros, não tendo sido determinada a sua existência nas amostras estudadas de Pacho.

Apesar dos aspectos característicos permitirem a identificação pelo simples exame visual, a pirita foi identificada por meio do microscópio eletrônico de varredura e difração de raios X. Todas as análises feitas confirmaram tratar-se de pirita, mostrando ser esse o principal sulfeto nessas esmeraldas. Pirrotita e hematita, mencionados por Fujisaki (1976) e Schwarz (1987) não foram confirmadas no decorrer deste trabalho.

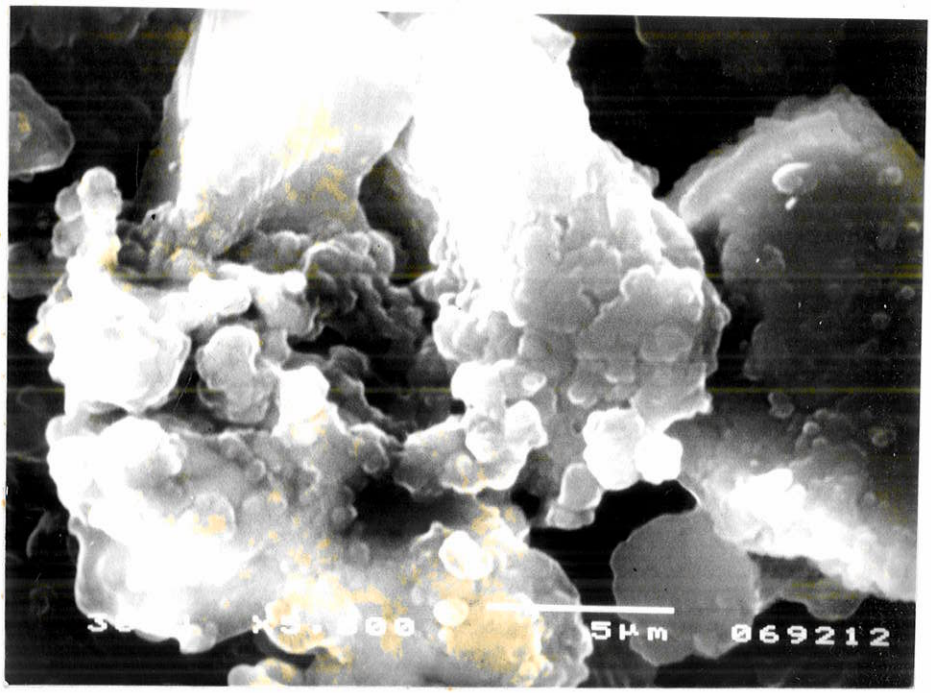
Quartzo: Observações microscópicas foram suficientes para identificar a presença de quartzo (Fotomicrografia 18) nas esmeraldas estudadas. Nos cristais estudados de Pacho, Yacopí e Chivor o quartzo aparece sob a forma de restos absorvidos dentro do berilo, sugerindo uma possível origem singenética.

Albita: É outro mineral comum nas esmeraldas de Muzo e Yacopí. De modo geral, ocorre sob a forma de cristais tabulares. Neste trabalho, sua presença foi determinada a partir de análises de raios X, não tendo sido encontrada nos cristais de Pacho, Coscuez e Chivor.

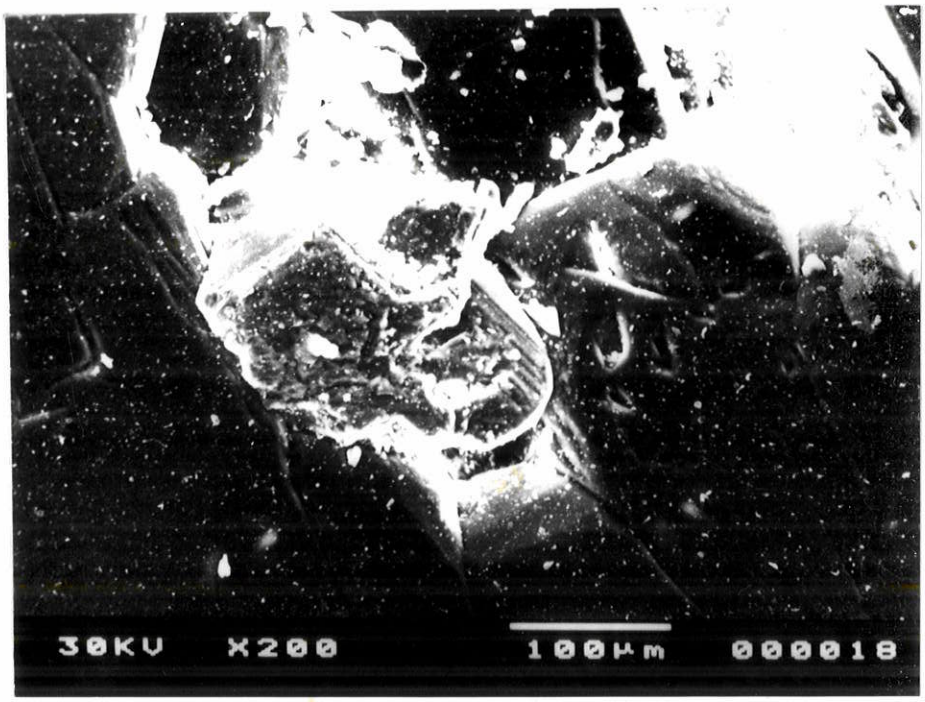
Outras Inclusões: Além das inclusões descritas, foram identificads rutilo, esmeralda e argila. Deve-se observar que apesar do número pequeno de amostras, o autor acredita ter determinado as inclusões cristalinas mais representativas das esmeraldas colombianas.

As determinações efetuadas neste trabalho mostraram que as esmeraldas colombianas contêm uma suite diversificada de inclusões cristalinas. Analisadas isoladamente ou na forma de associações minerais, elas traduzem uma série de paragêneses que concordam com as existentes nas rochas encaixantes dessas esmeraldas.

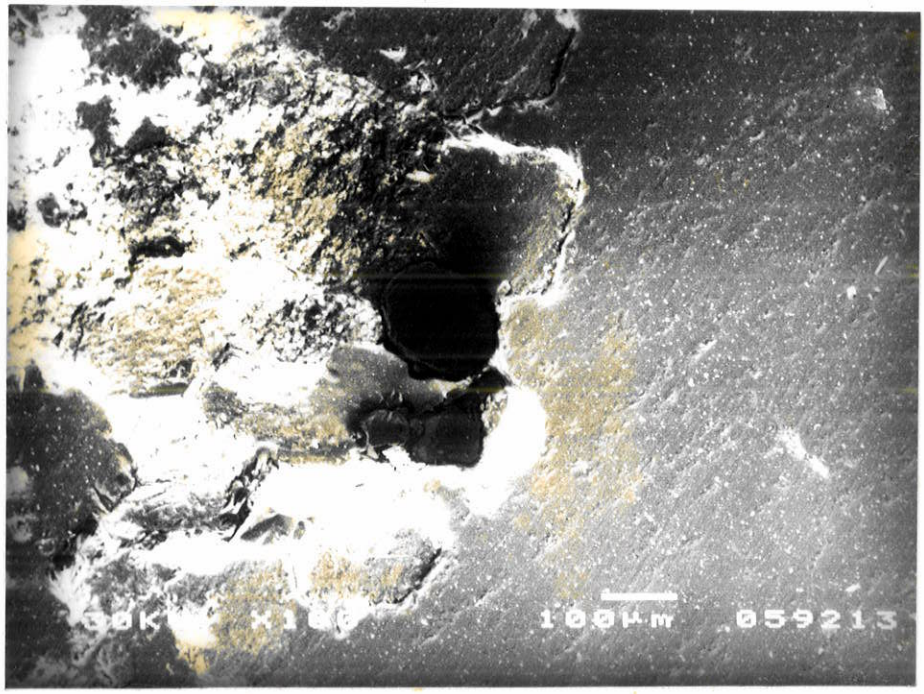
Os estudos realizados permitem diferenciar gemológicamente as esmeraldas da Colômbia de outras localidades esmeraldíferas, tais como as do Brasil, marcadas claramente pela presença de inclusões cristalinas de cores escuras (micas, espinélios e piritas oxidadas).



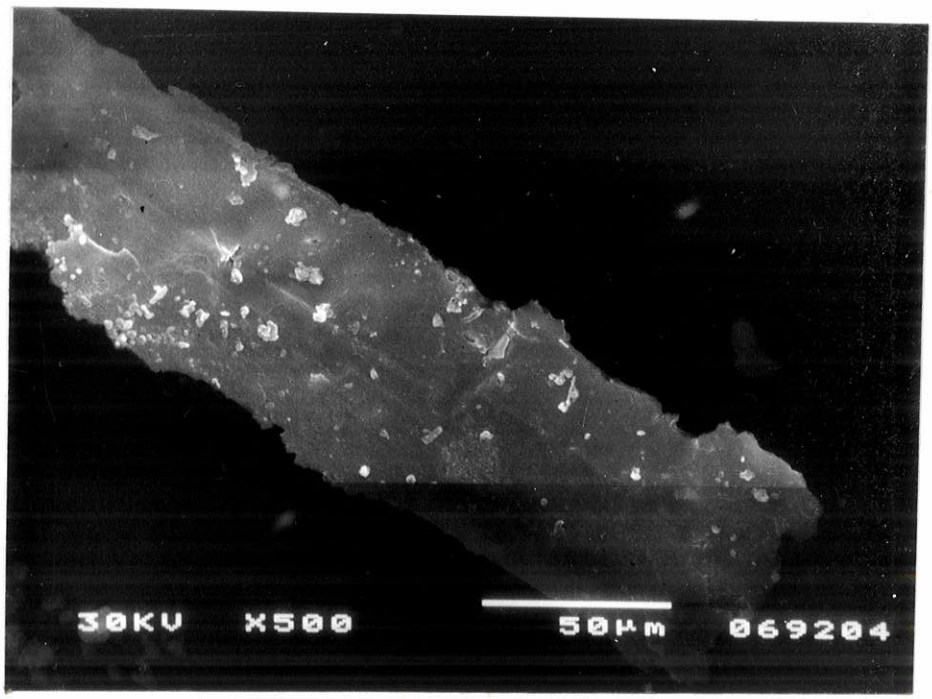
Fotomicrografia 15- Inclusão cristalina de calcita presente em esmeralda de Muzo, identificada por microscopia eletrônica de varredura.



Fotomicrografia 16- Inclusão cristalina de apatita (Ap) presente em esmeralda de Muzo, identificada por microscopia eletrônica de varredura.



Fotomicrografia 17- Inclusão cristalina de pirita (Pi) presente em esmeralda de Yacopí, identificada por microscopia eletrônica de varredura,



Fotomicrografia 18- Inclusão cristalina de quartzo presente em esmeralda de Chivor, identificada por microscopia eletrônica de varredura.

8. TIPOS DE DEPÓSITOS DE BERILO

Dentre os vários processos geradores de depósitos de berilo, destacam-se os de origem vulcânica, magmática primária, magmático tardio, pneumatolítico hidrotermal e o hidrotermal, propriamente dito (Sinkankas, 1981). Essa classificação genética é mostrada na Tabela 13, onde se encontram os tipos de depósitos, a atividade hidrotermal e os minerais associados.

A mineralização da esmeralda, no entanto, está intimamente associada ao processo metamórfico de caráter metassomático do estágio pneumatolítico-hidrotermal e, mais raramente, ao processo hidrotermal propriamente dito.

8.1 Berílio no Processo pegmatítico

A história geoquímica no processo pegmatítico serve, sem dúvida, como um exemplo claro de concentração pós-magmática de um elemento altamente disseminado na fusão original. Segundo Beus (1966), o fator principal que determina a concentração do berílio em pegmatitos é, sobretudo, a cristalização diferenciada, de importância particular nos primeiros estágios de formação do pegmatito. Nos estágios posteriores, a concentração é realçada pelo processo de emanação, o qual parece ser, no estágio da substituição, o principal fator de concentração do berílio.

Tem-se, como regra geral, que nos estágios iniciais da formação do pegmatito não há concentração de berílio em quantidades apreciáveis, uma vez que não estão presentes minerais capazes de reter o berílio em suas redes cristalinas. Á medida que o conteúdo de componentes voláteis aumenta, a concentração de berílio na parte residual do pegmatito também aumenta. Assim, a cristalização do berilo, nos pegmatitos graníticos, tem início sob condições de forte supersaturação em sílica e acumulações de sódio e componentes voláteis.

A formação do berilo continua durante o estágio das substituições pneumatolítico-hidrotermal até à substituição final da fase lepidolita. Sob condições de desenvolvimento limitado das substituições, parte do berilo se cristaliza diretamente a partir da solução residual do berílio em forma de complexos inorgânicos e migra para várias seções do corpo, precipitando-se, no processo de substituição, sob a forma de variedades de berilo ricas em álcalis. Deve-se ressaltar, também, a possibilidade de interação entre a fusão pegmatítica e as rochas encaixantes, resultando a formação de berilo de origem metassomática.

CLASSIF. GENÉTICA	TIPO DE DEPÓSITO	ATIVIDADE HIDROTERMAL	PRINCIPAIS MINERAIS ASSOCIADOS
Vulcânico	Amígdalas em riólitos	Ausente	Quartzo e Topázio
Magmático Primário	Disseminados em granitos	Insignificante	Feldspato, Mica e Quartzo
	Miarolítico, Pegmatítico em granitos	Localizada e insignificante	Albita, Quartzo e Microclínio
Magmático Tardio	Pegmatitos graníticos não zonados	Significante	Microclínio, Granada, Muscovita e Quartzo
	Pegmatitos graníticos zonados	Significante	Microclínio, Muscovita, Topázio e Quartzo
	Pegmatitos graníticos complexos e zonados; Tipo Muscovita	Intensa	Microclínio, Muscovita, Topázio, Biotita e Quartzo
	Pegmatitos graníticos complexos e zonados; Tipo Albita	Intensa	Muscovita, Crisoberilo Microclínio Quartzo, e Albita
Metamórfico Hidrotermal	Tipo Xisto	Transfere o Be para a encaixante	Silicatos, Apatita, Quartzo, Mica, Fluorita

Tabela 13- Classificação genética de alguns tipos de depósitos de berilo, segundo a atividade hidrotermal e os minerais principais associados (Extraído de Sinkankas, 1981).

8.2 Berílio no Processo de Metassomatismo

O berílio pode ser transportado em soluções ácidas ou fracamente alcalinas. Desse modo, a sua acumulação em formações de contato metassomático, assim como outros depósitos pneumatolíticos-hidrotermais de alta temperatura, é determinada pela atividade das emanações e soluções pós-magmáticas portadoras de flúor do estágio ácido do metassomatismo. O flúor aparece como o principal veículo de transporte do berílio, desempenhando um papel ativo na formação de seus depósitos. Além do flúor destacam-se, ainda, o cloro e o dióxido de carbono, considerados como agentes mineralizantes sob a forma de complexos móveis dos tipos fluorberilatos, cloroberilatos e carbonoberilatos de metais alcalinos.

Essas emanações, responsáveis ainda pela migração de potássio, alumínio e silício, ao penetrarem em rochas encaixantes de natureza ultrabásica, por exemplo, darão origem às sucessivas zonas de reação da biotita-flogopita, da actinolita, da clorita e do talco, de particular importância na mineralização da esmeralda.

8.3 Depósito Tipo Xisto

Este tipo de depósito, de distribuição comparativamente extensa, é representado por veios de mica de alta temperatura, de mica-quartzo e de mica -quartzo-plagioclásio, que penetraram no interior de rochas ultrabásicas e básicas metamorfizadas. Foi, inicialmente, estudado e descrito por Fersman (1925 e 1940, **apud**. Beus, 1966) e, posteriormente, por Vlasov (1938) e Kutukova (1960, **apud**. Beus, 1966) como "pegmatitos dessilicatados". Segundo Fersman e Vlasov (op. cit.), foram formados como resultado da interação entre um pegmatito rico em componentes voláteis e uma rocha hospedeira ultrabásica.

A presença usual de uma quantidade comparativamente elevada de crômio nas rochas ultrabásicas explica a formação de esmeraldas, sob tais condições, ao invés de um berilo comum.

Ocorrências de esmeralda de depósitos Tipo Xisto são conhecidas na Rússia (Urais), Egito (Minas do Farão), África do Sul (Transvaal), Índia (Radjasthan), Áustria (Habachtal), Brasil (Carnaíba) e Austrália (Poona).

A característica principal de todas essas ocorrências é a semelhança surpreendente com a relação no ambiente geológico. As rochas hospedeiras dos veios mineralizados são rochas ultrabásicas e básicas metamorfizadas, representadas por serpentinitos, anfibolitos e

xistos máficos podendo apresentar anfibólio-hornblenda-muscovita, ou biotita, e biotita-flogopita.

Essas rochas, sob influência de soluções mineralizantes, são parcialmente convertidas em talco, clorita, actinólita ou xistos tremolíticos. Os veios, contendo berilo e esmeralda, podem ser subdivididos, de acordo com sua composição mineral, nos seguintes grupos: 1) veios de biotita e biotita-flogopita e de corpos metassomáticos; 2) veios de biotita-plagioclásio e flogopita-plagioclásio; 3) veios de quartzo-plagioclásio; 4) veios de mica-quartzo; e 5) veios de quartzo.

As variedades mais preciosas de esmeralda geralmente ocorrem nas adjacências do veio nos xistos metassomáticos flogopíticos (biotíticos) ou cloríticos circundantes.

Os estudos detalhados dos veios de esmeralda do tipo descrito sugerem que todos os depósitos conhecidos, anteriormente descritos como "pegmatitos dessilicatados", são, aparentemente, produtos de uma atividade hidrotermal de alta temperatura.

De acordo com dados geoquímicos, os veios esmeraldíferos deste grupo de depósitos Tipo Xisto podem ser considerados membros da família quartzo-greisen, formados sob condições específicas de um ambiente petroquímico básico-ultrabásico (Beus, 1966).

Todos os depósitos minerais pertencentes a essa família são gerados através de interação metassomática entre as soluções hidrotermais de alta temperatura ricas em flúor e as rochas encaixantes.

Dependendo da composição das rochas encaixantes, são formados diferentes tipos de depósitos relacionados à família quartzo-greisen:

a) depósitos de greisen típicos (quartzo, muscovita, albita, topázio, berilo e água-marinha), com rochas encaixantes magmáticas e metamórficas;

b) veios metassomáticos de mica-quartzo-plagioclásio (biotita, flogopita, quartzo, plagioclásio, berilo e esmeralda, fluorita), com rochas encaixantes magmáticas ultrabásicas e básicas e metamórficas;

c) corpos metassomáticos de fluorita e mica-fluorita (fluorita, mica calco-sódica, bertrandita, fenacita) com rocha encaixante calcária.

Em alguns depósitos desta família de berilo, o papel ativo do sódio no processo de formação mineral é bem definido. Deve-se enfatizar que a alta atividade do sódio nas soluções mineralizantes é típica para qualquer outro tipo de depósito esmeraldífero, onde a albitização apresenta um papel significativo no processo de formação metassomática dos depósitos.

Segundo Beus (1966), soluções hidrotermais portadoras de F^-, Na^{+2} e, em muitos casos, $C0_3^{-2}$, ocupam um papel importante no transporte do berílio na formação dos depósitos de esmeralda. Sob condições de atividade de álcalis relativamente alta (principalmente sódio) e em presença de halogênios (flúor e cloro) e dióxido de carbono, a transferência de berílio provavelmente ocorre na forma de complexos móveis e estáveis, tais como cloro-berilatos, flúor-berilatos e carbonato-berilatos de metais alcalinos, os quais migram em soluções hidrotermais e participam no processo de alteração metassomática da das rochas.

8.4 Berílio no Processo Hidrotermal

Dentre os tipos de depósitos do elemento Be, originados pelo processo hidrotermal, podem ser citados os "greisens", os veios em rochas carbonáticas, os corpos tactíticos ou escarnitos e os depósitos em fendas alpinas (Sinkankas, 1981). Os registros de mineralização da esmeralda, por sua vez, referem-se, nesse processo, aos veios em rochas carbonáticas e, mais raramente, às fendas alpinas.

Exemplo ilustrativo desse tipo de depósito esmeraldífero, é o das jazidas de esmeralda da Colômbia, representadas por veios de calcita e brechas de falhas que cortam argilitos e folhelhos pretos marinhos. Na zona mineralizada ocorrem, principalmente, os seguintes minerais: calcita, dolomita, parisita, mica, talco, fluorita, barita, apatita, esmeralda, quartzo, albita e pirita. Foi inicialmente estudado e descrito por Scheibe (1933) e, posteriormente, por Burgl (1955). As ocorrências de esmeralda desse tipo de depósito são conhecidas somente na parte central da Cordilheira Oriental da Colômbia.

Existem muitos problemas relacionados com a gênese da mineralização, principalmente no que se refere à sua idade, à origem e à composição dos fluidos mineralizantes e aos mecanismos de transporte e de deposição.

Uma das hipóteses sugere que os fluidos mineralizantes foram originados a partir de águas conatas marinhas, com Na e Cl, contidas nos poros dos sedimentos. Tem sido sugerida, também, uma origem hidrotermal magmática para explicar a origem do fluido mineralizante. Essa hipótese poderia ser reforçada pela constatação da presença de pequenas

quantidades do berílio, através de análises químicas (Ordóñez, 1990) em rochas vulcânicas ácidas de localidades relativamente próximas aos depósitos (Iza e Paipa), mas dados geocronológicos da esmeralda e de minerais associados (Cheilletz **et al.**, 1991; Vidal **et al.**, 1992) mostram incompatibilidade cronológica entre as esmeraldas e tais rochas vulcânicas.

9. CLASSIFICAÇÃO GENÉTICA DAS PRINCIPAIS OCORRÊNCIAS DE ESMERALDA

Beus (1966), apresenta uma classificação genética para as ocorrências do berílio. Tal classificação compreende três subdivisões principais: ocorrências pegmatíticas, hidrotermal e hidrotermal-pneumatolíticas. Ela se fundamenta na natureza das encaixantes, nos minerais de berílio presentes, nos constituintes principais e nos minerais de metais raros associados.

As ocorrências pegmatíticas são subdivididas em sete tipos genéticos especiais, entre os quais um designado pegmatito de veios de mica e plagioclásio o qual pode conter esmeraldas como mineral accessório. As ocorrências do tipo hidrotermal-pneumatolíticas, não são relacionadas com a presença de esmeraldas. Por outro lado, a mina de Muzo é citada como jazimento típico de hidrotermalismo, onde as esmeraldas se associam a veios de carbonato.

Segundo Beus (op. cit.), o domínio dos pegmatitos de veios de mica e plagioclásio se situa nas porções exteriores da zona de contato entre intrusões graníticas, acompanhadas de corpos pegmatíticos, e diversas rochas básicas e ultrabásicas, de um modo geral submetidas aos processos de metamorfismo regional. A esmeralda está quase que exclusivamente associada a flogopita-xistos; raramente nos núcleos de plagioclásios ou na zona de clorita dos pegmatitos.

A gênese das mineralizações de esmeralda de Muzo foi atribuída por Beus a soluções hidrotermais portadoras de carbonatos e, assim mesmo, relacionada à classe das ocorrências hidrotermais de berílio.

A discriminação das ocorrências de esmeralda em dois tipos, que correspondem aos pegmatitos associados a rochas básicas e ultrabásicas e outro, hidrotermal, remonta aos anos 20, quando estudos realizados por Fersmann(1929, **apud.** schwarz, 1987), nos Urais e por Scheibe (1926) na Colômbia, mostraram que os processos e os condicionantes geológicos e geoquímicos, nessas ocorrências eram completamente distintos.

Segundo Fersmann (op. cit.), as mineralizações do Tipo Xisto, podem ser descritas como injeções pegmatíticas pneumatolíticas acompanhadas de metassomatismo de contato das encaixantes em associação a um processo de dessilificação dos pegmatitos ou aplitos.

Grundmann e Morteani (1982, **apud.** Schwarz, 1987) constataram que certas ocorrências como as de Habachtal, não poderiam estar encaixadas em nenhum dos tipo genéticos descritos anteriormente. Sinkankas (1981), apresenta uma classificação das

ocorrências de berilo contendo seis subdivisões principais: vulcânicas, magmáticas precoces, magmáticas tardias, metamórfico-hidrotermal, hidrotermais e sedimentares.

No que concerne às condições físico-químicas que governam o processo genético das esmeraldas, especialmente as relações de pressão e temperatura, os dados disponíveis são ainda parciais e em parte contraditórios. Do ponto de vista prático e operacional, consideramos a classificação de Schwarz (1987) a mais adequada entre as existentes.

Schwarz (op cit), com base em dados disponíveis na literatura geológica e mineralógica das principais ocorrências de esmeralda em todo o mundo, propõe uma classificação genética dessa gema levando em conta a natureza da rochas hospedeiras e as fontes dos elementos Be, Cr, Fe e V.

9.1 Jazida tipo I

É caracterizada pela associação de rochas máficas e ultramáficas ou de seus derivados metamórficos fornecedores dos elementos Cr-Fe-V, e de pegmatitos fornecedores de Be. As rochas hospedeiras da esmeralda são, predominantemente, mica xistos de composição biotítica-flogopítica ou actinolita-tremolita xistos.

As esmeraldas dos Montes Urais pertencem a esse tipo genético sendo formadas durante processos pneumatolíticos, acompanhados pela migração de elementos dos pegmatitos em rochas máficas e ultramáficas. As melhores esmeraldas encontram-se nos biotita xistos, associados com pegmatitos espessos e bem desenvolvidos (Schwarz, 1987). É comum a associação de esmeralda de boa qualidade com minerais contendo elementos voláteis tais como fluorita, turmalina. As concentrações mais altas de esmeralda estão ligadas às zonas mais tectonizadas. Os minerais que acompanham a esmeralda são alexandrita, quartzo, apatita, turmalina, clorita, rutilo, fenacita, plagioclásio e topázio.

Além das esmeraldas dos Montes Urais, também pertencem a esse tipo de depósito as ocorrências de Socotó, Carnaíba e Tauá (Brasil), Miku-Kafubu (Zâmbia), a maioria das jazidas do Zimbabwe, a Cobra Mine (Transvaal), Ankadilalana (Madagascar), Lake Manyara (Tanzânia), assim como as ocorrências da região Ajmer-Merwara na India.

9.2 Jazida tipo II

Caracteriza-se pela presença de rochas metabásicas ou metaultramáficas como fornecedoras de Cr-Fe-V e pela proveniência de Be de fontes metamórficas, provavelmente de

origem vulcano-sedimentar, e/ou soluções hidrotermais provenientes de rochas graníticas. As rochas hospedeiras da esmeralda são derivados metamórficos do tipo talco, biotita xisto e tremolita-actinolita xisto. São exemplos deste tipo genético de depósito as jazidas de Santa Terezinha de Goiás (Brasil), Habachtal (Áustria), Vale do Rio Swat e Bucha (Paquistão).

9.3 Jazida Tipo III

As rochas fornecedoras de Fe-Cr-V são, provavelmente, rochas metassedimentares e os fornecedores do Be são pegmatitos graníticos. As esmeraldas têm como rochas hospedeiras os próprios veios pegmatíticos, geralmente do tipo quartzo-topázio-feldspato-mica. Esse tipo ocorre na mina de Emmaville, New South Wales, Austrália.

9.4 Jazida tipo IV

As rochas fornecedoras dos elementos Cr-Fe-V são, predominantemente, do tipo folhelho preto. A fonte do berílio ainda não é conhecida definitivamente. A esmeralda é encontrada, principalmente, em veios de carbonato e brechas de falha. O veio mineralizado é constituído principalmente por calcita, dolomita e magnesita, contendo ainda pirita, quartzo, esmeralda, parisita, albita, apatita e fluorita. A associação paragenética deste tipo é típica para os depósitos de berilo de baixa temperatura (Beus & Mineev, 1972). Como exemplo deste tipo de jazida, Schawrz cita as ocorrências da Colômbia.

9.5 Jazida tipo V

Os veios portadores da esmeralda caracterizam-se por uma associação mineral tipo "alpina", com ankerita-siderita, muscovita, quartzo, albita, clorita, pirita e esfalerita, sendo a ocorrência de esmeralda em Hiddenite (Estados Unidos), típica desse tipo de jazida (Sinkankas, 1981). A fonte das rochas fornecedoras dos elementos Cr-Fe-V e Be é desconhecida, podendo ser, eventualmente, soluções hidrotermais a partir de pegmatitos graníticos ou rochas magmáticas graníticas.

10. ASPECTOS GENÉTICOS DA ESMERALDA DA COLÔMBIA

Várias teorias têm sido propostas para explicar a formação das esmeraldas colombianas. Nenhuma é inteiramente satisfatória, razão pela qual faremos alguns comentários sobre cada uma delas e apresentaremos uma proposta de modelo para a origem dessas esmeraldas.

10.1 Origem a partir de fluidos : Restrepo (1958) e Hall (1978) afirmam que, embora os veios de Muzo apresentem uma composição mineralógica e química transicional entre as paragêneses pegmatítica e hidrotermal, eles não são pegmatitos verdadeiros pois carecem da textura típica, ou seja, grandes cristais euhedrais e zonação típica dos pegmatitos. Além disso, a química dos elementos maiores e dos elementos traços determinados para os veios de Muzo difere dos pegmatitos típicos (Staatz **et al.**, 1965; **apud.** Hall, 1978). Restrepo (1958) descreveu veios de aspecto pegmatítico com albita e quartzo e diques de albita que poderiam corresponder a veios pegmatóides.

10.2 Origem a partir de soluções hidrotermais ricas em carbonato: Beus (1972) afirma que a associação paragenética dos minerais e elementos químicos no depósito de Muzo permite deduzir que o transporte do Be ocorreu em soluções carbonatadas. De fato, os carbonatos dos veios de Muzo têm muitas similaridades com os das rochas carbonáticas tais como textura, minerais raros e geoquímica (Heinrich,1966, **apud.** Hall, 1978). Entretanto, certas mineralizações no distrito de Coscuez e Muzo (esmeralda + minerais silicatados + apatita + pirita + rutilo + minerais raros + carvão + albita) são notavelmente diferentes na sua mineralogia e geoquímica em comparação com as rochas carbonáticas normais. O berilo não é comum nestas rochas e a muscovita e a turmalina, observadas freqüentemente em Muzo, são também extremamente raras (Hall, 1978).

10.3 Origem autóctone: Medina (1970) e Escovar (1975) sugerem que os fluidos mineralizantes originaram-se a partir de uma mistura de águas meteóricas e conatas, as quais assimilaram por lixiviação o Cr e o Be presentes nos folhelhos pretos encaixantes. Estes íons, na forma de complexos iônicos, tornaram-se solúveis nas condições de P e T dos fluidos e, depois, mediante mecanismos especiais, provocaram a precipitação das esmeraldas. No entanto, vários autores discordam desta hipótese. Entre eles Beus & Mineev (1972), os quais afirmam que o conteúdo de Be nas argilas de Muzo (menos de 1.6 ppm) é similar ao conteúdo médio nos folhelhos pretos (1-3 ppm). Este valor é tão baixo que dificilmente estas argilas poderiam ser a fonte de formação das esmeraldas. Além disso, as argilas que estão próximas dos veios esmeraldíferos principais não apresentam, segundo os autores (op. cit.), evidências

de lixiviação nem fenômenos de precipitação ou interação química. Assim sendo, não existe uma variação significativa da concentração do Be nem na argila mineralizada, nem na estéril. Por outro lado, o alto conteúdo de Ce, La e Y e outros elementos pouco característicos dos folhelhos determinados nos veios mineralizados, só podem se explicados a partir de uma fonte externa.

10.4 Origem a partir de soluções evaporíticas: Barriga (1948), sugere a existência de uma relação entre as formações esmeraldíferas e as jazidas de sal. Considerando a presença de fontes salinas perto de Muzo, Chivor e Camancha, Mclaughlin & Arce (1971) correlacionaram estratigraficamente os depósitos evaporíticos com as camadas onde ocorrem as esmeraldas. Escovar (1975) sugeriu um caráter salino para as soluções que precipitaram as esmeraldas, devido à existência de cristais de sal nas inclusões fluidas de Muzo e Chivor e sugere a interação do fluido mineralizante com outro tipo de solução para formar as esmeraldas. Hall (1976) sugere que o caráter altamente salino das soluções que existem dentro das inclusões fluidas nas esmeraldas é comum nos fluidos hidrotermais e não justifica a sua relação com os depósitos evaporíticos do Cretáceo Inferior.

10.5 Origem a partir de soluções hidrotermais de natureza magmática: Beus e Mineev (1972) determinaram que as jazidas de esmeraldas da Cordilheira Oriental da Colômbia pertencem a veios formados a baixas temperaturas, onde as soluções mineralizantes epitermais ricas em Be, terras raras, Na, F, S e, parcialmente Ba, têm uma fonte endógena profunda. Hall (1973, 1978), depois de comparar as características mineralógicas, petrográficas e químicas dos veios esmeraldíferos de Muzo com veios semelhantes descritos na literatura (Mulligan, 1968, krauskopf, 1967; Park & McDiarmid, 1970, **apud**. Hall et. al., 1978), encontrou afinidades com veios hidrotermais pneumatolíticos, os quais, segundo o autor, são extensões de veios pegmatíticos com uma composição geoquímica transicional entre pegmatitos e veios formados por fluidos hidrotermais, ou seja, não possuem a textura e o zoneamento típico dos pegmatitos. Também não são veios hidrotermais, pois carecem de associação mineralógica típica.

Ainda que a natureza dos corpos intrusivos que possivelmente originaram as mineralizações não seja conhecida, existe uma relação espacial entre os depósitos de Be (pegmatitos e veios) e as intrusões graníticas; além disso, deve existir contemporaneidade entre a intrusão magmática e a mineralização.

Vários pesquisadores que estudaram a origem das esmeraldas da Colômbia (Burgl, 1961; Escovar, 1975; Ulloa, 1980; Alberts et. al., 1983), sugerem uma relação entre estas mineralizações e os corpos plutônicos básicos que intrudem as camadas sedimentares

cretáceas que encontram-se localizadas perto de algumas jazidas, por exemplo, as intrusões da Corona, Cáceres, Pajarito e Rodrigoque (Fabré & Delaloye, 1983). Mas, de acordo com Hall (1973, 1976, 1978), a relação entre estas intrusões e as esmeraldas não é tão evidente, já que as rochas básicas são pobres em Be. Além disso, Fabré & Delaloye (1983) comprovaram, a partir de datações radiométricas, que estas intrusões são o produto de uma atividade magmática básica profunda, que foi gerada de maneira mais ou menos contínua durante o Cretáceo Inferior e, possivelmente, até o Cenomaniano, o que não permite correlacioná-las com as mineralizações de esmeralda existentes nos veios do Terciário Inferior.

Segundo Hall (op. cit.), o único magmatismo conhecido até agora e provavelmente relacionado com as esmeraldas colombianas é o vulcanismo riolítico de Iza e Paipa (Plioceno), associado a manifestações termais. No entanto, segundo as datações feitas por Cheilletz **et al.** (1991) em micas potássicas associadas à esmeralda, estas mineralizações apresentam idades do Eoceno Superior -Oligoceno Inferior, o que defere com a tese proposta por Hall.

10.6 Proposta de modelo para a origem dessas esmeraldas

Na tentativa de reconstruir as condições da origem das esmeraldas colombianas foram levados em consideração os seguintes fatores: temperatura, pressão, forma de transporte e composição do fluido mineralizante, interação do fluido com a rocha encaixante, fonte de água, gases dos fluidos originais e, fonte e idade do berilo. Discutiremos a seguir cada um desses fatores.

10.6.1 Temperatura: As formas de homogeneização das inclusões fluidas nos minerais usualmente fornecem dados precisos, que podem ser utilizados para estabelecer faixas de temperatura de homogeneização para o processo de formação do mineral. Neste caso particular, todavia, devido às razões já discutidas, os valores mínimos de temperatura podem ser usados para tal interpretação. Isto significa um valor de T_h entre 280 e 360°C.

Certos fenômenos geológicos poderiam ter contribuído para o aumento dessa temperatura, entre os quais poderiam ser citados os processos tectônicos ocorridos na Cordilheira Oriental durante a Orogenia Andina, e os falhamentos regionais cretáceos e terciários, os quais poderiam estar acompanhados pela transformação de energia mecânica em calor.

10.6.2 Pressão: Durante este trabalho, utilizando o modelo de Solovova **et al** (1992) para o cálculo da pressão, o qual leva em consideração as temperaturas de desaparecimento da fase gasosa global e de homogeneização do sal nas inclusões fluidas, determinaram-se valores de pressão máximos entre 1000 e 2000 bares.

As estimativas da profundidade de soterramento das camadas esmeraldíferas no Cinturão Esmeraldífero Oriental, variam entre 700 e 2500 m, ou pressões entre 200 e 742 bares, considerando-se o sedimento com densidade de 2,5 g/cm^3.

Não existem dados concretos sobre a profundidade de soterramento no Cinturão Esmeraldífero Oriental, mas, considerando-se que o fluido mineralizante foi o mesmo, como é demonstrado pelas inclusões fluidas, a profundidade de soterramento deveria, ter aproximadamente, o mesmo valor. As estimativas de soterramento, anteriormente citadas, são consideradas um pouco elevadas por duas razões. De um lado, as camadas que continham as esmeraldas não foram completamente soterradas pela espessura total dos sedimentos presentes no momento da sua formação; por outro lado, as esmeraldas encontram-se em veios e fraturas mineralizadas que cortaram as camadas sedimentares que as contêm.

10.6.3 Composição do Fluido mineralizante: À temperatura ambiente, as esmeraldas e o quartzo associado apresentam inclusões fluidas trifásicas e polifásicas, compostas por quantidades variáveis de soluções salinas, com $CO_{2(l)}$, $CO_{2(v)}$, N2(v), podendo conter uma ou mais fases sólidas. Várias das inclusões contêm proporções volumétricas de 75% de solução aquosa salina, aproximadamente 10-15%de $CO_{2(g)}$, menos de 3% de uma mistura de $CO_{2(l)}$ e N2(v) e, 12-20% de halita e/ou silvita como minerais de saturação. Em várias inclusões ocorre, ainda, a calcita como mineral de saturação.

A composição do líquido original foi determinada com a ajuda das inclusões fluidas. A concentração total de sais encontra-se na faixa entre 38 e 50% em peso, sendo os principais componentes Cl, Na> Ca, Al >K, Mg.

As soluções mineralizantes como é mostrado pela fase aquosa das inclusões fluidas, eram altamente salinas, do tipo Na-Ca-Cl, e nelas o Cl^- era o íon dominante. Apresentavam concentrações consideráveis de Al, Fe, Br, K, Mg, sulfetos e carbonatos. A origem da salinidade de tais soluções pode ser explicada por dois modelos diferentes.

No primeiro, os sais originaram-se dentro do embasamento pela interação intensiva entre os fluidos crustais de baixa salinidade e a rocha encaixante. Tal teoria, foi tomada em consideração por Crawford **et al.** (1979) para explicar a origem das soluções inclusas (Na-Ca-Cl) em rochas metamórficas na Pennsylvânia, E.U.A.

Vários pesquisadores (Ellis & Mahon, 1977; Arnórsson **et al**, 1983; Fournier, 1985, **apud.** Behr & Gerler, 1985) comprovaram que as relações catiônicas nas águas hidrotermais com salinidades relativas baixas são influenciadas ou controladas pela interação com as rochas encaixantes e que, essas relações dependem dos valores da temperatura e o pH.

Não entanto, altas salinidades e especialmente as altas concentrações de Cl^- e Br^- desses sais não podem ser explicadas pela interação desses processos, como foi comprovado pelo balanço de massas e a comparação com águas originárias de sistemas geotermais ativos.

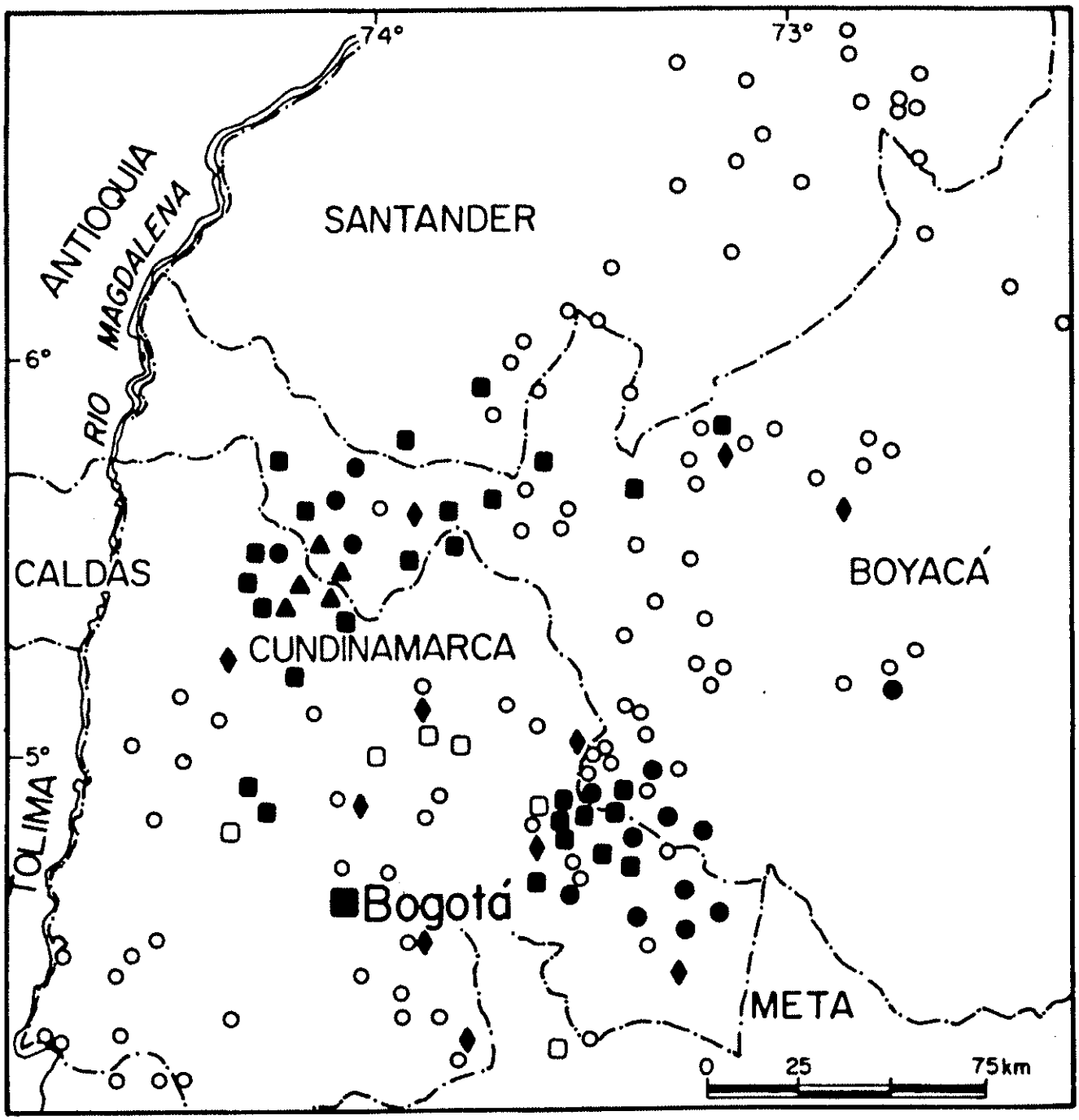
No segundo modelo, os sais desenvolveram-se externamente em bacias sedimentares e lixiviaram os elementos no embasamento. A formação de águas com altas salinidades de mais de 100 g/Kg ou parcialmente mais de 400 g/Kg tem sido encontradas em numerosas bacias estruturais. Usualmente são salmouras do tipo Na-Ca-Cl com concentrações consideráveis de cloro e bromo, valores baixos de sulfetos e bicarbonatos, além de potássio e magnésio.

Estudos de águas deste tipo ricas em $CaCl_2$, tem sido realizados na Rússia, Canadá e Alemanha, e mostram que estas soluções podem ser provenientes de altas profundidades no embasamento. Vários autores (Behr & Gerler, 1987; Herrmann, **et al.**, 1973) sugerem que tais águas são originalmente superficiais e, em áreas cristalinas com o incremento da profundidade desenvolveram certos sais do tipo Ca-Cl, que logo infiltraram-se no embasamento.

Soluções de inclusões altamente salinas são águas de formação fóssil que se desenvolveram e acumularam em sedimentos. Essa hipótese é particularmente suportada pela razão Cl/Br das inclusões fluidas que é apenas suavemente influenciada pelos processos de alteração e freqüentemente serve como traçador para a origem de águas profundas (Rittenhouse, 1967). A razão média Cl/Br das inclusões fluidas nas esmeraldas colombianas, é típica de águas de formação do tipo Na-Ca-Cl.

As concentrações de Na, Ca, Br e Cl das soluções inclusas nas esmeraldas da Colômbia, ao serem comparadas com às águas profundas recentes do tipo Na-Ca-Cl, águas hidrotermais de áreas continentais e marinhas, mostram que esses sais são equivalentes a salmouras das bacias sedimentares. Já os fluidos de alteração recente, representados por águas de sistemas geotérmicos ativos apresentam sempre salinidades significativamente mais baixas.

A alta salinidade das inclusões fluidas das esmeraldas da Colômbia (sistema químico Na-Ca-Cl e com concentrações altas de cloro e bromo), sugere que o fluido mineralizante foi originado a partir de formações aquosas fósseis que se desenvolveram e se acumularam em sedimentos. Posteriormente, tais soluções diluiram os sais dos corpos evaporíticos cretáceos amplamente distribuídos na região (Figura 28), descartando-se para essas esmeraldas uma origem a partir de águas geotermais relacionadas com os corpos vulcânicos de Iza e Paipa.



○ - Fonte Salina
□ - Mina de Sal
● - Jazida de Esmeralda
▲ - Ocorrência de Esmeralda
♦ - Fonte Hidrotermal
■ - Mineralização de Pb, Zn e Cu.

Figura 28- Localização dos depósitos e/ou ocorrências de esmeralda da Colômbia e dos corpos evaporíticos e ocorrências de Pb, Zn, Cu e Ag amplamente distribuídos nas áreas adjacentes aos depósitos.

As altas salinidades das IF estudadas, a presença de minerais de Pb, Zn, Ag e Cu nas formações sedimentares que contêm as esmeraldas (Paja e Lutitas de Macanal), sugerem que na bacia que originou a Cordilheira Oriental da Colômbia houve uma interação entre os vários tipos de águas (conata, meteórica, marinha) e a rocha encaixante. Essas águas aumentaram sua salinidade possivelmente pela dissolução e/ou expulsão de fluidos das camadas evaporíticas.

No presente trabalho, consideramos as salmouras inclusas nas esmeraldas colombianas como típicas de formações aquosas salinas formadas externamente em bacias sedimentares que logo infiltraram-se no embasamento. A Figura 29 permite explicar a evolução do fluido mineralizante. Durante o Cretáceo e/ou Terciário, as molassas (área A) foram cobertas por sedimentos que continham séries evaporíticas; assim sendo, os pre-requisitos para o desenvolvimento e o armazenamento de grandes quantidades de águas de formação altamente salinas em bacias foram satisfeitas.

Soluções do tipo Na-Ca-Cl foram armazenadas nas molassas da área B (Figura 29). Falhamentos gerados possivelmente pelos eventos tectônicos ocorridos no Cretáceo e/ou Terciário, nesta parte da Cordilheira Oriental, causaram a migração dessas soluções fora da rocha reservatório até áreas do embasamento e geraram um aquecimento por gradiente térmico no mínimo de 350°C. No processo de migração, o fluido alterou e lixiviou elementos da rocha encaixante.

As águas de salmouras migraram, devido possivelmente ao gradiente hidrodinâmico de pressão gerado pela compactação e/ou aquecimento local dos sedimentos através das camadas permeáveis. Dessa forma, dissolveram pequenas quantidades de elementos químicos das rochas circundantes, precipitando-os e dando origem a algumas das mineralizações hoje encontradas na parte central da Cordilheira Oriental da Colômbia.

O fluido começa ser aquecido no soterramento e ainda mais nos eventos tectônicos que tiveram lugar na Cordilheira Oriental, circulando ao longo de fraturas e falhas, muitas delas bastante profundas (Figura 29). Essas soluções, assimilaram por lixiviação dos sedimentos, os íons ou complexos iônicos que foram precipitados depois, mudando as condições de pressão, temperatura, concentração, pH e Eh. Tal solução continha oxigênio dissolvido que poderia oxidar em parte hidrocarbonetos das rochas sedimentares pré-existentes.

Quando a solução salina quente e altamente mineralizada ascendeu, resfriou-se e misturou-se com águas sulfuradas e carbonatadas provenientes dos níveis mais elevados, gerando mineralizações polimetálicas e esmeraldas nos cruzamentos de falhas das áreas fraturadas.

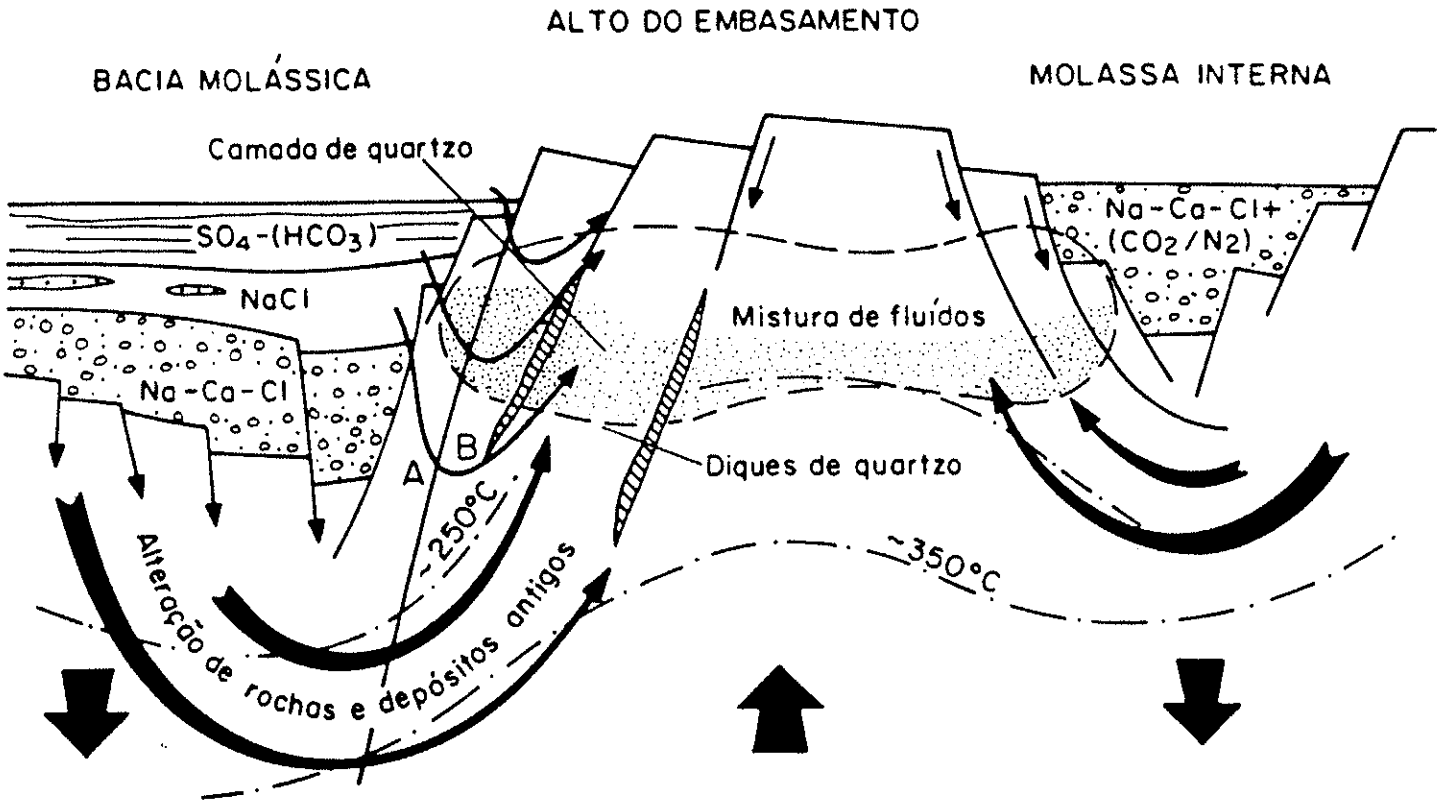


Figura 29- Modelo genético explicativo das mineralizações de esmeralda nas Formações Paja e Lutitas de Macanal na Cordilheira Oriental da Colômbia.

10.6.4 Interação do fluido com a rocha encaixante: Em alguns lugares das jazidas colombianas, as rochas encaixantes, foram fracamente alterados pelos fluidos mineralizantes nas áreas brechadas e, nas áreas cataclasadas, onde as rochas foram intensamente metassomatisadas. As esmeraldas encontram-se principalmente nos veios que cortam os estratos, onde os fluidos originais penetraram mais facilmente entre as paredes das rochas (Beus & Mineev, 1972). Esses fatos demonstram a baixa permeabilidade das paredes da rocha quando as mesmas não são afetadas por eventos tectônicos, e eles implicam transferência de calor das zonas de fratura condutoras pelos fluidos quentes ao contrário de condução através da rocha.

A rocha encaixante da esmeralda presumivelmente foi aquecida, provavelmente por processos regionais, pois a matéria orgânica na parede da rocha é significativamente alterada termicamente (Ottaway & Wicks, 1986 **apud**. Kozlowski, 1986). A ocorrência de clorita, quartzo e pirofilita nas mineralizações esmeraldíferas, ajudaria na estimativa das faixas de temperatura. As paredes das encaixantes seriam a fonte de nitrogênio e dióxido de carbono, encontrado nas inclusões fluidas, devido à oxidação de parte da matéria orgânica.

10.6.5 Fonte de águas: No decorrer do encurtamento pós-orogênico da Cordilheira Oriental da Colômbia por processos tectônicos de falhamento, imbricações crustais tiveram lugar acima da zona de falhamentos inclinados. A rápida ascensão litostática desses espessamentos crustais, associada a outros fenômenos geológicos resultaram na formação de falhas marginais e internas, assim como vários tipos de bacias, preenchidas por molassas (Figura 29). Posteriormente, as molassas foram cobertas por sedimentos que continham séries evaporíticas, obtendo-se então os pré-requisitos para o desenvolvimento e o armazenamento de grandes quantidades de águas de formação altamente salinas em bacias sedimentares.

As rochas sedimentares encaixantes serviram de reservatório para águas de sedimentação diageneticamente alteradas em sua concentração total. As águas do tipo Na-Cl aumentaram a sua concentração em sais com a profundidade, enquanto que as do tipo Na-Ca-Cl e Ca-Na-Cl mantiveram suas concentrações independentes da profundidade. Possivelmente a origem deste segundo tipo esteve relacionada com os corpos evaporíticos cretáceos amplamente distribuídos na área e evoluíram durante a sua migração. Já as águas ricas em Ca e Mg, foram concentradas independentemente da profundidade. Tais águas misturaram-se com águas meteóricas lixiviadas, que infiltraram-se através de falhas.

As águas fornecedoras de fluidos mineralizantes devem ser de origem conata e marinha. Tais águas ficaram retidas nos sedimentos onde misturaram-se com evaporitos, águas meteóricas lixiviadas, inclusive aquelas circulando ao longo de falhas em níveis

profundos onde foram aquecidas. Esse tipo de água conteria oxigênio dissolvido com capacidade de oxidar minerais dos folhelhos pretos nas áreas de brechamento.

10.6.6 Fonte do berílio: A discussão da fonte do berílio para a cristalização da esmeralda usualmente se apoiam nas idéias de Beus & Mineev (1972) que suportam a hipótese de uma fonte marinha endógena profunda. Gutiérrez (1913, **apud**. Feininger, 1971) apresenta outra teoria digna de consideração. Pequenas quantidades de elementos que acompanham a esmeralda estavam disseminados nas rochas calcárias e foram liberados por águas mineralizantes e recombinados nas fraturas onde silicatos de Al e Be formaram as esmeralda.

11. CONCLUSÕES

Esmeraldas procedentes da parte central da Cordilheira Oriental da Colômbia, das jazidas de Muzo, Pacho, Yacopí e Coscuez, localizadas no Cinturão Esmeraldífero Ocidental e de Chivor pertencente ao Cinturão Oriental, foram investigadas por uma combinação de métodos mineralógicos com o intuito de se obter informações sobre a gênese desse mineral-gema.

Nessas jazidas, a esmeralda ocorre em bolsões, nódulos e veios relacionados a camadas de folhelhos, em associação com carbonatos, quartzo, pirita, plagioclásio e barita entre outros. Os cristais apresentam dimensões médias variando em torno de alguns cm, cor verde grama característica, e hábito prismático simples constituído por um prisma hexagonal e um pinacóide basal. Apresentam-se límpidas e isentas de inclusões de micas escuras como é frequente no caso das jazidas brasileiras. Entre as inclusões cristalinas presentes, foram identificados rutilo, calcita, dolomita, magnesita, albita, apatita, pirita, quartzo, matéria orgânica e a própria esmeralda.

Os valores dos índices de refração, birrefringência, densidade relativa e parâmetros da cela unitária são semelhantes aos de esmeraldas naturais de outras localidades, e também a materiais sintéticos produzidos pelos processos de fluxo e hidrotermal.

Essas esmeraldas apresentam um grande número de inclusões fluidas trifásicas e polifásicas com orientações e morfologias variáveis. Tais inclusões apresentam, a temperatura ambiente, proporções volumétricas de 75% de uma solução aquosa salina, com aproximadamente 10-15% de $CO_{2(g)}$, menos de 3% de uma mistura de $CO_{2(l)}$ e N2(v), exceto em Coscuez onde as inclusões apresentam soluções aquosas salinas supersaturadas, e de 12-20% de halita e/ou silvita como minerais de saturação. Várias inclusões possuem também calcita como mineral de saturação.

Essas inclusões apresentam salinidade bastante elevada, razão pela qual seu congelamento é muito difícil, nem sempre permitindo determinações mais precisas das temperaturas de mudanças de fase. No resfriamento formam-se novas fases sólidas provenientes dos íons dissolvidos na solução e o fluido permanece em estado metaestável, dificultando a observação das mudanças de fase. Nas esmeraldas de Muzo e Chivor, as inclusões são mais irregulares que nas demais jazidas, apresentando algumas vezes, evidências de terem sofrido modificações posteriores ao aprisionamento (leakage e necking down).

Nas esmeraldas de Muzo Chivor e Pacho, as inclusões são normalmente polifásicas, sendo compostas por H_2O-CO_2-N_2 com sais dissolvidos de NaCl, $CaCl_2$, KCl e $MgCl_2$, entre outros, além de uma ou mais fases sólidas de halita e/ou silvita, ou mesmo calcita. Em Yacopí, por outro lado, as inclusões são normalmente trifásicas, sendo constituídas por H_2O-CO_2-N_2 e sais dissolvidos, principalmente KCl, $CaCl_2$ e NaCl, sendo as fases sólidas silvita e em certas ocasiões halita e calcita. Em Coscuez foram analisadas várias inclusões e nenhuma delas apresentou, nem mesmo traços de CO_2, CH_4, N_2 ou H_2S. Tais inclusões devem conter apenas soluções aquosas supersaturadas, com halita e eventualmente calcita como minerais de saturação.

As temperaturas eutéticas nestas inclusões são normalmente muito baixas, indicando a presença de uma mistura complexa de íons dissolvidos, além dos componentes das fases sólidas observadas em cada caso.

O CO_2 ocorre em proporções variáveis nestas inclusões. Os valores inferiores ao ponto triplo do CO_2 puro, mostram a existência de outros componentes voláteis, também dissolvidos na fase aquosa. O CO_2 presente nas inclusões destas jazidas, exceto Chivor, sofre homogeneização para a fase gasosa, com temperaturas indicando densidades médias de CO_2=0,2 gr/cm^3 e de 0,76 gr/cm^3 na jazida de Chivor.

As temperaturas de homogeneização total das inclusões estudadas encontram-se numa faixa de 280-360°C, enquanto que as temperaturas do desaparecimento da fase vapor situaram-se entre 170 e 220°C. No que diz respeito às pressões máximas de formação das esmeraldas colombianas, elas situam-se na faixa de 1000 a 2000 bares.

As soluções presentes nas IF estudadas são altamente salinas, tratando-se possivelmente de águas de formação fóssil que se desenvolveram e se acumularam em épocas geológicas passadas. Os dados microtermométricos destas inclusões mostram que existem algumas diferenças entre estas jazidas. Todavia, é claro o caráter altamente salino da solução, possivelmente pela interação do fluido mineralizante com os corpos evaporíticos cretáceos amplamente distribuídos na região.

A morfologia, a relação entre as fases e as demais características destas inclusões permitem sugerir que todas as mineralizações esmeraldíferas colombianas formaram-se a partir de um fluido homogêneo. Esse fato está apoiado na observação de que à temperatura ambiente, a relação de fases sólido/líquido/vapor é constante em todas as inclusões. Além disso, a homogeneização total da inclusão ocorre sempre com a expansão da fase gasosa.

As medidas termo-barométricas das inclusões das diversas jazidas, tanto no Cinturão Oriental como no Ocidental mostram uma dispersão muito pequena nas temperaturas de homogeneização e nas pressões medidas de aprisionamento, o que leva à suposição da origem da esmeralda de todas as jazidas situam-se em níveis crustais bem semelhantes.

A elevada salinidade e a relação Cl/Br da fase aquosa das IF, bem como a presença de mineralizações de Pb, Zn, Cu e Ag nas Formações que contêm as esmeraldas, sugere uma origem a partir de salmouras que no seu processo de migração remobilizaram o berílio do embasamento e o transportaram através de falhas e camadas permeáveis até a superficie.

12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

ARAMBURO, J. L. (1980) **Curso de derecho minero**. Bogotá, Talleres El Catolicismo, 368p.

BAKAKIN, V. V. & BELOV, N. V. (1962) Cristal chemistry of beryls. **Geochemistry**, 5:484-500.

BARRIGA, A. M. (1948) Esmeraldas de Colombia. In: DOMINGUEZ, R (Ed.) **História de las esmeraldas**. Bogota, Gráficas Ducal. p.191-7.

BEHR, H. J. & GERLER, J. (1987) Inclusions of Sedimentary brines in Post-Variscan mineralizations in the Federal Republic of Germany - A study by neutron activation analysis. **Chemical Geology**, 61:65-7.

BERGMAN, A. G. & KUZNETSOVA, A. (1959) The solubility diagram for the ternary system H_2O-KCl-$CaCl_2$ from the temperature of complete freezing to 300^oC. **Russian Journal of Inorganic Chemistry, 4**(1):80-4.

BEUS, A. A. (1966) **Geochemistry of Beryllium and genetic types of beryllium deposits**. 2. ed. San Francisco, W. H. Freeman and Company, 401p.

BEUS, A. A., & MINEEV, D. A. (1972). Some geological and Geochimical features of the Muzo-Coscuez Emerald zone, Cordillera Oriental, Colombia. **United Nations Internal Report**. 47 p.(Inédito).

BEUS, A. A. (1979) Sodium-A Geochimical Indicator of Emerald Mineralization in the Cordillera Oriental, Colombia. **Journal of Geochemmical Exploration**, 11:195-208.

BISCHOFF, W. D.; SHARMA, S. K.; MACKENZIE, F. T. (1985) Carbonate ion disorder in synthetic and biogenic magnesian Calcites: A Raman spectroscopie study. **American Mineralogist**, 70:581-89.

BOSSHART, G. (1991) Emeralds from Colombia (part 2). **The Journal of Gemmology, 22**(8):500-3.

BRAGG, W. L. & WEST, J. (1926) The structure of beryls, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. **Proceedings of the Royal Society of London**, A-111:91-714.

BROWN, P. E. & LAMB, W. M. (1989) P-V-T Properties of fluids in the system $H_2O \pm CO_2 \pm NaCl$: New graphical presentations and implications for fluid inclusions studies. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 53:1209-21.

BURGL, H. (1955) Condiciones geológicas de las minas de esmeralda de Muzo (Boyacá). **Boletín del Servicio Geológico Nacional, 9**(1):36-7.

BURGL, H.; PARDO, V.; HUBACH, E. (1956) Exploración de nuevos yacimientos esmeraldíferos en Muzo. **Informe del Instituto Geológico Nacional**, 1188:1-56.

BURGL, H. (1961) História geológica de Colombia. **Revista de la Académia Colombiana de Ciencias Exactas Físicas e Naturales, 11**(43):137-94.

BURGL, H.& NICHOLLS, E. (1959) Recomendaciones respecto a la explotación de esmeraldas de Muzo y Coscuez (Boyacá). **Informe de servicio Geológico Nacional (1325)**:1-199.

BURNHAM, C. W. (1991) **LCLSQ-8.4 Least-squares refinement of Cristallographic lattice**

parameters for IBM PC/XT/AT and compatibles. Cambridge, Departament of Earth & Planetary Sciences Harvard University. 80p.

BURKE, E. A. & LUSTENHOUWER, W. J. (1987) The application of a Multichannel laser Raman Microprobe (MicroDil-28) to the analysis of fluid inclusions. **Chemical Geology, 61:11-17.**

CASSEDANNE, J. P. & SAUER, D. (1984) The Santa Terezinha de Goiás emerald deposit. **Gems & Gemmology, 20**(1):4-13.

CHEILLETZ, A.; FERAUD, G.; GIULIANI, G.; RODRIGUEZ, C. T. (1991) $^{40}Ar/^{39}Ar$ Laser-Probe dating of the Colombian emerald deposits: Metallogenic Implications. In: PAGEL, M. (ed). **Source, Transport and Depositation of Metals**, Balkema, SGAMD. p.373-6.

CODAZZI, R. L. (1929). **Los Minerales de Colombia.** Bogotá, Biblioteca del Museo Nacional, 1927p.

CRAWFORD, M. L.; FILER, J.; WOOD, C. (1979) Saline fluid inclusions associated with retrograde metamorphism. **Bulletin Minéral**, 102:562-68.

CWAWFORD, M. L.; KRAUS, D. W.; HOLLISTER, L. S. (1979) Petrologic and Fluid Inclusions Study of Calc-Silicate rocks, Prince Rupert, British Columbia. **American Journal Science**, 279:1135-59.

DELHAYE, M. & DHAMELINCOURT, P.(1975) Raman microprobe and microscope with laser excitation. **Journal Raman Spectroscopy**, 3:33-43.

DHAMELINCOURT, P.; BENY, J.; DUBESSY, J.; POTY, B. (1979) Analyse d'inclusions fluides à la microsonde Mole à effet Raman. **Bulletin Minéral**, 102:600-10.

DYER, J. R. (1965) **Aplicações da espectroscopia de absorção aos compostos orgânicos.** 4. ed. New York, Englewood Cliffs. 155p.

DOMINGUEZ, R. (1965) **História de las esmeraldas de Colombia.** Bogotá, Gráficas Ducal, 297 p.

ELLIS, A. J. & MAHON, W. A. (1977) **Geochemistry and Geothermal System.** Academic Press, New York, 392p.

EPPLER, W. F. (1966). The origin of negative crystals in gemstones. **The Journal of Gemmology, 10**(2):49-56.

ESCOVAR, R. R. (1975) Geología y Geoquímica de las minas de esmeraldas de Gachalá (Cundinamarca). **Boletín Geológico, 22** (3):119-53..

ETAYO, F. (1968) El sistema Cretáceo en la región de Villa de Leyva y zonas próximas. **Boletín Geológico, 21**:19-32

ERWOOD, R. J.; KESLER, E. K.; CLOKE, P. (1979) Compositionally distinct, Saline hydrothermal Solutions, Naica Mine, Chihuahua, Mexico. **Economic Geology**, 74:95-108.

FABRE, A. & DELALOYE, M. (1983) Intrusiones Básicas Cretáceas en las sedimentitas de la parte Central de la Cordillera Oriental. **Geologia Norandina**, 6:19-28.

FARMER, V. C. (1974) The infrared Spectra of minerals. **Mineralogical Society.** Monograph 4. London. 539p.

FORERO, H. (1990) The basement of the Eastern Cordillera, Colombia: An allochthonous terrane in Northwestern south America. **Journal of South American Earth Sciences,** 3:141-51.

FORERO, H. (1987) Esmeraldas. In: Publicaciones Geológicas Especiales del Ingeominas (ed.) **Recursos Minerales de Colombia,** Tomo II. Bogotá. p567-605.

FRITZ, P.; LODEMANN, M.; WEISE, S.; WOLF, M. (1991) Saline Fluids in the KTB pilot Borehole. **Scientific Drilling,** 2:231-43.

FUJISAKI, Y. (1976) Inclusions in Emerald from Muzo, Colombia. **Journal of Gemmology Society of Japan,** 3(4):157-64.

FUZIKAWA, K. (1985) Inclusões Fluidas; Métodos Usuais de estudo e aplicações. In: **Contribuições à Geologia e a Petrologia.** Belo Horizonte, CBMM. p. 29-44 (Núcleo de Minas Gerais-SBG; Boletim Especial).

GADSTEN, J. (1975) **Infrared spectra of mineral and related inorganic compounds.** 2. ed. Butterworths, London. 277p.

GIULIANI, G.; SHEPPARD, M. F.; CHEILLETZ, A.; RODRÍGUEZ, C. (1992) Contribution de l'etude des phases fluides et de la geóchimie isotopique $^{18}O/^{16}O$, $^{13}C/^{12}C$ à la genèse des gisements démeraude de la Cordillère Orientale de la Culombie. **Compte Rendus de L'Academic de Sciences (Paris),** 314:269-74.

GIULIANI, G.; RODRÍGUEZ, C.; RUEDA, F. (1990) Les Gisements d'emeraude de la Cordillere Orientale de la Culombie. **Nouvelles Dounneés Metallogéniques Mineralium Deposita,** 25:105-11.

GIULIANI, G. & COUTO, P. (1988) O Metassomatismo de infiltração e a sua Importância nos depósitos de esmeralda do Brasil. In: CONGRESO LATINO-AMERICANO DE GEOLOGIA,7. Belem. **1988. Anais.** Belem, SBG/DNPM, V.1, p. 459-75.

GIULIANI, G. & WEISBRAD, A. (1988) Scanning Electron Microscopy (SEM) and its aplications: Determination of solid and daugther minerals in fluid inclusions from some Brazilian emerald deposits. In: CONGRESO LATINO-AMERICANO DE GEOLOGIA, 7. Belém. 1988. **Anais.** Belem, SBG/DNPM, V.1, p. 445-58.

GRIFITTS, W. P. (1973) Beryllium. **U.S. Geological Survey Professional Paper,** 820:85-93.

GRIFITTS, W. P. (1975) Raman Spectroscopy of terrestrial minerals. In: CLARENCE, K. (Ed.) **Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and terrestrial Mineral.** New York, Academic Press, 375p.

GRUBESSI, O.; AURISICCHIO,C.; CASTIGLIONI, A. (1990) The Pharaoh's forgotten emerald mines. **The Journal of Gemmology, 22**(3):164-178.

GUBELIN, E. (1948) Gemstones inclusions. **The Journal of Gemmology, 1**(7):7-37.

GUBELIN, E. (1953) **Inclusions as a means of gemstones identification.** Los Angeles, guia. 220p.

GUBELIN, E. (1957) A Contribution to the genealogy of inclusions. **The Journal of Gemmology, 6**(1):1-47

GUBELIN, E. & KOIVULA, J. (1986) **Photoatlas of inclusions in gemstones.** Zurich, ABC Editors. 137p.

GUILHAUMOW, N.; TOURAY, J.; BOUHLEL, S. (1988) Stretching of hidrocarbon fluid inclusions in fluorite at 200 and 400 bars confining pressure. Applications to low-pressure geobarometry. **Bulletin Minéral,** 111:421-26.

GUNTER, W. D.; CHOU, M. L.; GIRSPERGER, S. (1983) Phase relations in the system NaCl-KCl-H_2O II: Differential thermal analysis of the halite liquidus in the NaCl-H_2O binary above 450^oC. **Geochimica et Cosmochimica Acta,** 47:863-73.

HALL, D. L.; STERNER, S.; BORNAR, R. (1988) Freezing point depression of NaCl-KCl-H_2O solutions. **Economic Geology,** 83:197-202.

HALL, M. (1973) **The Mineralogy and Geochemistry of the Muzo emerald veins.** Quito, Facultad de Geología, Minas y Petróleos. Escuela Politécnica Nacional, 100p.

HALL, M. (1976) La Mineralogía y la geoquímica de las vetas esmeraldíferas de Muzo (Boyacá). **Informe Colciencias,** s/n.

HALL, M. (1978) The Common origin of the emerald veins of Colombia. In: CONGRESO COLOMBIANO DE GEOLOGIA, 2. Bogotá, 1978. **Separata.** Bogotá. V.1, p.213-28.

HARDIE, L. A. (1990) The roles of rifting and hydrothermal $CaCl_2$-brines in the origin of Potash Evaporites: an hypothesis. **American Journal of Science,** 290:43-106.

HEINRICH, C. A.; BAIN, J. H.; FARDY, J. J.; WARING, C. L. (1993) Br/Cl Geochemistry of hidrotermal brines associated with Proterozoic metasediment-hosted cooper mineralization at Mount Isa, Northern Australia. **Geochimica et Cosmochimica Acta,** 53(13):2991-3000.

HERRMANN, A. G. & KNATE, D. (1973) Geochemistry of modern Sea water and brines from SaltsPans-Main components and Bromine distribution. **Contributions to Mineralogical Petrology,** 40:1-24.

HOLLISTER, L. S. & CRAWFORD, M. L. (1981) **Fluid Inclusions: Aplications to Petrology.** Calgary, Mineralogical Association of Canada. p.157-81 (Short Course Handbook, V.6).

HUBACH, E. (1956) Exploración de nuevos yacimientos en Muzo (Boyacá). **Informe del servicio geológico Nacional (1188):123-45.**

INGERSON, E. (1947) Liquid inclusions in geologic thermometry. **American Mineralogist,** 32:375-88.

JOHNSON, P. W. (1961) The Chivor Emerald Mine. **The Journal of Gemmology, 8**(4):126-52.

JULIVERT, M. (1968) **Lexique Stratigraphique Internacionale.** Paris, Centre Nationale de la Reserche Scientifique. V.5. 650p.

KAGANDES, G. & GRANDSTAFF, D. (1989) Differences between geothermal and experimental derived fluids: How well do hydrothermal experiments model the composition of geothermal reservoir fluids?. **Geochimica et Cosmochimica Acta,** 53:343-58.

KELLER, P. (1981) Emeralds of Colombia. **Gems & Gemmology, 17**(2):80-92.

KOZLOWSKI, A.; METZ, P.; ESTRADA, H. A. J. (1988) Emeralds from Somondoco, Colombia:

Chemical Composition, fluid inclusions and origin. **Neues Jahrbuch Mineralogie. Abhandlungern, 159**(1): 23-49.

KUTINA, J. (1970) **Structural analysis of ore genesis in the Caribe and Island arc, the north coast of South America and the East coast of central America.** Report. Resources and transport division. 40 p.

LAWRENCE, A. H. (1990) The roles of rifting and hydrothermal $CaCl_2$ brines in the origin of potash evaporites: An hypothesis. **American journal of Science, 290**(1):43-106.

LINDBLOM, S. (1982) **Fluid inclusions studies of the Laisvall sandstone lead-zinc deposit.** Sweden. Stockholm, 171p. (Tese de Doctorado-Stockolms Universitets Geologiska Institution).

LOWENSTEIN, T. & SPENCER, R. (1990) Syndepositional origin of potash evaporites: Petrographic and fluid inclusion evidence. **American journal of Science, 290**(1):1-42.

LUCKSCHEITER, B. & MORTEANI, G. (1980) Chemical and Microthermometrical studies of fluid inclusions in minerals from Alpine veins from penninic rocks of the central and western Tauern Window, Austria and Italy. **Lithos**, 13:61-77.

McMILLAN, P. F. (1989) Raman Spectroscopy in Mineralogy and Geochemistry. **Annual Reviews Earth Planetary Science**, 17:225-83.

McLAUGHLIN, D.,& ARCE, M. (1971) Recursos minerales de la parte de los departamentos de Boyacá y Meta. **Boletín del servicio Geológico Nacional, 19** (1):1-102.

MEDINA, L. F. (1970) Consideraciones sobre la génesis de los yacimientos esmeraldíferos de Muzo. In: CONGRESO COLOMBIANO DE MINAS, 2. Manizales, 1970. **Separata.** Manizales. V. 1, p.131-41.

MENDES, J. C. (1989) **Aspectos mineralógicos, geológicos e econômicos da esmeralda de Santa Terezinha de Goiás.** São Paulo, 163p. (Tese de Mestrado - Instituto de Geociências/USP).

MENDES, J. C. & SVISERO, D. P. (1988) As inclusões cristalinas e fluidas da esmeralda de Santa Terezinha de Goiás e seu significado geológico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35, Belém, 1988. **Anais.** Belém, SBG/DNPM. V. 1, p. 398-405.

MERNAGH, T. P. & WILDE, A. R. (1989) The use of the laser Raman microprobe for the determination of salinity in fluid inclusions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 53:765-71.

METZGER, F. W.; ; KELLY, W. C. NESBITT, B.E.; ESSENE, J. E. (1977) Scanning Electron Microscopy of daughter minerals in fluid inclusions. **Economic Geology, 72**(2):141-52.

MEYER, H. O. A. & TSAI, H. M. (1976) The Nature and significance of mineral inclusions in natural diamond: A Review. **Mineral Science Engeneary** 8, 242-61.

MIYATA, T., HOSAKA, M.; CHIKAYAMA, A. (1987) On the inclusions in the emeralds from Santa Terezinha de Goiás, Brazil. **The Journal of Gemmology, 20** (6):377-9.

MORALES, L. G. (1955) **General geology and oil ocurrences of the Middle Magdalena valley, Colombia.** Colombial Oil Industry. s/n.

NASSAU, K., & JACKSON, K. A. (1970) Trapiche emeralds from Chivor and Muzo, Colombia. **American Mineralogist**, 55: 416-427.

ORDOÑEZ, F. H. R. & RINCON, M. A. (1990) **Características Petrográficas de las rocas ígneas de Iza, Boyacá**. Bogotá, 132p. (Tese de Graduação-Departamento de Geología/UN).

ORDOÑEZ, F.H. R.; BELLO, R. M.; SVISERO, D. P.; FUZIKAWA, K.; SCHULTZ-GUTTLER, R. (1992) **Inclusões fluidas nas esmeraldas de Muzo, Pacho e Yacopí, Colômbia**. Boletim IG-USP. Publicação Especial, 12:83-85. (Apresentado na Jornadas Científicas, 2, São Paulo, 1992-Resumo).

OTTAWAY, T. L.; WICKS, F. J.; SPONER, T. C. (1986) Characteristics and origin of the Muzo emerald deposits, Colombia. **Fluid Inclusions research**, 19:322.

PETKOF, B. (1980) Beryllium. **Buream of Mines Bulletin**, 671:85-94

PIRONON , J. (1990) Synthesis of hidrocarbon fluids in inclusions at low temperature. **American Mineralogist**, 75:226-29.

PIRONON, J.; SAWATZKI, J.; DUBESSY, J. (1991) NIR-FT Raman microspectroscopy of fluid inclusion: Comparisons with VIS Raman and FT-IR microspectroscopies. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 55:3885-91.

POTTER II, R. (1977) Pressure corections for fluid inclusions homogenization temperatures based on the volumetric properties of the system NaCl-H_2O. **Journal of Research of the United States Geological Survey, 5**(5):603-7.

POTTER II, R. & CLINNE, M. A. (1978) Solubility of highly soluble salts in aqueous media-Part I, NaCl, KCl, $CaCl_2$, Na_2SO_4 and K_2SO_4 solubilities to 100^oC. **Journal of Research of the United States Geological Survey, 6**(6):701-5.

POTY, B.; LEROY, J.; JACHIMOWIZ, L. (1976) Un nouvel appareil pour la mesure des températures sous le microscope: l'installation de microthermométric Chaixmeca. **Bulletin de Societé Française de Mineralogie et Cristallografie**, 99:182-86.

PUPO, J. & RODRÍGUEZ, J. (1989) Mineralogía y Petrografía del yacimiento esmeraldífero de Coscuez. Bogotá, 235p. (Tese de Graduação-Departamento de Geología/U.N.).

PRESSLER, J. W. (1983) Gem Stones. Minerals Yearbook. Ser 1. **Metals and Minerals**, 1:371-83.

RADCLIFFE, D. & CAMPBELL, F. A. (1966) Beryls from Birch Portage, Saskatchewan. **Canadian Mineralogist**, 8:493-505.

RESTREPO H. (1958) Reconocimiento de las minas de esmeralda de Muzo (Boyaca). **Informe del servicio geológico Nacional**, 1309:67-97.

ROEDDER, E. (1962) Ancient fluids in Crystals. **Scientific American, 207**(4):38-47.

ROEDDER, E. (1963) Studies of fluid Inclusions II: Freezing data and their interpretation. **Economic Geology, 58**(2):167-211.

ROEDDER, E. (1971) Fluid inclusions studies on the porfiritc-type ore deposits at Bingham, Utah, Butte, Montana, and Climax, Colorado. **Economic Geology**, 66:98-120.

ROEDDER, E. (1972) Composition of fluid inclusions. **U. S. Geological Survey, Professional Paper, 440 JJ.** 164p.

ROEDDER, E. (1979) Origin and significance of magmatic inclusions. **Bulletin Mineral,** 102:487-510.

ROEDDER, E. (1982) Fluid inclusions in gemstones; valuable defects. **In:** INTERNATIONAL GEMOLOGICAL SYMPOSYUM, Santa Mónica, 1982. **Proceedings,** Santa Monica. Gemmological Institute of America. 479-502p.

ROEDDER, E. (1984) Fuid Inclusions. **Reviews in Mineralogy,** 12:1-264.

ROEDDER, E. (1992) Fluid inclusion evidence for inmiscibility in magmatic differentiation. **Geochimical et Cosmochimica Acta,** 56:5-20.

ROSASCO, G.; ROEDDER, E.; SIMMONS, J. (1975) Laser-excited Raman Spectroscopy for nondestructive partial analysis of individual phases in fluid inclusions in minerals. **Science,** 190:557-60.

ROSASCO, G. & ROEDDER, E. (1979) Application of a new Raman Microprobe Spectrometer to nondestructive analysis of sulfate and other ions in individual phases in fluid inclusions in minerals. **Geochimica et Cosmochimica Acta,** 43:1907-15.

SARMIENTO, R. L. F. (1987) Minerales de Plomo. In: Publicaciones Especiales del Ingeominas (ed.). **Recursos minerales de Colombia,** Tomo I. Bogotá. p369-443.

SCHAFER, W. (1984) Die Kolumbianischen Smaragdlagerstatten Muzo und Chivor. **Lapis,** 4:9-23.

SCHEIBE, R. (1926) Die Smaragdlagerstatte von Muzo (Kolumbien) und ihre nahere Umgebung. **Neues Jahrbuch Mineralogie.** Beil. Bd, 54:419-47.

SCHEIBE, R. (1933) Informe geológico sobre las minas de esmeralda de Muzo. **Copilación de los estudios geológicos de Colombia:**169-98.

SCHMETZER, H. (1989) Types of water in natural and synthetic emerald. **Neues Jahrbuch Mineralologie,** 1989:15-26.

SCHWARZ, D. (1987) **Esmeraldas-Inclusões em Gemas.** Ouro Preto, Universidade Federal de Ouro Preto, 439p.

SCHWARZ, D.; EIDT, T.; COUTO, P. (1990) The Brazilian emeralds and their ocorrences: Socotó, Bahia. **The Journal of gemmology, 22**(3):147-64.

SCHWARZ, D. (1992) Emeralds from Madagaspar. **The Journal of Gemmology, 23**(3):166-78.

SCHWARZ, D. (1992) The chemical properties of Colombian emeralds. **The Journal of Gemmology, 23**(4):225-33.

SHEPHERD, T.; RANKIN, A.; ALDERTON, D. H. (1985) **A Practical guide to fluid inclusions studies.** Blackie, 239p.

SINKANKAS, J. (1981) **Emerald and others Beryls.** Radnor Pennsylvania, Chilton Book Company. 664p.

SKOOG, D.A. & WEST, M. D. (1986) **Análisis Instrumental.** 2. ed. México, Nueva Editorial Interamericana. 806p.

SOLOVOVA, I.; GIRNIS, A.; GRUZHOVA, A.; NAUMOV, B. (1992) Magmatic salt inclusions in East Parmir Alkali basalt minerals. **Geochemistry International, 29**(8):64-74.

SOUZA, J. L. (1988) **Mineralogia e Geologia da esmeralda da jazida de Itabira-Minas Gerais**. Sao Paulo, 192p. (Tese de Mestrado - Instituto de Geociencias/ USP).

STERNER, S. M.; HALL, D. L.; BODNAR, R. J. (1988) Synthetic fluid inclusion. V. Solubility relations in the system NaCl-KCl-H_2O under vapor-saturated conditions. **Geochimica et Cosmochimica Acta,** 52:989-5.

STOCKTON, C. (1987) The separation of natural from synthetic emeralds by infrared spectroscopy. **Gems & Gemology**, 23:96-9.

SVISERO, D. P. (1984) Inclusões de Diamantes naturais: Uma revisão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33. Rio de Janeiro. 1984. **Anais**. Rio de Janeiro. V 10. p.4957-67.

TOURET, J. (1977) The significance of fluid inclusions in Metamporphic rocks. In : FRASER, D. G. (Ed) **Thermodynamics in Geology.** Dordrecht, D. Reidel, (Nato Advance study Institute: Series). Serie C, 30:203-27.

TOURET, J. (1982) An Empirical phase diagram for a part of the N_2-CO_2 sistem at low temperature. **Chemical Geology**, 37:49-58.

TOURET, J. (1985) Regime in Southern Norway: The record of fluid inclusions. In: TOBI, A. C. & TOURET, J. (eds.) **The deep Proterozoic crust in the north Atlantic Province**. Dordrecht, D. Reidel. (Nato ASI Series). Serie C, 158: 517-49.

ULLOA, C. & RODRIGUEZ, E. (1976) Geología del cuadrángulo K-12, Guateque. **Boletín geológico, 22**(1):1-55.

ULLOA, C. (1980) Ambiente geológico de los yacimientos esmeraldíferos en Colombia. **Boletín de la Sociedad Geológica del Perú**, 65:157-70.

VAN DER KERKHOF, A. M. (1988) **The System CO_2-CH_4-N_2 in fluid inclusions: Theoretical modelling geological applications**. Amsterdam, Free University, 205p.

VANKO, A. D.; BODNAR, R. J.; STERNER, S.M. (1988) Synthetic fluid inclusions: VIII. Vapor-Saturated halite solubility in part of the system NaCl-$CaCl_2$-H_2O, with application to fluid inclusions from oceanic hydrotermal system. **Geochimical et Cosmochimica Acta**, 52: 2451-56.

VANKO, A. D.; GRIFFITH, D. J.; ERICKSON, C.L. (1992) Calcium-rich brines and other hydrotermal fluids in fluid inclusions from plutonic rocks, oceanographer transform, Mid-Atlantic Ridge. **Geochimical et Cosmochimica Acta**, 56:35-47.

VIDAL, P.; LASNIER, B.; POIROT, J. (1992) Dermination of the age and origin of emeralds using Rubidium-Strontium analysis. **The Journal of Gemmology, 23**(4):198-200.

VIERNE, R. & BRUNEL, R. (1969) Spectres de réflexion infrarougo de mineraux monocristallins ou en poudre. **Búlletin da Sociedade Francaiçe de Mineralogia et Cristallografie**, 92:409-19.

WEBSTER, R. (1978) **Gems. Their Sources, Descriptions and Identifications.** 3. ed. London, Butterworths. 83-100.

WEISBROD, A. (1984) Utilisation des inclusions fluides en Geothermobarométrie. In: LAGACHE, M. (ed) **Thermométrie et barométrie geologiques.** Paris, Sociéte Française de Minéralogie et de Cristallographie. 663p.

WETZGER, F. W.; KELLY, W. C.; NESBITT, B. E.; ESSENE, E. J. (1977) Scanning Electron Microscopy of daughter minerals in fluid inclusions. **Economic Geology, 72**(2):141-52.

WILSON, T. P. & LONG, D. T. (1993) Geochemistry and isotope Chemistry of Michigan basin brines: Devonian formations. **Applied Geochemistry,** 8:81-100.

WILLIAMS-JONES, A. E. & SAMSOM, I. M. (1990) Theoretical estimation of halite solubility in the system $NaCl$-$CaCl_2$-H_2O: Applications to fluid inclusions. **Canadian Mineralogist,** 28:299-304.

WINKLER, G. F. H. (1977) **Petrogenesis of Metamorphic Rocks.** 4 ed. Springer Verlag. 256p.

WOKITTEL, R. & MUTIS, V. (1954) Yacimientos esmeraldíferos de Ubalá, Gachalá, Almeida, Macanal y Somondoco. **Informe del Servicio Geológico Nacional,** 1050:110p.

WOOD, D. L.& NASSAU, K. (1967) Infrared spectra of foreign molecules in beryl. **Journal of Chemical Physics,** 47:2220-28.

WOOD, D. L. & NASSAU, K. (1968) The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absortion spectroscopy. **American Mineralogist,** 53: 777-99.

WOPENGA, B. & PASTERIS, J. (1986) Limitation to Quantitative analysis of fluid inclusions in Geological samples by laser Microprobe Raman Spectroscopy. **Applied Spectroscopy 40,** (2):144-51.

WOPENGA, B.; PASTERIS, J.; FREEMAN, J. (1990) Analysis of individual fluid inclusions by fourier transform infrared and Raman microspectroscopy. **Geochimica et Cosmochimica Acta,** 54:519-33.

XAVIER, R. P. (1987) **Estudos de inclusões fluidas na mina de ouro Fazenda Brasileiro, "Greestone Belt" do rio Itapicuru, Bahia.** São Paulo, 141p. (Tese de Mestrado-Instituto de Geociências/USP).

YIN, Y. N. & MORTEANI, G. (1993) Fluid evolution in the H_2O-CH_4-CO_2-$NaCl$ system during emerald mineralization at Gravelotte, Muschison Greenstone Belt, Northeast Transvaal, South Africa. **Geochimica et Cosmochimica Acta,** 57: 89-103.