UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

ESMERALDAS COLOMBIANAS: MINERALOGIA, GEOLOGIA E GÊNESE

FERNANDO HELÍ ROMERO ORDÓÑEZ

Orientador: Prof. Dr. Rainer Aloys Schultz-Güttler

TESE DE DOUTORAMENTO

Instituto de Geociências
BIBLIOTECA
T2674
U. S. P.

COMISSÃO JULGADORA

	Nome	Assinatura
Presidente:	Prof. Dr. Rainer Aloys Schultz-Güttler	
Examinadores:	Prof. Dr. Alcides Nóbrega Sial	
	Prof. Dr. Georg Robert Sadowski	
	Prof. Dr. Johann Hans Daniel Schorscher	
	Prof. Dr. Roberto Perez Xavier	

SÃO PAULO
1998

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

ESMERALDAS COLOMBIANAS: MINERALOGIA, GEOLOGIA E GÊNESE

Fernando Helí Romero Ordóñez

Orientador: Prof. Dr. Rainer Aloys Schultz-Güttler

Instituto de Geociências
BIBLIOTECA
T 2674
U. S. P.

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005494

SÃO PAULO
1998

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DAS FIGURAS v

ÍNDICE DAS PRANCHAS vii

ÍNDICE DAS TABELAS viii

RESUMO ix

ABSTRACT xi

AGRADECIMENTOS xii

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO 1

CAPÍTULO 2. AMOSTRAGEM E MÉTODOS ANALÍTICOS 3

2.1 AMOSTRAGEM 3
2.2 MÉTODOS ANALÍTICOS 3
2.2.1 MÉTODOS ÓPTICOS 4
2.2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X 4
2.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA 5
2.2.4 MICROSSONDA ELETRÔNICA 6
2.2.5 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO 6
2.2.6 ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS 8
2.2.7 ESPECTROMETRIA DE PLASMA INDUZIDO 10
2.2.8 ISÓTOPOS ESTÁVEIS 12
2.2.9 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X 13
2.2.10 ANÁLISES POR DILUIÇÃO ISOTÓPICA 14

CAPÍTULO 3. ASPECTOS MINERALÓGICOS E CRISTALOQUÍMICOS DA ESMERALDA 17

3.1 ASPECTOS MINERALÓGICOS 17
3.2 ASPECTOS CRISTALOQUÍMICOS 20
3.2.1 ÁGUA NO BERILO 22
3.2.2 ESTUDOS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO 24
3.2.3 ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO NO BERILO 26
3.2.4 A COR NAS ESMERALDAS 27
3.2.5 A COR NAS ESMERALDAS COLOMBIANAS 29

CAPÍTULO 4. CONTEXTO GEOLÓGICO GERAL DA COLÔMBIA 32

4.1 TECTÔNICA 37
4.2 CORDILHEIRA ORIENTAL 38
4.2.1 TECTÔNICA DA CORDILHEIRA ORIENTAL 39

CAPÍTULO 5. CINTURÕES ESMERALDÍFEROS 43

5.1 CINTURÃO ORIENTAL 43
5.1.1 EVOLUÇÃO GEOLÓGICA 47
5.1.2 GRUPO FARALLONES 48
5.1.3 GRUPO CÁQUEZA 49
5.2 CINTURÃO OCIDENTAL 54
5.2.1 ESTRATIGRAFIA 54
5.3 MAR CRETÁCEO DA COLÔMBIA 58
5.4 CORPOS EVAPORÍTICOS DA CORDILHEIRA ORIENTAL DA COLÔMBIA 62

CAPÍTULO 6. MINERAIS DE ROCHAS E VEIOS DOS CINTURÕES ESMERALDÍFEROS 64

CAPÍTULO 7. GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS E AS MINERALIZAÇÕES DE ESMERALDA DA COLÔMBIA 90

7.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA 90
7.2 DISTRIBUIÇÃO NA CROSTA 93
7.3 ETR EM MINERAIS E ROCHAS 94
7.4 GEOQUÍMICA DE ETR EM MEIO FLUIDO 107
7.5 ETR EM FOLHELHOS NEGROS E MINERAIS DAS ÁREAS ESMERALDÍFERAS COLOMBIANAS MINERALIZADAS E NÃO MINERALIZADAS 111
7.5.1 ETR NOS FOLHELHOS DE MUZO 112
7.5.2 ETR EM CALCITAS: ÁREA MURCA-LA PALMA 117
7.5.3 ETR EM CARBONATOS E FLUORITA ASSOCIADOS COM A ESMERALDA 123
7.5.4 ETR NA PARISITA DE MUZO 129
7.6 ORIGEM DOS ETR NOS MATERIAIS 134

CAPÍTULO 8. ISÓTOPOS ESTÁVEIS EM MINERAIS E FLUIDOS 138

8.1 ISÓTOPOS ESTÁVEIS E SUA GEOQUÍMICA 138
8.1.1 MECANISMOS DE FRACIONAMENTO ISOTÓPICO 139
8.2 ISÓTOPOS DE HIDROGÊNIO, OXIGÊNIO, CARBONO E ENXOFRE 141
8.2.1 SISTEMAS DE HIDROGÊNIO 142
8.2.2 SISTEMAS DE OXIGÊNIO 143
8.2.3 SISTEMAS DE CARBONO 143
8.2.4 SISTEMAS DE ENXOFRE 144
8.3 GEOQUÍMICA DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE HIDROGÊNIO E OXIGÊNIO NOS SISTEMAS HIDROTERMAIS 145
8.3.1 CARACTERIZAÇÃO ISOTÓPICA DO HIDROGÊNIO E OXIGÊNIO DE ÁGUAS DE REFERÊNCIA 145
8.3.1.1 ÁGUA DO MAR 146

8.3.1.2 ÁGUA METEÓRICA 146
8.3.1.3 ÁGUA JUVENIL 147
8.4 CARACTERIZAÇÃO ISOTÓPICA DO HIDROGÊNIO E OXIGÊNIO DE ÁGUAS RECICLADAS 147
8.4.1 FLUIDOS GEOTERMAIS 148
8.4.2 FLUIDOS DOS POROS E ÁGUAS CONATAS 149
8.4.3 ÁGUA SALOBRE DE BACIAS SEDIMENTARES 150
8.4.4 FLUIDOS METAMÓRFICOS 150
8.4.5 ÁGUA MAGMÁTICA 151
8.4.6 REPRESENTAÇÃO GRÁFICA 151
8.5 COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DAS ESMERALDAS COLOMBIANAS 152
8.5.1 COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE MINERAIS ASSOCIADOS 157
8.5.2 COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE SULFETOS ASSOCIADOS 159
8.6 COMPOSIÇÃO DOS FLUIDOS 160
8.7 IMPLICAÇÕES GENÉTICAS 164

CAPÍTULO 9. GEOQUÍMICA DO Rr-Sr E IDADE DAS ESMERALDAS 166

9.1 GEOQUÍMICA DO RUBÍDIO E DO ESTRÔNCIO 169
9.2 Rb-Sr EM ROCHAS SEDIMENTARES E OCEANOS 172
9.3 EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DA IDADE Rb-Sr 177
9.4 DATAÇÃO DE ROCHAS SEDIMENTARES DETRÍTICAS 179
9.5 MÉTODOS DE REGRESSÃO LINEAR 180
9.5.1 ISÓCRONAS E ERRÓCRONAS 183
9.6 ANÁLISES SEMIQUANTITATIVAS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DAS ESMERALDAS COLOMBIANAS 184
9.7 RELAÇÕES ISOTÓPICAS DAS ESMERALDAS COLOMBIANAS 186
9.8 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES 187

CAPÍTULO 10. DISCUSSÃO SOBRE A ORIGEM DA SOLUÇÃO BERILÍFERA DAS ESMERALDAS COLOMBIANAS 197

10.1 BERÍLIO NO PROCESSO PEGMATÍTICO 198
10.2 BERÍLIO NO PROCESSO PNEUMATOLÍTICO HIDROTERMAL 201
10.3 BERÍLIO NO PROCESSO DE FORMAÇÃO DE ROCHAS CARBONATÍTICAS 202
10.4 BERÍLIO NAS ROCHAS SEDIMENTARES 203
10.5 TRANSPORTE DO BERÍLIO NO AMBIENTE SEDIMENTAR 204
10.6 EVAPORITOS E SUA RELAÇÃO COM A MATÉRIA ORGÂNICA 206

10.7 SOLUÇÃO BERILÍFERA DAS ESMERALDAS COLOMBIANAS 207

CAPÍTULO 11. CONDIÇÕES DE FORMAÇÃO DA ESMERALDA 216

11.1 DEPÓSITOS TIPO VALE DO MISSISSIPPI 218
11.1.1 MATÉRIA ORGÂNICA NO PROCESSO DE MINERALIZAÇÃO 218
11.1.2 REDUÇÃO TÉRMICA DO SO_4^{2-} 218
11.1.3 TERMORREDUÇÃO DO SO_4^{2-} NAS ÁREAS ESMERALDÍFERAS COLOMBIANAS 220
11.2 PRECIPITAÇÃO DA ESMERALDA 221
11.3 CONDIÇÕES DE FORMAÇÃO DA ESMERALDA 222
11.4 ESTUDOS EXPERIMENTAIS SOBRE A ESTABILIDADE DO BERILO 223
11.5 ESTABILIDADE DO BERILO NAS ÁREAS ESMERALDÍFERAS COLOMBIANAS 226
11.6 SUBSIDÊNCIA TÉRMICA E SEU PAPEL NA FORMAÇÃO DAS MINERALIZAÇÕES 228

CAPÍTULO 12. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES 232

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 238

ÍNDICE DAS FIGURAS

Fig. 1- Hábitos cristalinos do berilo 18
Fig. 2- Estrutura cristalina do berilo 19
Fig. 3- Orientação de moléculas de água nos canais do berilo 23
Fig. 4- Mapa fisiográfico da região norte-ocidental da América do Sul 33
Fig. 5- Principais províncias geológicas da Colômbia 35
Fig. 6- Modelo tectônico regional da Colômbia 41
Fig. 7- Esboço geológico da Colômbia 44
Fig. 8- Esboço geológico da parte central da Cordilheira Oriental 45
Fig. 9- Coluna estratigáfica das rochas cretáceas no Cinturão Oriental 46
Fig. 10- Coluna estratigráfica da Formação Calizas del Guávio 51
Fig. 11- Coluna estratigráfica da Formação Lutitas de Macanal 52
Fig. 12- Coluna estratigráfica da Formação Rosablanca 55
Fig. 13- Coluna estratigráfica da Formação Paja 57
Fig. 14- Bacias sedimentares cretáceas na atual Cordilheira Oriental 60
Fig. 15- Localização dos corpos evaporíticos cretáceos 61
Fig. 16- Localização geográfica das principais minas de esmeralda 65
Fig. 17- Diagrama de distribuição de ETR em alguns tipos de rochas ígneas 98
Fig. 18- Diagrama de distribuição de ETR em alguns tipos de rochas metamórficas 99
Fig. 19- Diagrama de distribuição de ETR em alguns tipos de rochas sedimentares 101
Fig. 20- Diagrama de distribuição de ETR em folhelhos negros, siltitos e calcáreos 102
Fig. 21- Diagrama de distribuição de ETR, normalizados segundo condritos, de folhelhos de várias localidades do mundo 104
Fig. 22- Diagrama de distribuição de ETR, normalizados segundo crosta continental, de folhelhos de várias localidades do mundo 105
Fig. 23- Diagrama de distribuição de ETR, normalizados segundo NASC, de folhelhos de várias localidades do mundo 106
Fig. 24- Diagrama de distribuição de ETR, normalizados segundo NASC, de águas e fluidos de varias localidades do mundo 109
Fig. 25- Diagrama de distribuição de ETR, normalizados segundo condritos, de folhelhos de Muzo 113
Fig. 26- Diagrama de distribuição de ETR, normalizados segundo crosta continental, de folhelhos de Muzo 114
Fig. 27- Diagrama de distribuição de ETR, normalizados segundo NASC, de folhelhos de Muzo 115
Fig. 28- Diagrama de distribuição de ETR, normalizados segundo condritos, de calcitas da região Murca-La palma 119
Fig. 29- Diagrama de distribuição de ETR, normalizados segundo crosta continental, de calcitas da região Murca-La palma 120
Fig. 30- Diagrama de distribuição de ETR, normalizados segundo NASC, de calcitas da região Murca-La palma 121
Fig. 31- Diagrama de distribuição de ETR, normalizados segundo condritos, de carbonatos associados com a esmeralda 124

Fig. 32- Diagrama de distribuição de ETR, normalizados segundo crosta continental, de carbonatos associados com a esmeralda 125
Fig. 33- Diagrama de distribuição de ETR, normalizados segundo NASC, de carbonatos associados com a esmeralda 126
Fig. 34- Diagrama logarítmico da relação Yb/Ca vs. Yb/La para calcitas 130
Fig. 35- Diagrama logarítmico da relação Yb/Ca vs. Yb/La para calcitas 131
Fig. 36- Diagramas de distribuição de ETR das parisitas de Muzo 133
Fig. 37- Diagrama da relação isotópica δD vs. $\delta^{18}O$ de esmeraldas colombianas 155
Fig. 38- Diagrama da relação isotópica δD vs. $\delta^{18}O$ de esmeraldas colombianas 155
Fig. 39- Diagrama da relação isotópica δD vs. $\delta^{18}O$ de esmeraldas de várias localidades do mundo 156
Fig. 40- Diagrama da relação isotópica $\delta^{13}C$ vs. $\delta^{18}O$ de calcitas associadas com a esmeralda 158
Fig. 41- Diagrama da relação isotópica δD vs. $\delta^{18}O$ de quartzos associados com a esmeralda 159
Fig. 42- Errócronas da relação $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. Rb^{87}/Sr^{86} de esmeraldas colombianas 189
Fig. 43- Relação entre as razões iniciais de $^{87}Sr/^{86}Sr$ de sedimentos oceânicos e de esmeraldas colombianas 190
Fig. 44- Blocodiagrama de distribuição de fácies na parte central da Cordilheira Oriental 192
Fig. 45- Relação $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. Rb^{87}/Sr^{86} de esmeraldas colombianas 193
Fig. 46- Fases dos sistema químico BASH 223
Fig. 47- Relação de fases do sistema BASH 225
Fig. 48- Diagrama de fases do sistema BASH 226
Fig. 49- Isócoras de pressão de IF em esmeraldas, quartzo e euclásio 227
Fig. 50- Esboço da história geológica das bacias da atual cordilheira 229
Fig. 51- Isotermas e curvas TTI da evolução da bacia da atual cordilheira 231

ÍNDICE DAS PRANCHAS

Prancha 1- Fotografias de algumas esmeraldas colombianas 30
Prancha 2- Microfotografias de seções delgadas de veios mineralizados.....66
Prancha 3- Fotografias das forma de ocorrência de esmeraldas colombianas ..67
Prancha 4- Fotografias de minerais comuns nas regiões esmeraldíferas 68
Prancha 5- Fotografias alguns minerais associados com a esmeralda 69
Prancha 6- Microfotografias e espectros de alguns minerais associados.....73
Prancha 7- Microfotografias e espectros de alguns minerais associados.....76
Prancha 8- Microfotografias e espectros de alguns minerais associados.....81
Prancha 9- Espectros de difração de alguns minerais associados.....84
Prancha 10- Inclusões fluidas em esmeraldas e minerais associados 217

ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela 1- Íons da rede e metais na estrutura do berilo 20
Tabela 2- Classificação de esmeraldas segundo seu conteúdo de moléculas de água 26
Tabela 3- Análises químicas de berilos 27
Tabela 4- Elementos cromóforos de esmeraldas 28
Tabela 5- Concentração de óxidos em esmeraldas colombianas 31
Tabela 6- Localização e abundância de minerais nas minas da Colômbia 70
Tabela 7- Caracterização eletrônica e química de ETR 91
Tabela 8- Abundância de ETR nos condritos, folhelhos e crosta continental 94
Tabela 9- Concentração de ETR em folhelhos de algumas localidades 107
Tabela 10- Concentração de ETR de águas e fluidos de diversas localidades 108
Tabela 11- Concentração de ETR em folhelhos de Muzo 112
Tabela 12- Concentração de ETR em calcitas de Murca-La Palma 118
Tabela 13- Concentração de ETR e Ca^{2+} em carbonatos associados com a esmeralda 123
Tabela 14- Concentração de ETR e Ca^{2+} em parisitas de Muzo 132
Tabela 15- Dados microtermométricos de IF em quartzos de Murca-La Palma 135
Tabela 16- Relação isotópica de O e H de esmeraldas colombianas 154
Tabela 17- Relação isotópica de oxigênio e hidrogênio de esmeraldas de várias localidades do mundo 156
Tabela 18- Relação isotópica de O, H e C de carbonatos e quartzos associados com as esmeraldas colombianas 157
Tabela 19- Análises Rb/Sr em esmeraldas de várias localidades do mundo 167
Tabela 20- Razões de Rb, K, Sr e Ca em rochas ígneas e sedimentares 171
Tabela 21- Razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ nos oceanos e carbonatos biogênicos modernos 174
Tabela 22- Análises de Rb e de Sr em esmeraldas colombianas 185
Tabela 23- Análises da diluição isotópica em esmeraldas colombianas 187
Tabela 24- Composição química de vários tipos de pegmatitos 200
Tabela 25- Composição química de algumas rochas carbonáticas 202
Tabela 26- Distribuição do berilo em sal e algumas rochas sedimentares 205
Tabela 27- Quimismo de folhelhos de várias localidades colombianas 209
Tabela 28- Elementos-traço em algumas esmeraldas colombianas 210
Tabela 29- Composição química de folhelhos de Muzo 211
Tabela 30- Composição química da halita de Zipaquirá e Upín 214
Tabela 31- Minerais do sistema BASH 224

RESUMO

As jazidas de esmeralda da Colômbia estão localizadas na parte central da Cordilheira Oriental, nas regiões do Guávio (Cinturão Oriental) e do Território Vásquez-Yacopí (Cinturão Ocidental). Estas mineralizações encontram-se em rochas sedimentares marinhas de idade cretácea, pertencentes às formações sedimentares Calizas do Gúavio e Lutitas de Macanal, ambas localizadas na região do Guávio, e às Formações Rosa Blanca e Paja situadas no Território Vásquez- Yacopí.

Existem várias dúvidas no que diz respeito à origem destas mineralizações, principalmente no que se refere à idade e à origem dos fluidos mineralizantes, bem como aos mecanismos de transporte do berílio.

Na tentativa de contribuir no esclarecimento da gênese destas mineralizações, foram realizados estudos estratigráficos que permitiram definir as formações onde ocorrem as mineralizações e sua relação com a esmeralda. Também foram efetuados estudos analíticos para documentar as características físicas, químicas, mineralógicas, isotópicas e geocronológicas das esmeraldas e alguns minerais associados.

As técnicas analíticas incluíram petrografia, fluorescência e difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microssonda eletrônica, análises de ativação com nêutrons, plasma induzido, isótopos estáveis e geocronologia de Rb/Sr.

Os estudos mineralógicos indicaram que as associações minerais das ocorrências de esmeralda são semelhantes em quase todas as minas, sendo compostas principalmente de carbonatos, sulfetos, sulfatos, albita e quartzo. Em menor quantidade ocorrem apatita, ankerita, fluorita, parisita, mica, euclásio, gibsita, azurita, malaquita, caolinita, enxofre, epídoto e pirofilita.

Os resultados dos estudos de elementos terras raras (ETR) permitiram definir um padrão de distribuição de ETR para áreas mineralizadas e não mineralizadas com berilo. Os espectros de ETR de carbonatos de veios de áreas não mineralizadas com berilo, portando uma mineralogia semelhante daquelas das áreas esmeraldíferas, mostraram fortes anomalias negativas de cério e positivas de európio. Pela comparação destas características com a distribuição tanto de rochas quanto de fluidos, foi possível demonstrar a influência do ambiente marinho na formação dos fluidos mineralizantes.

Ao comparar os espectros de abundância de ETR de carbonatos em associações com esmeraldas dos dois cinturões, encontrou-se que eles mostram relativamente altas concentrações de ETR, porém com diferenças no caso de minerais do Cinturão Oriental, os quais são menos enriquecidos em ETR. Este fato é explicado pela maior abundância de folhelhos negros ricos em matéria orgânica no Cinturão Ocidental e, conseqüentemente pelo maior acúmulo de ETR.

Os estudos geoquímicos de Rb e de Sr indicaram que a razão inicial das esmeraldas do Cinturão Ocidental ($\cong$0,713) é relativamente baixa, indicando provavelmente algum tipo de interação com o estrôncio marinho, enquanto que a mesma razão no material do outro cinturão (0,746) é alta, denotando uma possível influência de materiais isotopicamente maduros, provavelmente com influência continental do Escudo da Guiana com rochas arcáicas e proterozóicas.

A interpretação geocronológica das errócronas obtidas permitiu determinar uma idade aparente para estas esmeraldas de 67 a 65 Ma, idade compatível com a situação geológica de ambas as áreas esmeraldíferas.

Os resultados dos estudos isotópicos, determinados a partir da água nos canais e nas inclusões fluidas destas esmeraldas e de alguns minerais associados, indicaram um fluido mineralizante rico em ^{18}O (+ 10‰ < $\delta^{18}O$ H_2O < + 18‰) de águas de origem formacional.

O valor calculado de $\delta^{18}O$ e H_2O nos materiais das diferentes minas corresponde a valores para águas que interagiram com formações submetidas a uma alta diagênese, fenômenos diapíricos salinares e tectonismo, como é o caso das formações que contém as esmeraldas colombianas.

Nestas condições, os fluidos mineralizantes são considerados como de origem sedimentar com registro geoquímico marcado pela dissolução de evaporitos e a decomposição da matéria orgânica. Propõe-se para a gênese destas esmeraldas um modelo sedimentar semelhante ao tipo Vale do Mississippi de alta temperatura, onde o berílio teve uma origem local. As esmeraldas colombianas formaram-se num ambiente de folhelhos negros, marinhos, geradas pela redução de uma salmoura rica em sulfatos, quando houve interação de águas formacionais e matéria orgânica que liberaram o berílio e elementos cromôforos para cristalizar a gema.

ABSTRACT

The emerald mines of Colombia are situated in the central part of the Eastern Cordillera, especifically in the Guavio region and Vasquez-Yacopi territory. These mineralizations are found in early cretaceous marine sedimentary rocks belonging to the stratigraphics formations "Calizas del Guávio" and "Lutitas de Macanal", as well as "Rosa Blanca"and "Paja".

To unravel the conditions of formation of these mineralizations, host rocks, gangue minerals and emeralds, have been investigated by petrography, X-ray diffraction, eletron microscopy, ICP analysis, instrumental neutron activation analysis (INAA), stables isotopes, rare elements geochemistry and Rb/Sr method.

REE contents are variable and highest abundances are found in carbonates from the "Murca-La Palma" region, representing areas without emerald formation, as well as from Muzo, Coscuez, Chivor and other mines. Some mineralizations have primary REE patters with positive Eu anomalies wich possibly reflect the alteration of feldspar or high temperature influence. The negative Ce anomalies allows to deduce that the fluid from which these minerals were formed probably equilibrated with ocean waters of the sedimentary country rocks. The REE data suggest a marine sedimentary basin source of the ore fluids.

The rubidium-strontium method has been used to determine the age of these emeralds. Isotope values of the colombian emeralds plotted on a graph of $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs $^{87}Rb/^{86}Sr$ indicate about 67 to 65 million years (Ma) as age of formation.

Oxygen isotope geochemistry of the emeralds and hydrothermal carbonates and quartz indicates a strong enrichment in $\delta^{18}O$ of the waters in equilibrium with the mineralization ($+ 10‰ < \delta^{18}O\ H_2O < + 18‰$), which correspond to hot basinal formation waters. The proposed model of emerald genesis involves a local sedimentary origin for beryllium and a basinal origin for fluids.

AGRADECIMENTOS

Ao concluir esta dissertação de doutoramento, ora apresentada ao Programa de Mineralogia e Petrologia do IGc/USP, aproveito para expresar os meus agradecimentos a diversas pessoas e intituições do Brasil e da Colômbia, cuja colaboração foi decisiva para que este trabalho se tornasse realidade.

Em primeiro lugar agradeço ao Prof. Dr. Rainer Aloys Schultz-Güttler, orientador desta tese, pelo apoio e incentivo proporcionados em todas as fases do trabalho.

Agradeço também ao Prof. Dr. Koji Kawashita, do CPGeo/USP, pela grande ajuda dispensada durante a fase de obtenção dos dados laboratoriais relativos aos estudos geocronológicos.

Colaboraram também em forma decisiva para este trabalho os seguintes pesquisadores a quem transmito os meus agradecimentos: Prof. Dr. Manuel Rubiano da Universidade Nacional da Colômbia que forneceu amostras e colaborou com sugestões importantes no tocante à gênese da esmeralda; a Prof. Dra. Ana Maria Figuereido, da divisão de Radioquímica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), que colaborou pessoalmente na obtenção dos dados de elementos terras raras; a Prof. Dra. Luz Stella Gómez, do Instituto Nacional de Investigações Geológico Mineiras (INGEOMINAS-Colômbia), que auxiliou na interpretação dos dados obtidos via microscopia eletrônica de varredura.

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

Por fim, mas não por último, agradeço de forma especial a Klaus Petersen, aluno do curso de Pós-graduação do IGc/DMP/USP, pelo seu apoio e especialmente pela sua amizade. Agradeço igualmente a todos os alunos e professores do Departamento de Mineralgia e Petrologia, pela ajuda, apoio e colaboração durante a minha estada em São Paulo.

INTRODUÇÃO

As esmeraldas colombianas são reconhecidas no mercado gemológico mundial pela sua beleza. Quando não lapidadas são classificadas, principalmente, segundo suas características físicas: brilho, lustre, cor e transparência ou a capacidade de permitir a entrada da luz, esta última, denominada pelos joalheiros de "vida". No caso das gemas lapidadas são considerados, além de suas características físicas, o peso e o tipo de lapidação.

As gemas de melhor qualidade são aquelas de cor verde-escuro-homogênea, com poucas inclusões fluidas e/ou sólidas. Neste caso o material é denominado "Gota de Azeite", atingindo valores de até U$ 10.000 por quilate (aproximadamente 0,2 gramas). Em geral, a esmeralda apresenta inclusões, defeitos e imperfeições denominadas pelos garimpeiros de "Jardim". As pedras opacas não servem para lapidação e são conhecidas na Colômbia como "Morrallas".

Quanto à localização dos depósitos esmeraldíferos da Colômbia, estes encontram-se nos flancos da Cordilheira Oriental, nos estados de Cundinamarca e Boyacá, nas regiões do Guávio e do Território Vásquez-Yacopí. As jazidas estão distribuídas em dois cinturões distintos, denominados Cinturão Esmeraldífero Oriental e Cinturão Esmeraldífero Oriental, sendo que a principal mina do Cinturão Ocidental é Muzo, e Chivor a do Oriental.

Estes depósitos apresentam como característica principal um ambiente geológico único no mundo, encontrados em rochas sedimentares marinhas de idade cretácea, onde os cristais das mineralizações possuem inclusões fluidas com morfologia e composição química similar, denotando, possivelmente, uma origem a partir de um mesmo fluido mineralizante. A paragênese é semelhante em quase todas as minas, com algumas pequenas diferenças, possivelmente relacionadas às reações locais fluido-rocha.

As esmeraldas colombianas vem sendo estudadas há longa data por pesquisadores de diversos países. Apesar destes esforços, ainda persistem inúmeros problemas pendentes relacionados com a gênese destas mineralizações. Nos estudos de mestrado do autor deste texto foram esclarecidas as dúvidas relacionadas com a composição química do fluido mineralizante, bem como as temperaturas mínimas e pressões máximas de formação da esmeralda de algumas ocorrências.

Dando continuidade a tais estudos, realizamos este trabalho, o qual tem por objetivo contribuir para o conhecimento da origem destas esmeraldas. Procuramos, no decorrer destes estudos, obter dados detalhados sobre a mineralogia e geoquímica dos veios mineralizados, elementos terras raras, isótopos de oxigênio, deutério, rubídio e estrôncio, a partir dos quais tentamos aperfeiçoar os modelos existentes sobre a gênese destas mineralizações.

2. AMOSTRAGEM E MÉTODOS ANALÍTICOS

No decorrer deste trabalho, foram realizados trabalhos de campo que permitiram localizar e definir estratigraficamente as formações sedimentares onde ocorrem as mineralizações e sua relação com a gema. Também foram efetuados vários estudos analíticos para documentar algumas características físicas, químicas, mineralógicas, isotópicas e geocronológicas das esmeraldas e alguns minerais associados, bem como as características das rochas encaixantes.

As técnicas analíticas incluíram petrografia, fluorescência de raios X, difratometria de raios X, espectrometria na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, microssonda eletrônica, ativação com nêutrons, plasma induzido, isótopos estáveis e estudos geocronológicos de Rb/Sr.

2.1 Amostragem

A amostragem foi realizada com o intuito de coletar rochas encaixantes, veios mineralizados e minerais das minas de Muzo, Coscuez, Chivor, Yacopí, Gachalá, Quípama, Somondoco, Pauna, Peñas Blancas, Ubalá e, também, materiais que ocorrem fora das áreas mineralizadas (Útica-La Palma), para fins de estudos mineralógicos e petrológicos. Todos os cristais de esmeralda foram cedidas pelos garimpeiros e pela firma Gemtec (Bogotá).

2.2 Métodos analíticos

Para a obtenção dos dados necessários ao desenvolvimento deste estudo, foram utilizados os serviços e equipamentos de vários laboratórios em diversas instituições de pesquisa. Assim sendo, utilizaram-se os laboratórios de Microscopia Óptica, Difratometria de Raios X, e Geocronologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo; os laboratórios de Microssonda Eletrônica, Microscopia Eletrônica de Varredura, e Plasma Induzido (ICP) do Instituto de Geociências da Universidade Nacional da Colômbia; os laboratórios de Química Inorgânica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, a Divisão de Radioquímica do Instituto de

Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo, o laboratório químico "A Amizade", de Moscou e, finalmente, o Scottish Universities Research & Reactor Centre – SURRC, da Escócia.

2.2.1 Métodos ópticos

Diversos métodos ópticos foram utilizados durante a realização deste estudo. Os cristais obtidos, incluindo-se aqui tanto a esmeralda como os minerais associados, foram examinados, fotografados e selecionados para análise, no laboratório de óptica do Departamento de Mineralogia e Petrologia do IGc/USP.

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

A determinação dos índices de refração - das esmeraldas e de alguns minerais associados - foi executada através do método de imersão em líquidos da Merck, empregando-se a técnica, da linha de Becke, em microscópio petrográfico sob luz polarizada.

2.2.2 Difratometria de raios X

A técnica permite a identificação rotineira de minerais e demais substâncias cristalinas. A difração resultante dos planos cristalográficos de um cristal, é uma propriedade física que serve não só para sua identificação, como também para o estudo da estrutura do mesmo. Esta técnica analítica foi usada com o propósito de identificar os minerais associados e as vezes inclusões na esmeralda.

Neste último caso, após cuidadosa limpeza dos cristais, alguns deles foram fragmentados num morteiro Abich, para conseguir a desagregação da amostra e liberação das inclusões cristalinas. Uma vez executada essa operação, as amostras foram reduzidas a pó, aproximadamente 120 mesh, num almofariz. Dessa forma os minerais foram identificados através do difractômetro de raios X, marca Carl Zeiss, modelo URD6, pertencente ao Departamento de Mineralogia e Petrologia do IGc/USP.

A identificação de alguns minerais foi realizada através do difractômetro de raios X, marca Siemens, equipado com um ânodo de cobre (λ_{α} = 1,5438Å) e filtro de níquel, modelo D5000. Este aparelho contém uma fonte de raios X e um espelho parabólico, o que permite analisar o material quando colocado diretamente no difractômetro, sem preparação anterior.

É importante mencionar que esse aparelho torna-se uma ferramenta importante na identificação de minerais, pois é uma técnica não-destrutiva na identificação de materiais, com superfícies irregulares, e pequenos. Os princípios dessa técnica e aplicação do espelho parabólico são discutidos amplamente por Schuster & Göbel (1996).

2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

Esta metodologia analítica é de considerável importância em estudos mineralógicos, considerando-se que ela permite a obtenção de diversas informações da amostra em estudo, tais como textura, topografia, composição química e número atômico médio das fases presentes.

A técnica permite obter imagens da superfície do material analisado, sob diferentes aumentos, e seu registro simultâneo em equipamentos fotográficos acoplados. Esta técnica foi usada com o objetivo de determinar os minerais associados e inclusos na esmeralda.

Os estudos microanalíticos e as microfotografias desses materiais foram obtidos em um microscópio eletrônico de varredura marca Philips, modelo SEM 505, ligado a um equipamento de microanálises de energia dispersiva de raios X, modelo EDX-DX4; um computador que possui o programa Windowscon, que apresenta resultados na forma de espectros e análises químicas pontuais ou areais do detalhe - da imagem magnificada pelo MEV-; e um software EDX-ZAF que permite obter dados quantitativos e qualitativos. Esse microscópio encontra-se instalado nas dependências do Instituto de Geociências da Universidade Nacional da Colômbia.

Para análise no microscópio, as amostras foram selecionadas através da lupa binocular, serradas na forma de lâminas paralelas e logo metalizadas: silicatos e carbonatos, com ouro; e sulfetos, com grafite. Logo após esse tratamento a amostra

foi levada na câmera de vácuo e analisada, pelo feixe de elétrons, sob uma resolução de 142 KeV. As imagens geradas foram fixadas em fotografias ou em espectros para determinações dos elementos químicos, de maneira semi-quantitativa.

2.2.4 Microssonda eletrônica

Nesta técnica analítica, as análises são efetuadas pela identificação das linhas do espectro de raios-X, característico do elemento químico emitente, excitado pelo feixe de elétrons. Se a quantidade de radiação emanada pela amostra for comparada com aquela de um padrão, tem-se então um estudo quantitativo (Gomes, 1984).

Entre as inúmeras vantagens desta técnica, destacam-se a rapidez, a visualização da amostra concomitante à análise, pequeno tamanho do ponto analisado e a não-destruição da amostra. Os estudos na microssonda eletrônica foram realizados com o objetivo de determinar as concentrações, em porcentagem em peso, dos elementos maiores e menores, presentes em algumas esmeraldas e de sais contidos em inclusões fluidas.

Os trabalhos efetuados foram realizados em um equipamento marca Jeol, modelo JXA-8600, com potencial de aceleração de 15Kv, corrente do feixe de 20,1mA e diâmetro do feixe entre 1 e 5 micras, pertencente ao Instituto de Geociências da Universidade Nacional da Colômbia.

As amostras analisadas foram selecionadas previamente por meio de uma lupa binocular e um microscópio petrográfico, onde foram mapeados os futuros pontos de analise e inclusões fluidas aflorantes em seções bipolidas. Em outros casos, foram analisadas também regiões de zoneamento de cor, faixas de alteração e planos preenchidos por material policristalino.

2.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho

O emprego da espectroscopia na região do infravermelho, no estudo dos minerais, adquiriu caráter sistemático nos últimos tempos, fornecendo dados sobre a composição química e a estrutura interna destes materiais. O espectro característico

da freqüência de vibração tanto de unidades estruturais, como de materiais inclusos nos cristais em estudo é registrada.

Durante o registro do espectro, a freqüência varia continuamente e a energia transmitida é automaticamente analisada, obtendo-se assim um gráfico que representa a intensidade da energia transmitida ou absorvida.

A espectroscopia na região do infravermelho foi usada para estudos mineralógicos pela primeira vez na década dos 50 (Yan *et al.*, 1995). Com o desenvolvimento dos espectrômetros com "transformada de Fourier", o estudo das gemas tornou-se mais rápido e fácil. Assim, esta metodologia vem sendo usada rotineiramente pelos espectroscopistas com o intuito de identificar e caracterizar materiais sintéticos, naturais e suas inclusões sólidas e líquidas.

Este método não destrutivo é aplicado para a caracterização de gemas artificiais, bem como naturais, sendo estas últimas preparadas na forma de lâminas bipolidas, analisadas em bruto ou montadas em jóias. Mais detalhes sobre esta técnica são amplamente discutidos por Fritsch & Stockon (1987), Martin *et al.* (1989), Fritsch & Rossman (1990), Schmetzer & Kiefert (1990), Marcos-Pascual & Moreiras (1995), entre outros.

O uso desta técnica, no caso das esmeraldas da Colômbia, teve como objetivo detectar a presença de moléculas de água e outros compostos voláteis, presentes nos canais estruturais.

As esmeraldas foram serradas na forma de lâminas bipolidas, paralelas e perpendiculares ao eixo cristalográfico **c**, em seguida estudadas no espectrofotômetro com transformada de fourier, da MIDAC, modelo PRS-INT, série 192, que utiliza um software da MIDAC GRAMS/386, na região entre 4000 a 400 cm^{-1}, instalado nas dependências do IQ/USP; obtendo assim os espectros vibracionais por transmissão direta através da amostra.

Com a adaptação de um acessório para refletância especular da Perkin Elmer, que consiste de um conjunto composto por cinco espelhos, foi possível também obter o referido espectro para algumas amostras pequenas. A combinação do acessório funciona com duplo propósito, como um condensador de feixes ou refletância especular.

O acessório de refletância especular é adequado por auxiliar na performance das medidas de superfícies epitaxiais, filmes, superfícies opacas e grossas e na medida de absorção de camadas transparentes ou superfícies refletivas. O condensador de feixes facilita a análise de pequenas amostras, com áreas de até 2mm de circunferência.

Este procedimento que substitui as pastilhas confeccionadas com KBr, além de preservar as amostras, permite escolher a posição mais adequada do cristal ou lâmina bipolida em relação ao feixe.

2.2.6 Ativação com nêutrons (INAA)

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

Detalhes sobre a técnica e a sua relação com as TR são amplamente discutidos por Henderson & Pankhurst, 1984; Williams & Wall, 1991; Jones *et al.*, 1996; entre outros. Os ETR presentes em algumas amostras de carbonato de algumas minas e regiões próximas foram tambem estudados via Espectrometria de Plasma (ICP), a fim de checar as determinações realizadas via ativação com nêutrons.

Esta técnica analítica teve como objetivo determinar e quantificar alguns elementos de terras raras (ETR), presentes em carbonatos e outros minerais associados com a esmeralda e veios mineralizados. Foram analisadas onze amostras, sendo três calcitas da mina de Muzo, uma fluorita de Chivor, uma calcita das minas de Gachalá, La Palma, Yacopí, Somondoco, Guávio, Pauna e Coscuez, respectivamente.

Os materiais selecionados foram cristais, limpos, com o menor número de inclusões cristalinas. Logo após a seleção, foram lavados com água destilada e secados com jato de ar. Em seguida se procedeu à fragmentação num morteiro Abich, para logo serem moídos durante 20 minutos até atingir uma granulometria aproximada

de 140 mesh, num moinho de ágata, pertencente ao Departamento de Mineralogia e Petrologia do IGc/USP.

Este material foi levado ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), na Divisão de Radioquímica, dirigida pela Dra. Figueiredo. Para determinar os elementos terras raras (este método somente consegue detectar La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu), irradiou-se a amostra no reator IEA-R1, seguido de espectrometria gama de alta resolução, com detector de Ge hiperpuro.

Em envelopes de polietileno de cerca de $1cm^2$, previamente limpos com solução de ácido nítrico diluído, foram pesadas 100 mg de amostra para irradiação. Em seguida, os envelopes foram selados a quente (com ferro de solda). Alíquotas de 50 μl das soluções de TR foram pipetadas sobre pedaços de cerca de 1 cm^2 de papel de filtro Whatman, número 40, sob lâmpadas de raios infravermelhos. Os papéis de filtro assim preparados foram dobrados e colocados em envelopes de polietileno semelhantes aos utilizados para amostras de referência, e selados a quente para logo serem enviados ao reator.

As amostras e padrões foram inseridos em recipientes de alumínio ("coelhos"), especialmente desenvolvidos para uso no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, e logo irradiados por oito horas num fluxo de nêutrons térmicos de 10^{12} n cm^{-2} S^{-1}. Após cerca de cinco dias, as amostras e padrões foram retirados dos coelhos de alumínio, transferidos para recipientes de aço inox e levados ao sistema de espectrometria gama. Quinze dias após a irradiação, foram realizadas novas medidas com tempos de contagem de 2,5 horas.

O espectrômetro de raios gama usado é constituído por um detector de Ge hiperpuro, marca Ortec, com eficiência de 20% e resolução de 1,9 KeV, para o pico de 1332 KeV do ^{60}Co. Este aparelho encontra-se ligado a um bastidor com 12 módulos conectores, modelo 4001C/4002D, marca Ortec, um amplificador espectroscópico, marca Ortec, modelo NS672, um software maestro e um computador. Nas condições de análise, obtêm-se desvios-padrão da ordem de 5% de erros relativos (em relação aos materiais de referência), para concentrações inferiores a 10% em peso.

2.2.7 Espectrometria de Plasma induzido (ICP)

A espectrometria ICP constitui um dos avanços mais significativos da espetroquímica de emissão. Seu princípio se baseia na produção de excitação espectral de íons, por meio de um plasma de argônio que é sustentado por um campo magnético - gerado por uma bobina de rádio-freqüência. A amostra nebulizada é injetada no centro deste plasma - que pode atingir temperaturas de até 10.000ºK (Fassel, 1978). Assim, a amostra será desintegrada em íons com carga elétrica, onde os orbitais mais externos dos elementos químicos serão levados a um estado de excitação com emissão conseqüente de radiações de longitudes de onda definidas.

O espectro emitido por este tipo de fonte é constituído principalmente de linhas de excitação de átomos ionizados, resultando daí limites de detecção quase sempre mais baixos que na absorção atômica. Os detalhes da técnica e seu uso, em estudos analíticos, são amplamente discutidos por Thompson & Walsh (1989), Jarvin *et al.* (1992) e Date & Gray (1993).

Esta técnica foi usada para determinar a concentração dos elementos terras raras (ETR), em carbonatos e fluorocarbonatos encontrados dentro e fora das áreas mineralizadas. Foram escolhidas sete parisitas da mina de Muzo, e quinze calcitas de áreas não mineralizadas da região Murca-La Palma, próxima da região mineira de Muzo, Coscuez e Yacopí.

De maneira geral, os ETR podem ser analisados com bons resultados através da espectrometria ICP, ainda que certos ETR leves, os mais abundantes, sejam menos susceptíveis de serem detetados de que os ETR pesados, menos abundantes. A boa susceptibilidade apresentada pela maioria deles permite que sejam analisados quantitativamente.

Igualmente, foram selecionadas para estudos de ETR, via espectrometria de plasma induzido (ICP), vinte amostras dos folhelhos negros que constituem a rocha encaixante que contém as mineralizações estudadas. No entanto houve problemas na dissolução deste material, possivelmente pelo alto conteúdo em sílica, não sendo possível a solubilização total e consequentemente a determinação total da concentração desses elementos. Dadas estas circunstâncias, foram utilizados os

dados de Beus & Mineev (1972) para à apresentação da composição química dos folhelhos de Muzo.

Os estudos microanalíticos das parisitas foram realizados num equipamento, marca OPRICA, modelo 3000, da Perkin Elmer, ligado a um equipamento de microanálises. Este aparelho encontra-se instalado nas dependências do Instituto de Geociências da Universidade Nacional da Colômbia, dirigido pelo Dr. Cedeño. As análises das calcitas da região Murca-La Palma foram executadas no Laboratório da "Amizade" de Moscou, dirigido pelo Dr. Anatoly Ryzhkov.

Primeiramente as amostras foram pulverizadas até atingir uma granulação de aproximadamente 100 mesh. Para a dissolução da amostra foi efetuado um ataque ácido (HCl) em cápsulas de teflon. Para evitar a permanência de materiais cristalinos não solubilizados, considerou-se importante centrifugar a solução, decantando o líquido claro, e transferindo o resíduo para um cadinho de platina.

Em seguida foi secado o resíduo e fundido (em crisol de platina, a 1000°C, durante trinta minutos) com pequenas quantidades de metaborato e tetraborato de lítio (1:2) . Esta preocupação com a quantidade de metaborato foi necessária para evitar excesso de sais que venham a saturar a resina. A relação amostra/fundente foi de 1:5.

O fundido formado foi solubilizado com HCl (5%) e o líquido, adicionado à solução clara. Depois de uma nova secagem desta solução, esta foi retomada com 20ml de HCl 2N. Foram transferidos 20ml de solução para a coluna cromatográfica e logo levados no plasma. As amostras foram colocadas no plasma baixo, às seguintes condições: 1300 watts de potência de RF; 1,5 Lt/min para o fluxo de gás do plasma e 0,8 para o nebulizador; velocidade do fluxo da amostra de1 ml/min e tempo de integração de 30 segundos. As curvas de calibração foram preparadas em padrões da "Merck" para os diferentes elementos.

Os diagramas composiçonais dos ETR (ppm) foram normalizados segundo abundância nos condritos (Taylor & McLennan, 1985), NASC, North American Shales Composite (McLennan, 1989) e Crosta Continental (Taylor & McLennan, 1985 In Henderson, 1996), usando-se os programas de computador NEWPET e MINPET.

2.2.8 Isótopos Estáveis

Os estudos de isótopos estáveis representam hoje uma ferramenta importante no entendimento dos processos petro-metalogenéticos da interação fluido-rocha. Neste trabalho foram efetuados estudos sobre a geoquímica de isótopos estáveis, $\delta^{18}O$ e δD, de várias esmeraldas e de alguns quartzos associados. Estes estudos objetivaram contribuir com a caracterização regional e genética das mineralizações de esmeralda da Colômbia, assim como elucidar os processos mineralizantes e a origem do fluido.

Foram estudadas as relações isotópicas de duas esmeraldas de Yacopí e de Coscuez, em como quatro quartzos associados às esmeralda de Muzo, Coscuez, Utica e Peñas Blancas. As análises foram realizadas por E. Fallick, no Scottish Universities Research & Reactor Centre-SURRC (Eastkilbridge-Glasgow, Escócia), através de métodos rotinarios de espectrometria de massa.

O procedimento geral para a espectrometria de massas quadripolar tem sido descrito detalhadamente por Zimmermann *et al.* (1995). Os fluidos das esmeraldas foram extraídos por aquecimento de 20 a 30 mg da amostra, no vácuo, e analisados através de um espectrômetro de massas quadripolar, modelo QMG 420., como é descrito a continuação:

As amostras foram levadas a um forno de sílica e aquecidas durante 12 horas, a 100°C, com o objetivo de eliminar parcialmente gases absorvidos. Enseguida as amostras foram submetidas a um tratamento térmico diferenciado para a liberação da água contida em inclusões fluidas e canas estruturais. A água liberada foi criogenicamente purificada e transformada em hidrogênio, por redução, a 800°C com urânio.

O rendimento foi determinado por magnetômetro. O tempo de extração a cada temperatura foi de um mínimo de 45 minutos. O objetivo deste estudo foi determinar a temperatura de liberação da água, bem como a relacionada com a decrepitação das inclusões fluidas e a abertura dos canais, assim como a comparação destes dados com os obtidos via espectrometria quadripolar.

As etapas de aquecimento selecionadas foram 450, 500, 600, 700, 800 e 1200°C. Fases posteriores permitiram calcular a quantidade de água liberada nas

fases de 450, 800 e 1200°C, e comparar suas respectivas relações de hidrogênio isotópico. Finalmente, a combinação de duas técnicas diferentes e a comparação com dados obtidos por microtermometria de inclusões fluidas possibilitaram determinar a temperatura na qual a água é liberada - perto dos 600°C. Desta maneira os cristais foram aquecidos acima de tal temperatura, para a liberação dos fluidos contidos nas inclusões fluidas - antes da extração da água nos canais do berilo.

A extração do oxigênio estrutural do berilo e do quartzo para as análises isotópicas foi realizada mediante técnicas "standart", com BrF_5 como reativo, para a dissolução da amostra. Todas as análises foram duplicadas. As relações isotópicas foram determinadas num espectrômetro de massas, modelo VG 602D. As relações $\delta D/H$ e $\delta^{18}O/^{16}O$ são reportadas, relativas ao padrão adotado internacionalmente "standard mean ocean water" (SMOW), sendo que δ é a diferença relativa, em relação isotópica, entre a amostra e um padrão. A precisão analítica 1σ é de $\pm 0.2\%$ em $\delta^{18}O$ e de $\pm 2,0$ para δD, no quartzo.

2.2.9 Fluorescência de raios X

Nesta metodologia se usa um feixe de raios X, de longitude de onda (λ) emanado de um tubo com anodo de molibdênio, operado em condições de alta voltagem. Os elementos químicos da amostra bombardeada emitem raios X característicos com seus comprimentos de ondas específicos. Estas emissões são colimadas e transformadas num feixe de raios paralelos que incidem na superfície de um cristal analisador. Estes raios logo são difratados por este cristal em função de seus cumprimentos de onda. Com o auxílio de um goniômetro, tanto o cristal como o detector se movimentam, varrendo diferentes ângulos. Desta maneira se identifica os elementos, e se determina a sua concentração, medindo-se as intensidades das linhas emitidas e compararando-as com padrões adequados.

Neste estudo, esta técnica foi usada com o objetivo de selecionar os minerais adequados para análises por diluição isotópica. Neste método analítico, quantitativo, se determinaram os teores de Rb e de Sr com maior exatidão. Igualmente selecionaram-se amostras com a maior dispersão nas relações Rb/Sr, para posterior construção das isócronas.

Estes dados foram obtidos a partir de 15 cristais de esmeralda e um de euclásio associado à esmeralda de Gachalá. Foram selecionados quatro cristais de esmeralda das minas de Muzo, Coscuez e Yacopí, dois de Somondoco e um de Chivor, respectivamente. Tais minerais, com pesos entre 0,5 e 3 gramas, foram selecionados com à ajuda de lupa binocular.

Logo após a seleção foram limpados com uma escova fina e lavados com água destilada. Em seguida o material foi triturado, durante cinco minutos, num moinho de bolas de titânio, marca Smith, modelo SPEX 8000, mixer/mill, instalado nas dependências do Departamento de Geologia Geral do IGc/USP, até atingir uma granulação de aproximadamente 60 B.S. mesh. Logo após, o material foi observado, novamente, com lupa binocular e, mediante uso de pinça, separadas a maioria das inclusões cristalinas, agora liberadas. Dentre estas, as que apresentaram magnetismo, como é o caso da pirita, foram isoladas através do separador magnético, marca Franz, modelo LB-1, instalado nas dependências deste departamento.

O material, livre de minerais indesejados, foi novamente triturado, no moinho de bolas de titânio, durante quinze minutos, até atingir aproximadamente 150 B.S. mesh. Foi em seguida analisado para Rb e Sr mediante espectrometria de fluorescência de raios X.

O equipamento usado, instalado nas dependências deste mesmo departamento, foi um gerador marca Philips de 2Kw, ligado a um tubo de molibdênio de 50 Kv e 32 mA de corrente, um analisador de cristal LIF (2d = 4,028Å), um colimador, um contador de cintilação e um discriminador de pulsos.

2.2.10 Análises por diluição isotópica

A fim de se estudar e comparar as relações isotópicas de Rb e de Sr das esmeraldas colombianas, estes elementos químicos foram determinados com à ajuda da diluição isotópica "Spike combinado", com padrões de ^{86}Sr. Este método geocronológico teve como objetivo determinar as relações isotópicas a partir das esmeraldas selecionadas via fluorescência de raios X. A descrição da técnica geral da determinação isotópica-Spike combinado pode ser encontrada em Sales (1997), e os

pormenores analíticos, bem como a precisão das medidas, são descritos detalhadamente por Kawashita (1972 e 1986).

A diluição isotópica é uma técnica analítica onde se determina a composição isotópica de determinado elemento, misturando quantidade iguais do material a analisar, e de um traçador ou "spike", de composição isotópica diferente daquela do elemento a medir. Desta maneira é possível determinar, com alta precissão, a composição isotópica da amostra.

As análises foram realizadas no espectrômetro de massa pertencente ao Centro de Pesquisas Geocronológicas, instalado nas dependências do Departamento de Geologia Geral do IGc/USP.

Todas as análises de estrôncio foram normalizadas admitindo-se a relação Sr^{86}/Sr^{88} = 0,1194. Durante a presente investigação, o padrão de Sr normal ($SrCO_3$), Sr^{87}/Sr^{86} = 0,7201, usualmente empregado nas comparações interlaboratoriais, serviu para a verificação de possíveis desvios sistemáticos nas determinações isotópicas de Sr, dentro dos sistemas eletrônicos de verificação e registro. Determinações regulares realizadas durante os últimos meses, no laboratório de Pesquisas Geocronológicas da USP, mostraram valores de Sr^{87}/Sr^{86} do padrão NBS.987 (National Bureal Standard = 0.71024), variando entre 0,71022 e 0,71028, indicando uma precisão de medidas laboratoriais de ± 0,01%.

Experiências de lixiviação ácida foram feitas em algumas amostras escolhidas. O tratamento consistiu na agitação em ácido clorídrico 0,3N, durante cerca de 15 minutos, centrifugação e recuperação do líquido sobrenadante. Os resíduos foram em seguida lavados duas vezes com água bidestilada, e os líquidos sobrenadantes foram acrescentados ao resultante da primeira lixiviação ácida.

Os dados isotópicos de Rb e de Sr obtidos, foram lançados em diagramas Sr^{87}/Sr^{86} versus Rb^{87}/Sr^{86} a fim de analisar relações entre eles. Este tipo de diagrama, quando os dados apresentam relações lineares entre as relações isotópicas, permite a partir da inclinação da reta, determinar a idade geológica de um grupo de amostras. O diagrama, neste caso é chamado de isócrona, quando se tem colinearidade perfeita, caso contrario pode ser definido como errócrona com possível conotação geológica.

As isócronas e/ou errócronas foram tratadas por regressão, partindo dos pontos determinados analiticamente, usando os modelos isocrônicos propostos por

Williamson (1968 *In* Kawashita, 1972), e Monte Carlo (1980 *In* Amaral 1990). A maioria dos erros apontados na idade e na razão inicial de cada isócrona é atribuível às variações experimentais, bem como ao tipo de material, fato discutido no capítulo de geocronologia.

3. ASPECTOS MINERALÓGICOS E CRISTALOQUÍMICOS DA ESMERALDA

A esmeralda é a variedade gemológica mais importante do mineral berilo. Ocorre, na maioria dos casos, em depósitos situados no contato entre mica xistos oriundos de rochas ultramáficas e pegmatitos. Atualmente as jazidas econonicamente mais importantes ocorrem na Colômbia e no Brasil. Outras variedades coradas do berilo são a água marinha (azul-escura ou verde-azulada), o heliodoro (amarelo-escuro ou amarelo-castanho), a morganita (rosado-clara ou rosado-púrpura), a bixbita (vermelho-salmão) e a goshenita (incolor).

3.1 Aspectos mineralógicos

A esmeralda, variedade verde – "grama" do mineral berilo, cuja fórmula química é $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ - grupo espacial D^2_{6h} , segundo a notação de Schoenflies, e P6/mcc, segundo a de Hermann-Mauguin (Bragg & West, 1926; Gibbs *et al.*, 1968), cristaliza no sistema hexagonal, onde são possíveis as formas prismáticas hexagonal e dihexagonal, as bipirâmides hexagonais e dihexagonais e o pinacóide basal (Figura 1).

Os cristais de esmeralda da Colômbia exibem morfologias simples, onde estão presentes um prisma hexagonal e o pinacóide basal. Raramente aparecem outras formas cristalográficas adicionais e, quando isto acontece, apresentam-se incompletas e/ou na forma de faces vicinais, fato discutido por Sinkankas (1981).

A estrutura cristalina do berilo é constituída por anéis de tetraedros SiO_4 que, no âmbito da classe dos silicatos, caracterizam a subclasse dos ciclossilicatos. Estes anéis com composição $(SiO_3)_6$ são ligados aos anéis adjacentes, formados pelo Be em coordenação tetraédrica e pelo Al em coordenação octaédrica (Figura 2). Tais ligações proporcionam à estrutura do berilo uma alta coesão, da qual resulta a alta dureza deste mineral.

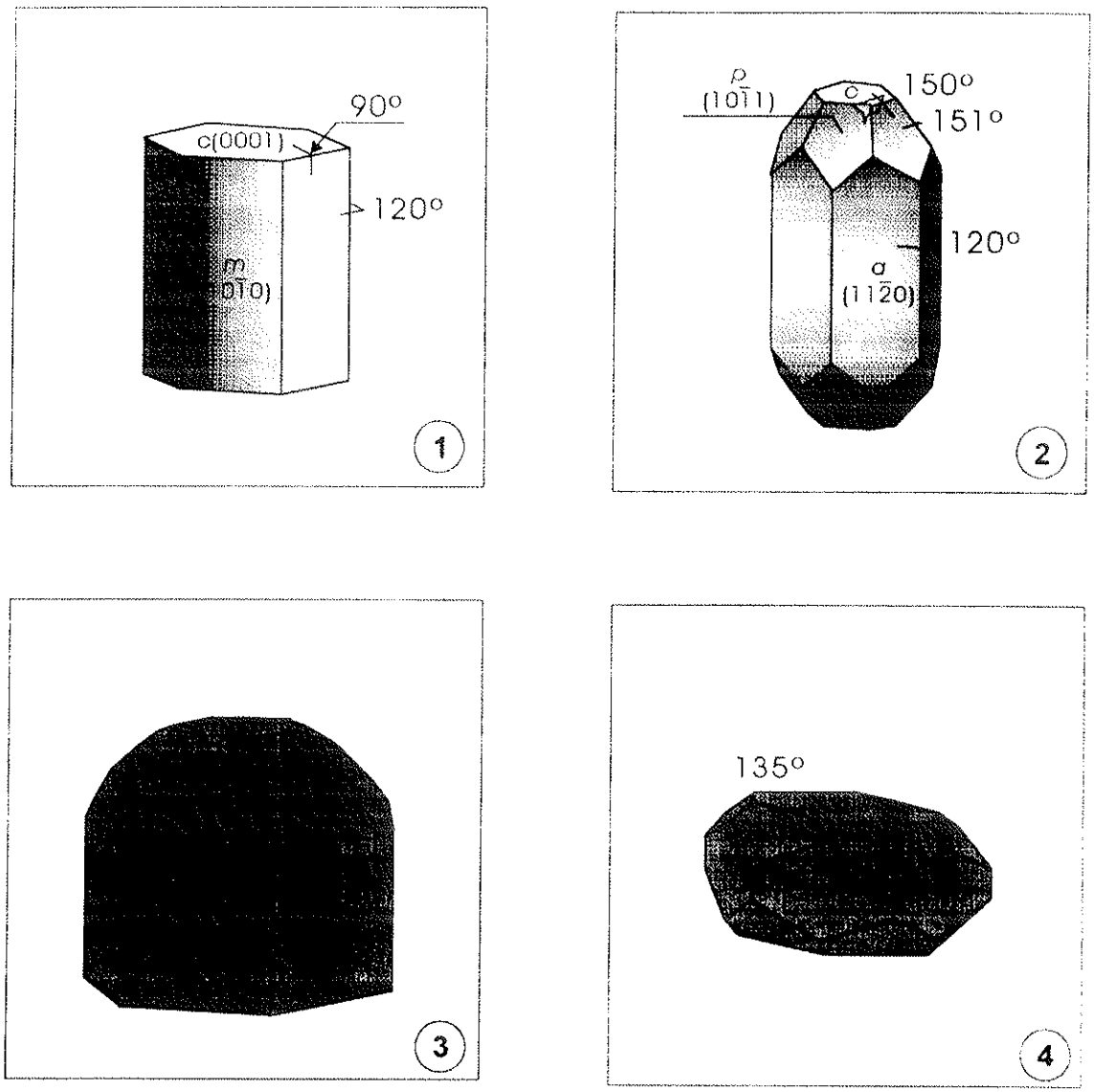


Figura 1 - Formas cristalinas das principais variedades gemológicas do berilo. O cristal No. 1 mostra o hábito comum da esmeralda, sendo constituído por um prisma hexagonal (m) e um pinacóide basal (c). O cristal No. 2 representa a forma da variedade de heliodoro onde aparece o prisma hexagonal (a), 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 (v). Finalmente, o cristal No. 4 representa uma morganita constituída pelo prisma hexagonal (m), pinacóide (c) e bipirâmide hexagonal (s). Extraído de Sinkankas (1981).

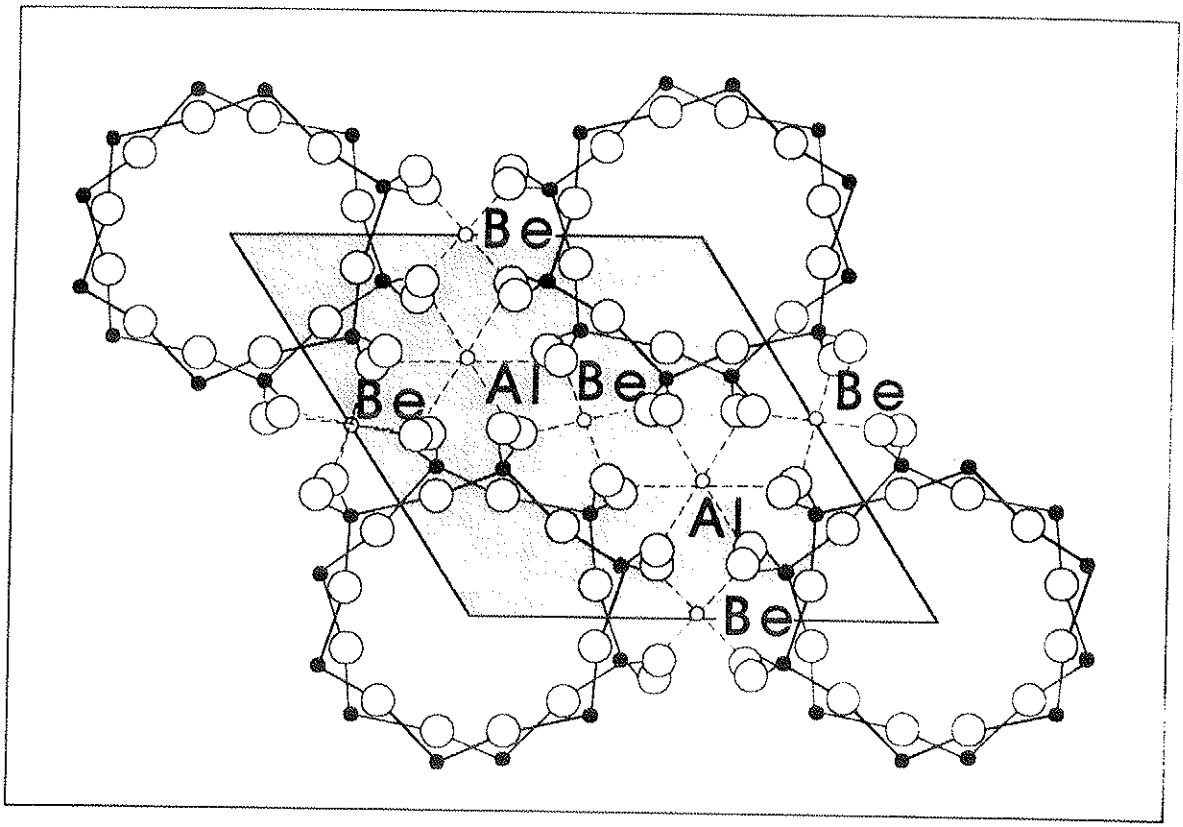


Figura 2 - Estrutura cristalina do berilo projetada na face do pinacóide basal, caracterizada pela presença de anéis hexagonais compostos por tetraedros SiO_4, formando canais vazios na direção do eixo cristalográfico **c**. Modificada de Gibbs, 19681.

As principais propriedades físicas da esmeralda são a clivagem imperfeita, paralela ao pinacóide basal; a fratura conchoidal; a dureza relativa, que varia entre 7,5-8 na escala de Mohs; o peso específico, cujo valor oscila entre 2,67 e 2,90; e os índices de refração (no berilo puro, porém dependendo da composição e da presença de volateis nos canais) $n\varepsilon$=1,571 e $n\omega$=1,577. Estas e outras propriedades variam ligeiramente de jazida para jazida, denotando diferenças nos processos genéticos e/ou geoquímicos dos diferentes locais.

Ordóñez (1993) verificou que índices de refração e parâmetros de cela unitária de esmeraldas colombianas possuíam valores semelhantes aos das esmeraldas de outras localidades usadas na comparação, tais como por exemplo, os depósitos de Áustria, Brasil, Índia, Paquistão e Rússia. Igualmente mostrou que os índices de refração são relativamente menores que os valores referentes às esmeraldas das

localidades já mencionadas, variações que podem estar relacionadas à composição química especial destes cristais da Colômbia.

Dentre algumas propriedades ópticas do berilo encontram-se o brilho vítreo; caráter óptico uniaxial negativo; índices de refração n_ω=1,583 e n_ε=1,577±0,017; birrefringência entre 0,005 e 0,009; baixa dispersão (aproximadamente 0,014) e pleocrosismo (Hurlbut & Kammerling, 1991).

3.2 Aspectos cristaloquímicos

A cristaloquímica do berilo é complexa, de acordo com o grande número de possíveis substituições na sua estrutura (Tabela 1), e do preenchimento dos canais estruturais por voláteis e elementos do grupo dos álcalis e alcali-terrosos.

Íons da rede	Metais Alcalinos	Metais de Transição
Be^{2+} = 0,35	Li^{+} = 0,68	Mn^{2+} = 0,8
Al^{3+} = 0,51	Na^{+} = 0,94	Fe^{2+} = 0,74
Si^{4+} = 0,42	K^{+} = 1,33	Fe^{3+} = 0,64
	Rb^{+} = 1,48	Cr^{3+} = 0,63
	Cs^{+} = 1,67	V^{5+} = 0,59
		V^{4+} = 0,63
		V^{3+} = 0,74
		V^{2+} = 0,95

Tabela 1 - Íons da rede cristalina, metais alcalinos e de transição, em Å, na estrutura do berilo. Extraída de Shannon & Prewitt (1970).

O berilo contém pequenas quantidades de água nos canais estruturais. A partir deste fato Jacob (1938 *In* Sinkankas, 1981) sugeriu a fórmula química $6SiO_2.1Al_2O_2.3BeO.1/2H_2O$. Ginzburg (1955) demostrou através de estudos experimentais, que a perda da água a altas temperaturas (800-900°C) não afeta a estrutura cristalográfica do mineral, sugeriendo a fórmula estrutural:

$R^{+1}{}_nBe_{3-1/2}Al_2\,[Si_6O_{18}].\,pH_2O)$; onde: R = H; n = 0; p = 0,2-0,8.

Segundo Bakakin *et al.* (1967 *In* Almeida *et al.*, 1973), as substituições no berilo podem ser representadas através da fórmula geral: $O_2T'_3T''_6X_{18}(R_n)$, onde O representa os cátions octaédricos, T' eT'' os dois diferentes conjuntos das posições de cátions tetraédricos, X os ânions O e OH e, R os cátions grandes de baixa carga, moléculas de água e gases inertes, situados nas cavidades da estrutura. Estes elementos compensam as cargas faltantes na estrutura do berilo. A presença conhecida como de "tensão"no berilo, devido à forte deformação no tetraédro T', pode ser reduzida pelas substituições tais como $Be^{++}+\square \rightarrow Li+(R^{+}+H_2O)$.

Estudos realizados por Aurisicchio *et al.* (1988), ao estudarem os diversos tipos de estruturas no berilo, concluiram que este mineral pode ser considerado como um sistema ternário com os seguintes miembros finais:

1) $Al_2Be_3Si_6O_{18}.zH_2O$ (berilo normal).
2) $R_fAlMe^{2+}Be_3Si_6O_{18}.zH_2O$ (berilo octaédrico).
3) $R_fAl_2Be_2LiSi_6O_{18}.zH_2O$ (berilo tetraédrico).

Onde R_f representa o Cs, o Rb, o K e o Na. Sendo que $(R_f)_{x+y}Al_{2-x}Me_x^{2}+Be_{3y}LiSi_6O_{18}.zH_2O$, onde x+y teoricamente é igual a 0 ou 1 e, 2 ou 0 e 2x-y.

Hawthorne & Cerny (1976) e Marcos-Pascual & Moreiras (1997) determinaram as seguintes substituições na estrutura do berilo :

1. Tetraédrica de Si^{4+} por P^{5+}, B^{3+} e Al^{3+}.
2. Octaédrica de Al^{3+} por Fe^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Sc^{3+} e Ti^{3+}.
3. Octaédrica de Al^{3+} por Mg^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+} e Fe^{2+}.
4. Tetraédrica de Be por Li^{+}.

Além destas substituições, os canais abertos são freqüentemente ocupados por íons alcalinos Na, Cs, Rb e K (Ginzburg, 1955; Hawthorne & Cérny, 1977). Junto às substituições, é necessário balancear a deficiência de cargas positivas - resultante da substituição de alumínio do octaedro e de berílio do tetraedro por cátions de valências diferentes (Beus, 1966).

Beus & Mineev (1972) mostram a composição química de cristais de esmeralda de Muzo, com baixo conteúdo de metais alcalinos. Segundo tais autores, estes metais poderiam estar ocupando as posições octaédricas na estrutura do cristal, onde os átomos de Al mudaram a sua posição octaédrica para tetraédrica, substituindo átomos de Be ou ficando nos canais.

3.2.1 Água no berilo

A água nos cristais de berilo, geralmente, está presente em inclusões fluidas e nos canais estruturais. A presença desta última, é detectada em experiências a altas temperaturas (Ginzburg, 1955; Bakakin & Belov, 1962; Wood & Nassau, 1968; Hawthorne & Cerny, 1977).

Moléculas de água podem ficar aprisionadas nas cavidades formadas pelos anéis de seis tetraedros de SiO_4 no berilo, denominadas canais. Tais canais apresentam diâmetro de 5,1Å. Em geral, assume-se que dois tipos de água estão localizados em posições diferentes nos canais da estrutura do berilo: águas tipo I e II, sendo caracterizadas tanto nas posições dos canais de esmeraldas sintéticas quanto nas naturais ((Wood & Nassau, 1968).

Moléculas de água tipo I apresentam um vetor (H-H) orientado paralelo ao eixo cristalográfico **c**, enquanto que em moléculas de água tipo II esse vetor orienta-se perpendicularmente ao eixo. A configuração das moléculas tipo II somente tem sido encontrada em berilos onde seus canais contém íons alcalinos (Figura 3). Aines & Rossman (1984) sugerem que as moléculas destes tipos de água alternam-se continuamente tanto no berilo quanto na cordierita, um siclossilicato com estrutura semelhante à do berilo.

A espectrometria óptica na região do infravermelho é um dos métodos mais utilizados para a determinação do tipo de água e do CO_2 dentro da estrutura do berilo.

Nos estudos de espectrometria óptica na região do infravermelho, executados por Wood & Nassau (1967 e 1968), no intervalo espectral de vibração de estiramento de água, as moléculas tipo I são caracterizadas por uma forte banda de absorção em 3694 cm^{-1}, transmitida pelo modelo de estiramento assimétrico υ_3, enquanto que as moléculas tipo II caracterizam-se por uma forte banda de absorção com máximo em

3592 cm^{-1}, transmitida pelo modelo de estiramento simétrico υ_1. No mesma intervalo espectral, uma terceira banda de absorção em 3655 cm^{-1} é transmitida pelo modelo de estiramento assimétrico υ_3 de água tipo II.

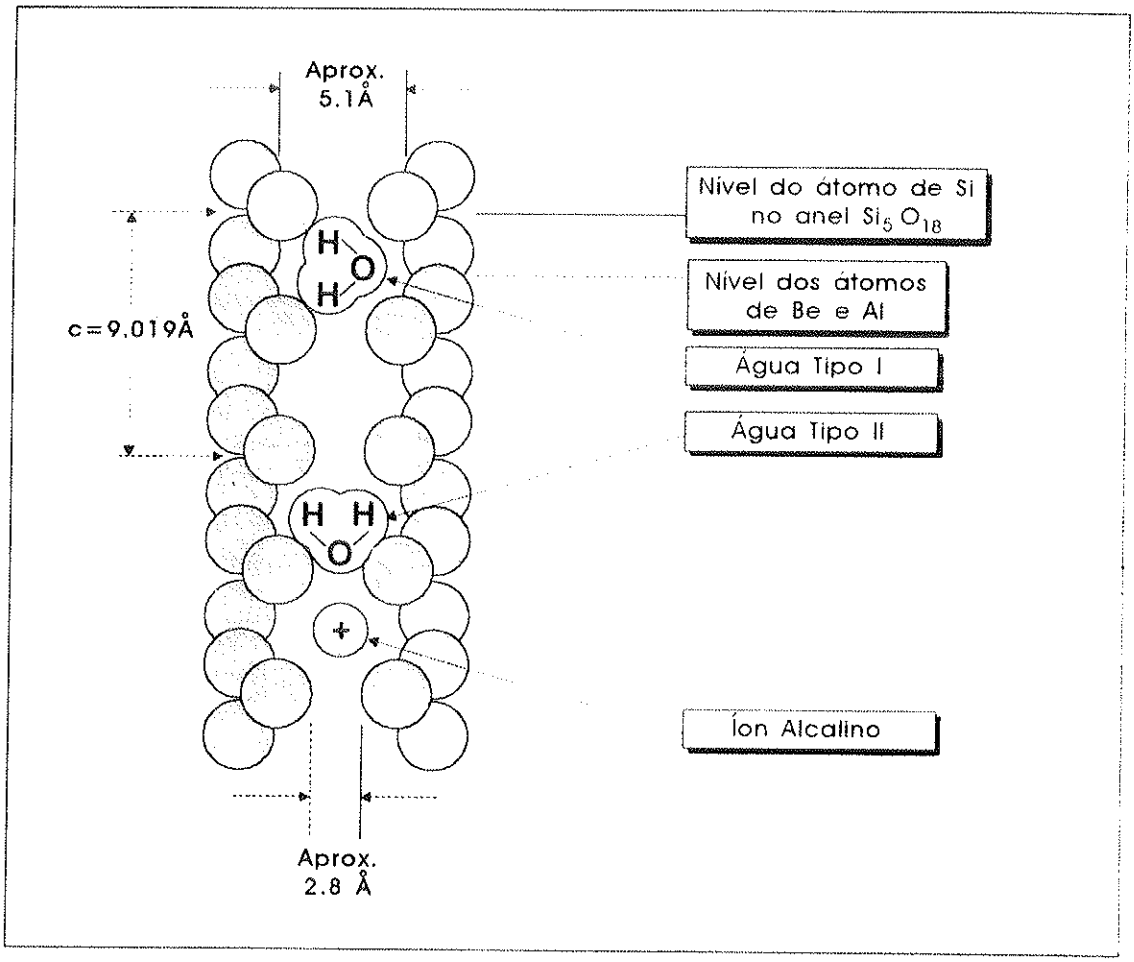


Figura 3 – Orientação das moléculas de água nos canais estruturais, íons alcalinos e os grupos hidroxila no berilo. Extraída de Schmetzer & Kiefert (1990).

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. Nas esmeraldas com baixo conteúdo de álcalis, as bandas de absorção de ambos os tipos de água estão presentes. Em esmeraldas sintéticas sem álcalis e cristalizadas hidrotermalmente, somente moléculas de água tipo I foram encontradas (Wood & Nassau, 1967 e 1968).

Segundo Beus (1966), as esmeraldas da Colômbia caracterizam-se por possuir baixos teores de álcalis. Ordóñez (1993) realizou estudos de absorção na região do infravermelho das esmeraldas, em cristais de esmeralda moídos e misturados com KBr, nas minas de Muzo, Pacho e Yacopí, demonstrando a existência de água aprisionada nos canais estruturais tipo I e II, além da presença de carbonatos, hidrocarbonetos e CO_2

Moléculas de CO_2 também podem estar presentes nos canais estruturais da esmeralda, produzindo uma freqüência de absorção vibracional assimétrica de estiramento na região dos 2350 cm^{-1}. A molécula linear se orienta de forma perpendicular ao eixo cristalográfico **c**. Beus (1966) mostrou a existência de outros gases nos canais estruturais da esmeralda. Entre eles menciona He, Ar, N_2, H_2 e CH_4.

3.2.2 Estudos na região do infravermelho (IV)

A espectrometria óptica na região do infravermelho é um dos métodos mais utilizados para a determinação do tipo de água e do CO_2 dentro da estrutura do berilo. Os espectros fundamentais de absorção do berilo incluem bandas referentes à estrutura sólida, de tetraédros de SiO_4 em 8,2 μ e 10,4 μ,, bem como de aneis silicáticos hexagonais em 12,5 μ e bandas das fases fluidas dos canais estruturais de CO_2 em 4,26 μ e de água.

Devido ao fato que o arranjo dos átomos na maioria dos minerais é direcional, a absorção da radiação infravermelha pode ser direcionada, com intensidades variadas em função da orientação, tornando essa técnica uma ferramenta importante nos estudos cristalográficos e cristaloquímicos.

A estrutura cristalina do berilo é constituída de átomos unidos por ligações químicas, onde cada grupo átómico possui vibrações específicas com frequencias definidas. Quando excitados os grupos atómicos da estrutura cristalina, por exemplo quando usado um feixe de radiação infravermelha incidente, tais grupos podem começar a vibrar de acordo com suas características físicas, originando assim bandas de absorção. O conjunto de estas bandas constituem um espectro vibracional característico de cada amostra.

As vibrações moleculares correspondem a duas categorias básicas, de estiramento e de flexão. As primeiras são caracterizadas por uma mudança continua na distância

interatômica ao longo do eixo de enlace entre os átomos. Já as segundas caracterizam-se por uma mudança nos ângulos de enlace.

O estudo das vibrações do espectro na região do infravermelho pode indicar certos níveis de energia vibracional em partes da estrutura cristalina de compostos químicos. As energias de vibração de agrupamentos moleculares em estruturas de certos minerais, por exemplo na maioria das gemas, está localizada na parte média da região do IV, entre 1500 e 400cm^{-1} (6,67 e 25 μm), englobando a maioria das vibrações de ligação tipo aniônica.

Os espectros vibracionais dos dois tipos de água (I e II) podem ser reconhecidos nos berilos através das diferenças nas vibrações moleculares. Segundo Wood & Nassau (1968), para a água tipo I, a banda de deformação (υ_2) está localizada em 1542 cm^{-1}, a de estiramento simétrico (υ_1) em 3555 cm^{-1}, já a de estiramento assimétrico (υ_3) em 3694 cm^{-1}. Para a água tipo II a banda de deformação está em 1268 cm^{-1}, a de estiramento simétrico localiza-se em 3592 cm^{-1} e a de estiramento assimétrico em 3655 cm^{-1}.

As esmeraldas naturais e sintéticas podem ser classificadas segundo Schmetzer (1989 e 1990) em cinco grupos, de acordo com suas bandas de absorção, no intervalo entre 3800 e 3500cm^{-1} (Tabela 2), podendo ocorrer nesta faixa três bandas de absorção (A, B e C), geradas pelas vibrações de estiramento da molécula de água ou pelos grupos hidroxila.

A banda de estiramento A é atribuída a moléculas de água não ligadas com íons alcalinos, enquanto as do tipo B e C são atribuídas a ligações com estes íons. Segundo modelos estruturais, a banda B representa a ligação de álcalis com duas moléculas de água adjacentes, enquanto a banda C atribuí-se à relação entre álcalis ligados com uma molécula de água, ou com grupos hidroxila (Hawthorne & Cerny, 1977).

Grupo	Bandas de Absorção A = 3694cm^{-1} B= 3592cm^{-1} C = 3655cm^{-1}	Propriedades Químicas	Exemplos
O	Não possui	Esmeraldas sintéticas de fluxo. Não contém fluidos hidrotermais	Esmeraldas tipo Chatham, Gilson e Lennix.
I	A	Esmeraldas sintéticas hidrotermais sem álcalis.	Esmeraldas tipo Linde, Biron, Pool, Swarovski.
II	A > B >> C	Esmeraldas sintéticas hidrotermais e naturais com baixo conteúdo em álcalis.	Esmeraldas da Austrália, Nigéria, Zimbabwe, Colômbia e esmeraldas sintéticas tipo Lechleitner.
III	B > A > C B > A ≅ C B > C > A	Esmeraldas naturais com teores médios em álcalis (0,5-1,0% de Na_2O). Esmeraldas naturais com alto conteúdo em álcalis (1,0-2,0% de Na_2O).	Esmeraldas dos Urais, Colômbia, Brasil (Itabira, Socotó, Tauá e Carnaíba), Moçambique, Zâmbia e África do Sul.
IV	B > C >> A	Esmeraldas naturais com alto conteúdo em álcalis (1,5-2,5% de Na_2O).	Esmeraldas da Áustria, Madagáscar, Índia e Brasil (Santa Teresinha de Goiás e Salininha).

Tabela 2 - Classificação das esmeraldas naturais e sintéticas, segundo seu conteúdo de moléculas de água e grupos hidroxila, de acordo com a sua espectrometria de absorção na região do infravermelho no intervalo entre 3200 e 3800cm^{-1}. Extraída de Schemetzer (1989) e Marcos-Pascual & Moreiras (1997).

3.2.3 Elementos de transição no berilo

A substituição dos elementos maiores por traços de metais de transição produz uma grande variedade de cores na estrutura do berilo. O Mn é responsável em muitas ocasiões pelas cores rosa, vermelha e laranja, enquanto diferentes estágios de valência do ferro podem gerar as cores azul, verde e marrom (Nassau, 1983). Além dos elementos citados incluem-se também Ti, Cr, V, Sc, Co, Ni e Cu, encontrados no berilo (Sinkankas, 1986).

A Tabela 3, mostra os valores de alguns óxidos, em porcentagem em peso, encontrados em berilos, reportados por Auricchio *et al.*, 1988. Na mesma tabela

observa-se a baixa concentração de Cr e V, elementos de transição responsáveis pela cor verde da esmeralda. Os berilos apresentados nesta tabela pertencem aos depósitos das localidades de Monte Cervadone (Itália), Vale de Swat (Paquistão), Deserto de Mohave, Arizona (EUA), Carnaíba (Brasil), Muzo (Colômbia), Jos (Nigéria), Miami (Zimbabwe), Montes Urais (CEI) e Nuristão (Afeganistão).

Óxidos	Itália	Paquistão	EUA	Brasil	Colômbia	Nigéria	Zimbabwe	CEI	Afeganistão
SiO_2	64,42	64,77	64,24	65,18	65,34	65,66	65,73	65,59	65,92
Al_2O_3	11,72	13,63	14,95	16,57	16,51	17,90	17,24	18,25	17,85
FeO	4,62	1,22	2,97	0,50	0,31	1,26	1,20	1,16	0,82
MnO	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
MgO	2,31	2,60	0,82	1,15	0,87	n.d	n.d	n.d	0,32
Cr_2O_3	n.d	0,98	n.d	0,26	0,37	n.d	n.d	n.d	n.d
V_2O_5	n.d	n.d	n.d	n.d	0,64	n.d	n.d	n.d	n.d
TiO_2	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Na_2O	2,21	1,90	1,73	1,15	0,49	n.d	0,38	0,26	0,57
K_2O	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Cs_2O	0,31	n.d	0,99	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Rb_2O	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Li_2O	0,07	0,03	0,26	0,10	n.d	0,02	0,08	n.d	0,05
BeO	12,55	12,96	12,77	13,27	13,37	13,61	13,34	13,24	13,52

Tabela 3 - Análises químicas de óxidos, em porcentagem em peso, de berilos de diferentes localidades do mundo. Extraída de Aurisicchio *et al.*, 1988. n.d = Não detectado

3.2.4 A cor nas esmeraldas

O crômio é um dos elementos químicos que influencia na cor verde do berilo (Tabela 4). Íons deste elemento, no estado trivalente, podem substituir o Al^{3+} numa posição octaédrica distorcida. Quando esta substituição atinge 0,1% ou mais, o berilo torna-se verde, sendo denominado esmeralda (Wood & Nassau, 1968). Esta cor verde resulta da absorção de certos comprimentos de onda por elétrons ímpares, nos orbitais dos íons de crômio. Assim, forma-se uma forte transmissão verde-azulada, paralela ao eixo cristalográfico **c** e, verde amarrelo perpendicular a memo eixo, indicando o pleocroismo.

A presença de Cr no berilo produz fluorescência vermelha, a qual na ausência de ferro pode ser observada sob a radiação ultravioleta (Nassau, 1983). Quando a fluorescência é forte, a esmeralda apresenta-se luminosa, o que se mostra na pedra, neste caso, como "vida".

Ocorrência	Cr_2O_3	FeO	V_2O_5
Montes Urais/CEI	0,18	>0,64	0,04
Miku/Zâmbia	0,10	0,94	0,01
Novello/Zimbabwe	0,55	0,51	n.d
Manyara/Tanzânia	0,09	0,51	0,01
Nellore/Índia	n.d	1,90	n.d
Itabira /Brasil	0,19	0,46	0,00
Habachtal/Áustria	0,12	0,64	n.d
StaTeresinha/Brasil	0,63	0,83	0,06
Jos/Nigéria	0,08	0,31	0,06
Morrua/Moçambique	1,30	1,26	0,09
Bucha/Paquistão	0,8	0,4	0,1
Kwale/Quênia	0,20	0,41	0,01

Tabela 4 - Elementos cromóforos presentes em esmeraldas naturais de diversas localidades do mundo. Na maioria dos casos FeO > Cr_2O_3 > V_2O_5. Modificada de Schwarz (1987). Óxidos em porcentagem em peso. n.d = não detectado.

O ferro também pode estar presente na estrutura da esmeralda, diminuindo a luminosidade característica da gema. Neste caso, a fluorescência do Cr decai junto com a "vibração" da cor diminuída. No entanto, se o ferro encontra-se em estado trivalente, a gema poderá desenvolver uma tonalidade verde-amarela e a esmeralda apresentaria uma cor verde "grama" (Beus, 1966).

Ainda que alguns autores atribuam ao Cr a cor verde da esmeralda, Wood & Nassau (1968) encontraram significativas quantidades de vanádio (0,01-0,3%) substituindo íons de Al^{3+} na posição octaédrica, concluindo que tanto o Cr^{3+} como o V^{3+} podem substituir o Al.

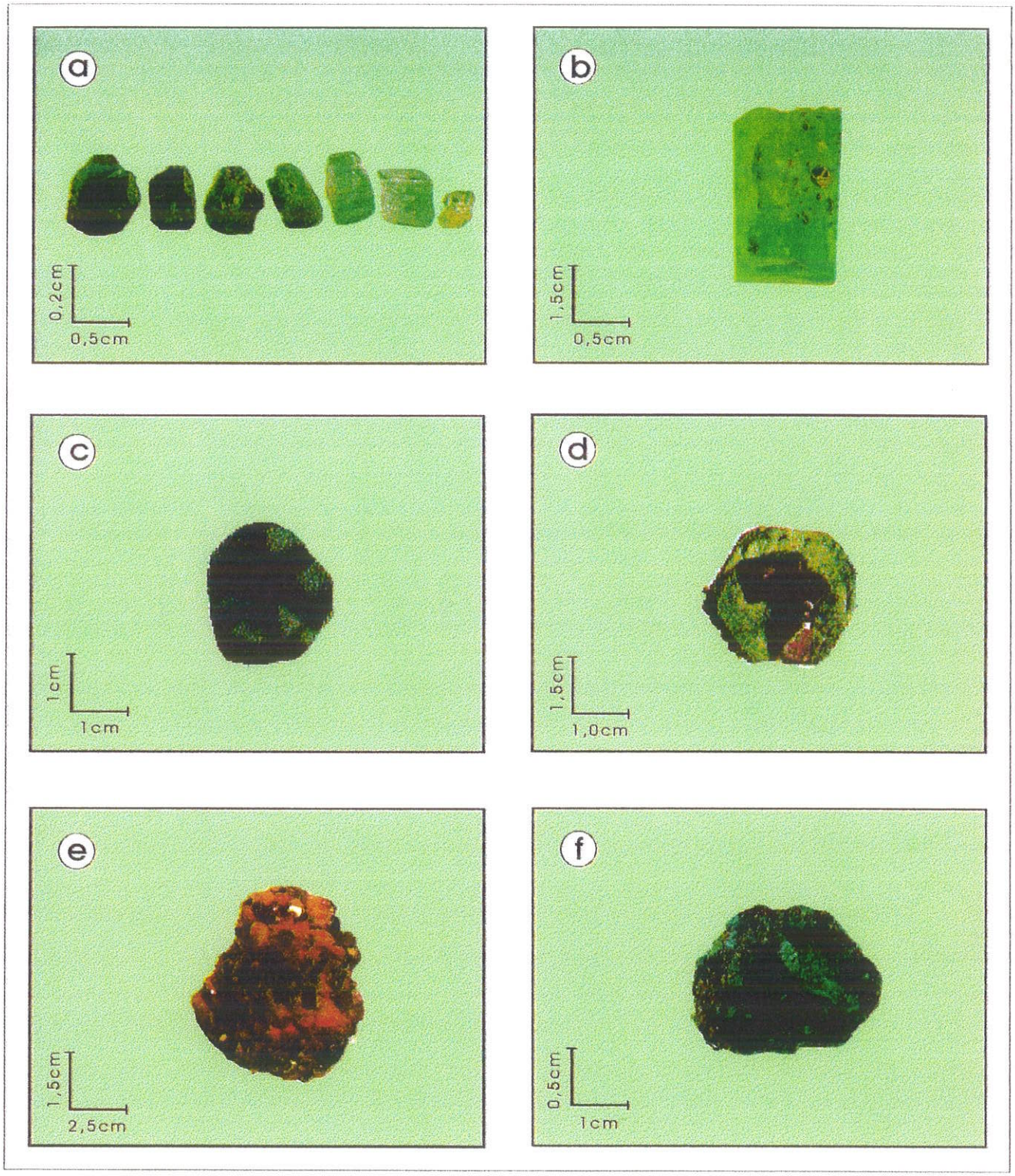
3.2.5 A cor nas esmeraldas colombianas

Em termos gerais, a cor verde nas esmeraldas da Colômbia varia segundo a localidade. Encontra-se a cor verde-pálida na maioria dos cristais de Yacopí, várias esmeraldas de Muzo exibem tonalidades verde-escuras, os cristais de Chivor apresentam tons verde-azulados e, na maioria dos cristais encontrados em Coscuez, a cor verde-grama predomina. Além disto, em muitas localidades o mineral apresenta-se zonado, exibindo tonalidades do verde que se escurecem do centro à borda (Prancha 1).

Com o objetivo de determinar alguns óxidos e íons cromóforos presentes nas esmeraldas colombianas, bem como sua relação com a cor, Blanco & Rojas (1993), realizaram estudos pontuais usando microssonda eletrônica, em dez amostras das minas de Muzo, Coscuez, Chivor, Gachalá e oito cristais de Yacopí, respectivamente (Tabela 5). Os dados analíticos foram determinados para nove elementos menores na sua forma de óxido e para o total de óxidos principais da esmeralda (Al_2O_3+SiO_2+BeO).

De maneira geral, as esmeraldas que apresentaram cores verdes mais claras foram as de Yacopí, seguidas das de Gachalá; fato reconfirmado pela baixa concentração de Cr_2O_3 e em geral dos óxidos trivalentes (Cr_2O_3, Fe_2O_3 e V_2O_3). O mesmo fato foi evidenciado em algumas amostras das outras minas usadas na comparação, as quais exibiam tonalidades de verde mais claro. Assim mesmo, na maioria dos cristais estudados de Muzo, Chivor e Coscuez, observa-se que o aumento da concentração destes óxidos é diretamente proporcional ao escurecimento da cor verde.

Nos exemplares onde as concentrações de Na2O e MgO eram altas, o cristal exibia uma cor verde-leitosa. Quando certos cristais apresentaram tonalidades verde-azulada, os estudos permitiram esclarecer que nesse material existe uma relação Cr_2O_3>>V_2O_3>>Fe_2O_3. Alguns cristais da mina de
Coscuez apresentam uma tonalidade verde-amarela, e os estudos indicam que neles existe uma relação Fe_2O_3>Cr_2O_3. Os cristais de Muzo com tonalidades verde-escura apresentam uma relação V_2O_3>Cr_2O_3>>Fe_2O_3.



Prancha 1 - Esmeraldas de algumas minas colombianas, exibindo diferentes tonalidades de verde. (a) os quatro primeiros cristais são de Chivor e o restante de Guachalá, (b) esmeralda de Yacopí com inclusões de pirita, (c) esmeralda variedade "Trapiche", (d) cristal de Coscuez com pirita, (e) esmeralda de Pauna, (f) cristal de Muzo.

É evidente a relação entre estes óxidos trivalentes na definição da cor e nas tonalidades da esmeralda colombiana, permitindo esclarecer que a tonalidade da gema é regida pelo predomínio de um destes íons trivalentes (ou pela interação ou combinação entre eles).

Amostra	Na_2O	MgO	K_2O	CaO	TiO_2	V_2O_3	Cr_2O_3	MnO	Fe_2O_3	Berilo*
Muzo-1	0,00	0,51	0,05	0,00	0,00	0,19	0,09	0,00	0,07	97,09
Muzo-2	0,16	1,35	0,00	0,16	0,03	0,14	0,18	0,00	0,21	95,80
Muzo-3	0,38	0,10	0,29	0,24	0,03	0,10	0,10	0,09	0,18	96,19
Muzo-4	0,00	0,26	0,09	0,00	0,03	0,14	0,06	0,02	0,05	97,35
Muzo-5	0,00	0,37	0,03	0,00	0,00	0,11	0,10	0,00	0,06	97,32
Muzo-6	0,00	0,50	0,12	0,00	0,02	0,18	0,14	0,00	0,13	96,98
Muzo-7	0,00	0,47	0,06	0,01	0,00	0,15	0,78	0,01	0,08	97,16
Muzo-8	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,79	0,15	0,01	0,02	96,95
Muzo-9	0,00	0,01	0,06	0,00	0,00	0,67	0,16	0,00	0,00	97,10
Muzo-10	0,00	0,37	0,06	0,00	0,00	0,24	0,10	0,00	0,01	97,22
Chivor-1	0,00	0,62	0,00	0,38	0,00	0,30	0,53	0,00	0,07	95,86
Chivor-2	0,00	0,37	0,17	0,03	0,03	0,08	0,09	0,00	0,08	97,15
Chivor-3	0,00	0,28	0,07	0,06	0,01	0,10	0,19	0,01	0,06	97,23
Chivor-4	0,00	0,18	0,05	0,00	0,04	0,20	0,45	0,03	0,03	92,02
Chivor-5	0,00	0,78	0,07	0,39	0,00	0,39	0,56	0,00	0,15	95,37
Chivor-6	0,00	0,82	0,09	0,44	0,03	0,34	0,49	0,00	0,11	95,36
Chivor-7	0,00	0,87	0,18	0,44	0,04	0,34	0,49	0,00	0,12	95,22
Chivor-8	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,18	0,39	0,00	0,02	97,39
Chivor-9	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,15	0,27	0,00	0,00	97,56
Chivor-10	0,00	0,98	0,11	0,21	0,07	0,54	0,64	0,00	0,27	95,18
Yacopí-1	0,00	0,28	0,03	0,00	0,00	0,05	0,01	0,04	0,03	97,56
Yacopí-2	0,00	0,42	0,08	0,03	0,01	0,07	0,06	0,00	0,15	97,15
Yacopí-3	0,00	0,24	0,10	0,00	0,00	0,06	0,02	0,00	0,08	97,50
Yacopí-4	0,07	0,82	0,05	0,00	0,00	0,06	0,01	0,00	0,17	96,81
Yacopí-5	0,11	0,87	0,07	0,00	0,00	0,05	0,02	0,00	0,23	96,66
Yacopí-6	0,03	0,74	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,04	97,06
Yacopí-7	0,00	0,59	0,06	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,06	97,22
Yacopí-8	0,11	0,07	0,07	0,00	0,00	0,05	0,02	0,00	0,23	96,66
Yacopí-9	0,00	0,28	0,03	0,00	0,00	0,05	0,01	0,04	0,03	97,56
Yacopí-10	0,00	0,61	0,30	0,00	0,03	0,06	0,00	0,00	0,13	96,65
Coscuez-1	0,46	1,25	0,06	0,02	0,05	0,45	0,02	0,00	0,42	95,26
Coscuez-2	0,73	1,66	0,09	0,08	0,01	0,79	0,10	0,00	0,56	93,96
Coscuez-3	0,15	0,93	0,11	0,16	0,04	0,32	0,00	0,00	0,24	95,74
Coscuez-4	0,00	1,23	0,25	0,21	0,00	0,15	0,13	0,00	0,04	88,98
Coscuez-5	0,00	0,09	0,04	0,00	0,04	0,40	0,00	0,00	0,06	97,36
Coscuez-6	0,00	1,82	0,21	0,19	0,00	0,38	0,00	0,00	0,38	94,87
Coscuez-7	0,40	2,80	0,56	0,88	0,04	0,13	0,07	0,00	0,37	91,90
Coscuez-8	0,91	3,04	0,12	0,00	0,00	0,48	0,10	0,00	0,82	92,54
Gachalá-1	0,00	0,19	0,06	0,01	0,04	0,24	0,54	0,03	0,06	96,82
Gachalá-2	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,06	0,04	0,00	0,01	97,85
Gachalá-3	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,10	0,10	0,00	0,03	97,72
Gachalá-4	0,00	0,20	0,05	0,00	0,00	0,13	0,16	0,00	0,01	97,44
Gachalá-5	0,44	1,45	0,06	0,00	0,02	0,58	0,45	0,01	0,26	94,73
Gachalá-6	0,00	0,30	0,05	0,00	0,00	0,03	0,13	0,00	0,02	97,34
Gachalá-7	0,00	0,05	0,09	0,03	0,02	0,04	0,03	0,01	0,07	97,67
Gachalá-8	0,00	0,11	0,01	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,01	97,84
Gachalá-9	0,00	0,38	0,03	0,00	0,01	0,04	0,10	0,02	0,05	97,36
Gachalá-10	0,56	1,50	0,04	0,00	0,00	0,58	0,42	0,03	0,26	94,61

Tabela 5 - Concentração, em porcentagem em peso, de elementos menores, em forma de óxido, e óxidos principais, presentes nas esmeraldas de Muzo, Coscuez, Chivor, Gachalá e Yacopí. Berilo*=Total de Al_2O_3+SiO_2+BeO. Extraída de Blanco & Rojas, 1993.

4. CONTEXTO GEOLÓGICO GERAL DA COLÔMBIA

Este capítulo tem como objetivo apresentar as características geológicas mais importantes da Colômbia, embasando assim o entendimento da parte central da Cordilheira Oriental e seus cinturões esmeraldíferos.

A Colômbia, com uma extensão continental de 1.138.000 km^2, pode ser dividida em várias províncias geomorfológicas: Os Andes, localizados na metade ocidental do país; as bacias da Amazônia e da Orinoquia, no oriente; o Mar Caribe, no norte; e o Oceano Pacífico, no oeste (Figura 4). Os Andes Colombianos são constituídos por três cordilheiras: a Central, a Oriental e a Ocidental, as quais sofreram diferentes histórias geológicas, desde o Proterozóico até o Cenozóico.

A Orinoquia, com altitudes inferiores a 250 metros, constitui a bacia hidrográfica dos rios Orinoco e Amazonas que, em conjunto, formam a borda pericratônica ocidental do Escudo da Guiana. Apresenta uma cobertura sedimentar que inclui rochas do Paleozóico Inferior, Cretáceo Inferior e Cenozóico (migmatitos, gnaisses, rochas vulcânicas e camadas de sedimentos de cor vermelha), separadas por discordâncias.

Na Amazônia, no limite com a Venezuela e o Brasil ocorrem rochas do embasamento ígneo metamorfizado, com idades proterozóicas, onde se tem reconhecido eventos orogênicos e tectotermais (Priem *et al.*, 1982), denominados Guirense (3400-3700 Ma), Aroense ou Imataca (2600-2700Ma), Transamazônico (2200-1800Ma), Parguacense (1450-1700Ma), Nickeriense ou Orinoquense (900-1200Ma) e Brasiliano (450-700Ma). A Formação ou Grupo Roraima, constituído por arenitos quartzosos com idades entre 1600-1800Ma, amplamente reconhecidos na Venezuela, na Guiana e no Brasil, pode estar presente na borda leste da Colômbia (Ordóñez *et al.*, 1996).

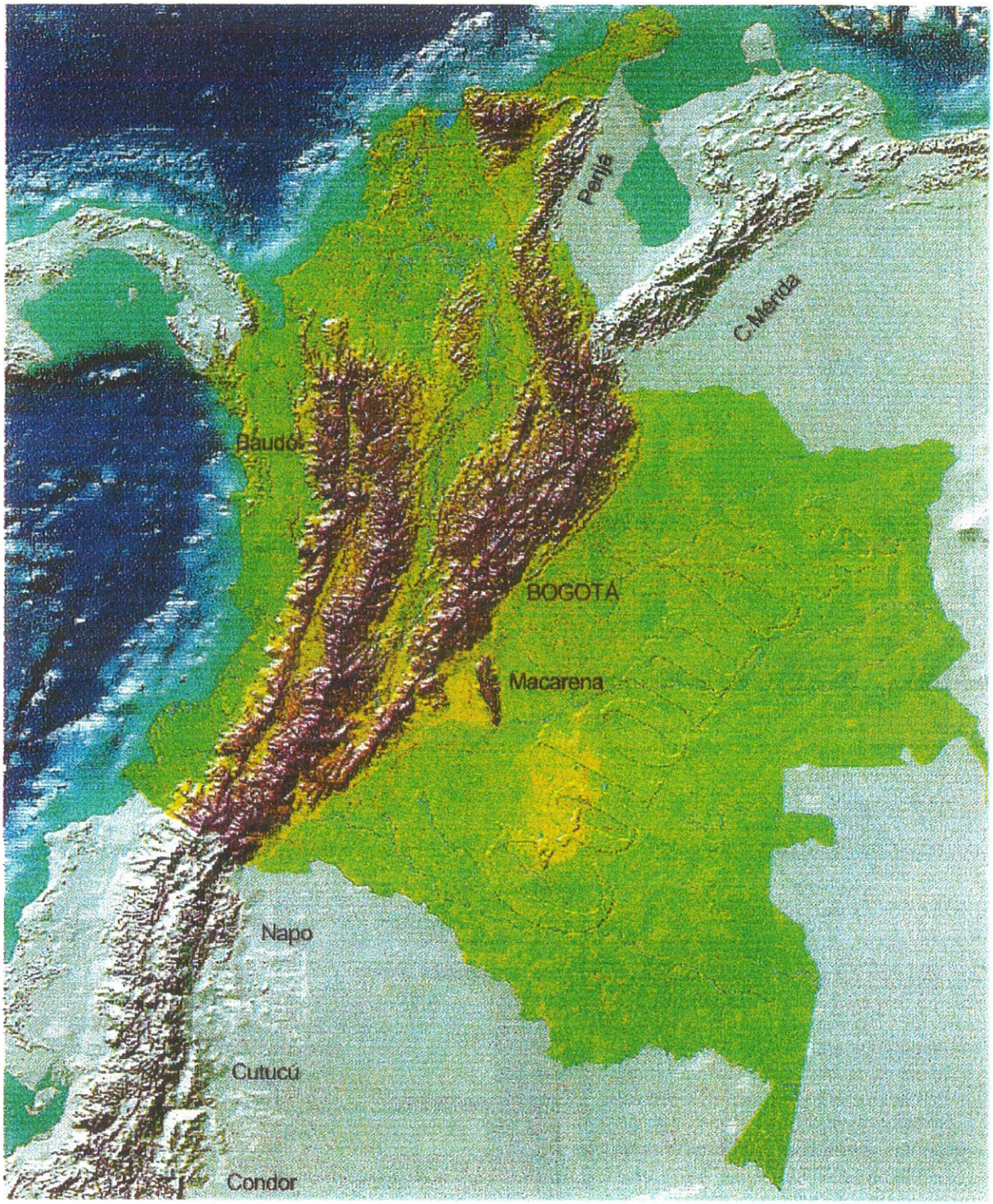


Figura 4 - Mapa fisiográfico da região noroeste da América do Sul, com a localização da Colômbia em sua região central, e parte dos países limítrofes como : Panamá, Venezuela, Equador, Peru e Brasil. Extraído de Amoco Company, 1995.

A região andina possui três embasamentos diferentes, provavelmente separados por zonas de sutura (Suárez, 1990). Eles são: o Escudo da Guiana, de idade pré-cambriana, ao leste; a província central de rochas metamórficas pré-cambrianas-paleozóicas, localizada nas cordilheiras Central e Oriental; e o fragmento de crosta oceânica acrecionado, constituído por sedimentos e rochas vulcânicas associadas à subdução, formando a Cordilheira Ocidental (Barrero, 1969; Alvarez, 1983; Duque-Caro, 1990).

As cordilheiras andinas são diferenciadas pela idade, tipo de rocha e evolução, possuindo altitudes que variam entre 25 metros, nos vales, e 7000 metros, nos picos mais altos. Além destas cordilheiras deve incluir-se a Serra de Baudó-Panamá, uma cadeia de rochas costeiras e baixas, começando perto da fronteira com o Panamá e terminando na América Central.

A Cordilheira Oriental começa no limite com o Equador e termina na Venezuela. Nesta cordilheira predomina uma cobertura sedimentar cretácea, de caráter marinho a nerítico, e sedimentos do Cenozóico. Encontram-se também os maciços de Garzón, Quetame, Santander, Floresta e Serra Nevada de Santa Marta (Figura 5), com idades entre 1200-1600Ma, os quais possivelmente atuaram como paleoaltos e acrescentaram materiais à bacia que atualmente constitui a cordilheira. Dado o fato de que as mineralizações esmeraldíferas encontram-se nesta cordilheira, ela será estudada mais detalhadamente.

A Cordilheira Central é composta na sua maioria por rochas polimetamórficos, xistos gnáissicos e anfibolíticos (Cooper *et al.*, 1995), intrudidos por granitos com idades proterozóicas (1200Ma) e mesozóicas (250-65Ma).

Um sistema de falhas, denominado de Romeral, separa esta cordilheira da Oriental; sendo considerado como o limite entre a crosta siálica e a simática, ou melhor entre o Oriente Andino Colombiano e o Ocidente Andino Colombiano, o primeiro, com predomínio de sedimentos de plataforma rasa (afinidade "miogeosinclinório"), e o segundo, com abundância de rochas oceânicas profundas (lavas e sedimentos escuros associados com afinidade "eugeosinclinório"), e ocasionalmente apresentando complexos ofiolíticos (McCourt *et al.*, 1984).

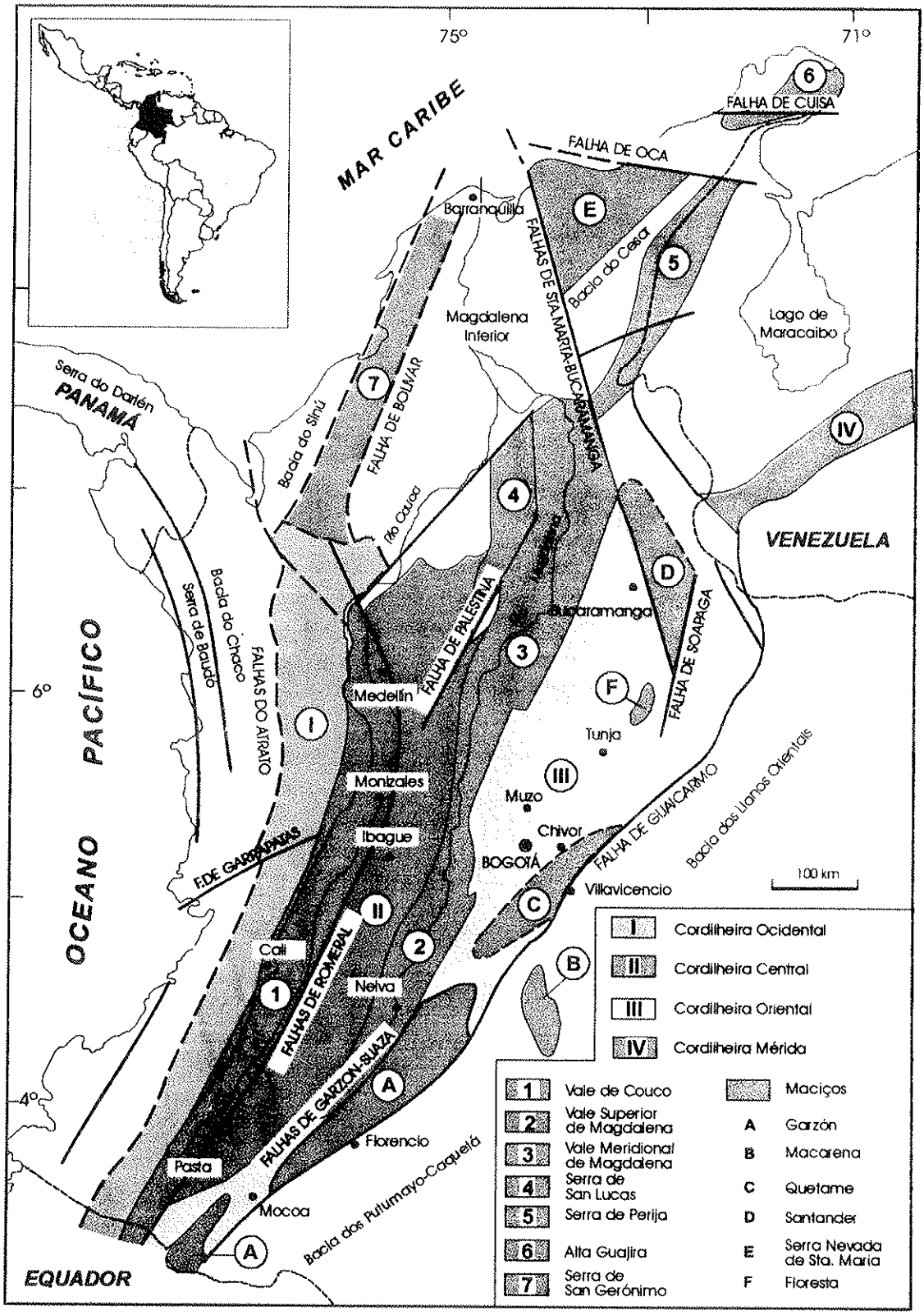


Figura 5 - Províncias geológicas e principais minas de esmeralda (Muzo e Chivor) da Colômbia. Modificada de Mojica, 1996.

Esta cordilheira esteve submersa até inicios do Triássico-Jurássico (250-135Ma), e a partir deste periódo incluindo quase tudo o Cretáceo (135-65Ma) teve um soerguimento lento. Seu soerguimento definitivo ocorreu a partir do Eoceno (39Ma). Durante todos estes últimos periódos esta cordilheira foi zona de aporte de materiais sedimentares para as bacias dos rios Cauca, Madalena e formações cretáceas da atual Cordilheira Oriental, incluindo também a Orinoquia (Mojica, 1996).

A Cordilheira Ocidental é constituída na sua maior parte por rochas com idades do Cretáceo e do Terciário (Barrero, 1979). As rochas cretáceas, metasedimentos, representam os produtos de uma área oceânica emergida, enquanto que as rochas terciárias, rochas metamórficas de baixo grau (facies prehnita-pumpellyíta), contém intrusivos ácidos produzindo jazidas metalogênicas de sulfetos maciços.

Os vales interandinos Madalena, Cauca-Patia, Atrato-San Juan e Cesar-Ranchería, com direção predominante norte-sul, representam depressões morfotectônicas preenchidas por sedimentos mesozóicos e cenozóicos (Mojica, 1966). Ainda que a maior parte das drenagens corram em direção ao Mar do Caribe, pequenos diques intrusivos fazem com que os rios Patia e San Juan se dirijam ao Oceano Pacífico, gerando deltas.

Pelas características das suas coberturas, tais vales têm sido objeto para exploração de hidrocarbonetos. O Vale Atrato-San Juan é área de mineração para ouro e platina - de origem aluvial - concentrada em sedimentos conglomeráticos e tufitos. O vale do Rio Cesar-Ranchería representa uma área preenchida por sedimentos mesozóicos-cenozóicos e, na sua parte setentrional, contém os depósitos de carvão mais importantes de América do Sul.

Na costa do Oceano Pacífico, encontra-se a Serra do Baudó, constituída por rochas de fundo oceânico que incluem lavas "almofadadas", associadas com corpos ultrabásicos, onde se interpõem sedimentos pelíticos e arenitos turbidíticos. Na sua parte setentrional, Ilha de Gorgona (Oceano Pacífico), encontram-se komatiítos com idades do Cretáceo Superior. Segundo Mojica (1996), a Serra do Baudó representa um arco de ilhas que emergiu durante o Terciário, como produto de uma zona de subdução localizada a oeste da mesma.

As Ihanuras da Costa Caribe compreendem o vale inferior dos rios Madalena e Sinú-Atrato. No primeiro, encontra-se uma cobertura sedimentar de idade cenozóica,

sob o embasamento siálico - ígneo-metamórfico, onde predominam xistos e gnaisses (Mojica, 1996). Já no segundo, ocorrem rochas de fundo oceânico, com idade cretácea, e uma cobertura constituída por rochas sedimentares típicas de águas profundas de idade cenozóica (Duque-Caro, 1990).

4.1 Tectônica

Durante o Triássico, Jurássico e Cretáceo Inferior (250-65Ma), a Colômbia foi afetada por eventos tipo "rifting", relacionados com a separação das Américas no Caribe (Maze, 1984). O momento exato do início da fase "rifting" é difícil de determinar, já que os sedimentos clásticos continentais são difíceis de datar (Cooper *et al.*, 1995). Na região norte da Orinoquia e na Venezuela, os sedimentos paleozóicos encontram-se preservados no sistema de "rift" triássico-jurássico, sugerindo que ali existiu uma fase final da extensão. Isso estabeleceu um sistema de bacias de "rift", através da Cordilheira Oriental e do vale superior do Rio Madalena, com bacias marginais na Orinoquia e no Putumayo (Cooper *et al.*, 1995).

Os principais eventos tectônicos que influenciaram no desenvolvimento das bacias colombianas estiveram possivelmente relacionados com a margem ativa do oeste da América do Sul. Neste trabalho será dada ênfase especial ao desenvolvimento das bacias cretáceas da Cordilheira Oriental. Antigos modelos da evolução tectônica baseados em dados de anomalias magnéticas de fundo oceânico, foram revistos e melhorados pelos trabalhos citados acima.

Bürgl (1961); Campbell & Bürgl (1965); Colletta *et al.*, (1990); Cooper *et al.* (1995) e Mojica (1996) reconheceram quatro eventos de deformação no Cretáceo-Terciário da Colômbia: no Cretáceo Superior-Paleoceno (95-53Ma), no Eoceno Médio (45-34Ma), no Oligoceno Superior-Mioceno Inferior (27-16,2Ma) e no Mioceno Superior-Plioceno (11,3-1,6Ma).

A deformação cretácea tardia-paleocena inicial resulta da acreção final do fragmento da crosta oceânica que atualmente forma a Cordilheira Ocidental (McCourt *et al.*, 1984). Este evento é registrado por um importante fenômeno deposicional, com aporte de sedimentos clásticos acumulados numa pequena bacia de "foreland" localizada ao leste, na futura Cordilheira Oriental e nas bacias do Madalena e

Orinoquia. É importante mencionar aqui, que os fluidos associados com os sedimentos originados a partir deste evento deformacional, poderiam estar relacionados com as mineralizações esmeraldíferas, fato a ser discutido em capítulos seguintes.

Antes da deformação, o ambiente da bacia sedimentar era marinho com exceção de algumas facies costeiras, na borda do Escudo da Guiana, e fluvial no vale superior do Madalena. O evento Cretáceo Superior-Paleoceno Inferior parece ter gerado deformação e soerguimento na Serra Nevada do Cocuy, onde clastos de idade paleocena contêm abundantes cherts e fragmentos líticos (Fabre, 1987).

Uma fase de deformação no Eoceno Médio (45-34Ma) gerou uma série de dobras com vergência ocidental e estruturas tipo "trust" ao longo da borda ocidental da Cordilheira Oriental. Este evento pode estar relacionado com um incremento na convergência entre 49-42Ma (Cooper *et al.*, 1995). Alternativamente é possível que uma mudança no movimento relativo da placa de Nazca com uma convergência mais ortogonal possa ter gerado o desenvolvimento de estruturas compressionais (Cooper *et al.*, 1995).

É importante mencionar que a fase de deformação no Eoceno Médio, poderia ter gerado uma série de eventos tectônicos, onde fluidos associados com estes poderiam ser os responsáveis de várias mineralizações encontradas hoje nas zonas esmeraldíferas. Este fato será discutido em capítulos posteriores.

As mudanças nos movimentos de placas no Oligoceno Superior-Mioceno Inferior poderiam ter gerado uma deformação naquela época. Efeitos de carga associados com esta deformação poderiam ter gerado eventos de subsidência na bacia de "foreland", permitindo o depósito de folhelhos marinhos, no Mioceno médio, na Orinoquia. A colisão do terreno Chocó com a margem norte-ocidente da Colômbia, fato ocorrido no Mioceno Médio (Duque-Caro, 1990), pode ter contribuído também ao depósito-deformação da Cordilheira Oriental (Cooper *et al.*, 1995).

4.2 Cordilheira Oriental

Esta cordilheira nasce perto da fronteira com o Equador, chegando até a Venezuela numa bifurcação secundária (serras de Perijá e Mérida), e apresenta uma superfície com predomínio de uma cobertura cretácea, além de maciços importantes

como os de Garzón, Quetame, Santander, Serra Nevada de Santa Martha e Floresta (Figura 5).

O flanco leste desta cordilheira é limitado da Orinoquia pelo sistema de falhas de Guaicáramo e Garzón-Suaza, enquanto seu flanco oeste é limitado do vale do Rio Madalena pelo sistema de falhas da Salina e Santa Marta-Bucaramanga (Figura 5).

Na Cordilheira Oriental encontra-se o maior número de afloramentos de rochas não metamorfizadas do Paleozóico (Mojica, 1966). Ela possui o desenvolvimento mais completo e potente do Cretáceo colombiano, especialmente no depocentro denominado Bacia de Cundinamarca - contendo mais de 7000 metros de sedimentos marinhos litorais e de plataforma (Bürgl, 1961; Fabre, 1985).

A transição entre a Orinoquia e a Cordilheira Oriental, denominada Zona Subandina, constitui uma faixa deformada, com "traps" petrolíferos (Cooper *et al.*, 1995; Guerrero & Sarmiento, 1996), dos quais é extraída a maior parte do petróleo colombiano. Segundo Van Der Hammen *et al.* (1973), esta cordilheira existe como entidade orográfica desde o Mioceno Médio-Superior (16,2-5,3Ma), época em que ocorreu o soerguimento, acentuado no Plio-Pleistoceno (1,6Ma).

4.2.1 Tectônica da Cordilheira Oriental

Existem duas teorias no que diz respeito à formação e evolução desta cordilheira: a primeira, exposta por Forero (1990), sugere que seu embasamento corresponde a um terreno alóctone - que fazia parte de América do Norte e foi ligado ao continente no Siluriano-Devoniano, no choque entre a América do Norte e Gondwana. O autor sustenta a sua hipótese, baseado em dados petrográficos e geocronológicos das rochas metamórficas presentes nos maciços da cordilheira, assim como na similitude das faunas das Américas do Norte e do Sul neste período.

A segunda teoria assume que o limite ocidental da placa sul-americana corresponde ao sistema de falhas de Romeral, razão pela qual o embasamento da Cordilheira Oriental e o flanco oriental da Cordilheira Central representariam a extensão mais ocidental do Escudo da Guiana. No Paleozóico teriam sido desenvolvidas bacias supracratônicas, afetadas por processos de soerguimento e de erosão, durante o Siluriano e Carbonífero Inferior (Cooper et al., 1995).

Durante o Triássico, Jurássico e Cretáceo Inferior, no lugar da atual Cordilheira Oriental, foram desenvolvidas duas bacias de tipo "rift": a Bacia do Cocuy e a do Tablazo-Madalena (Etayo *et al.*, 1969). Estes sistemas de "rift" e de "grabens" foram ativados no Cretáceo Inferior (135-95Ma), quando foi gerado um espaço considerável de acomodação na Cordilheira Oriental (Fabre, 1987), permitindo que uma espessa camada de sedimentos fosse depositada.

Outra interpretação, segundo Cooper *et al.*, 1995, seria que o "rift" ativado terminou no final do Jurássico (139Ma) e, no contínuo desenvolvimento do espaço de acomodação da bacia, teve como resultado uma subsidência termal, mais forte na bacia que nas bordas do "rift". A ampla extensão e constância estratigráfica de sedimentos - de águas rasas no Cretáceo - sugerem que a sedimentação teve lugar ao mesmo tempo que a subsidência.

A extensão e subsidência no Cretáceo Inferior poderiam ter sido desenvolvidas como resposta ao encurtamento do "back-arc" atrás da zona de subducção ao oeste. Considera-se que a subducção foi incrementada no Jurássico Superior-Berriasiano (152-135Ma), baseada na presença de plútons calco-alcalinos desta idade na Cordilheira Central (McCourt *et al.*, 1984).

Quatro eventos principais de deformação têm sido identificados durante o Terciário, ao longo da Cordilheira Oriental e da Bacia dos Llanos (Cooper *et al.*, 1995) A figura 6 mostra um esboço geral destes eventos de deformação. O primeiro, no Cretáceo Superior-Paleoceno Inferior (67-64Ma), sendo o resultado da acreção de um fragmento de crosta oceânica, que atualmente forma a Cordilheira Central ao longo da falha de Romeral. O efeito desta deformação no que diz respeito às condições geotectônicas da Cordilheira Oriental é a mudança no tipo de deposição de material sedimentar passando de ambiente marinho a parálico e, logo, a continental em função de regressões e de transgressões do mar.

O registro sedimentológico da bacia não mostra grandes efeitos desta orogenia, pois as rochas não sofreram dobramentos apreciáveis que se evidenciem em discordâncias angulares, exceto na Serra Nevada do Cocuy (Fabre, 1985). No entanto ocorreram movimentos verticais de pequena magnitude que geraram um hiato no registro estratigráfico no Paleoceno Inferior, pois a Formação Guaduas do Paleoceno Médio jaz concordantemente sobre rochas do Cretáceo Superior (Sarmiento, 1997).

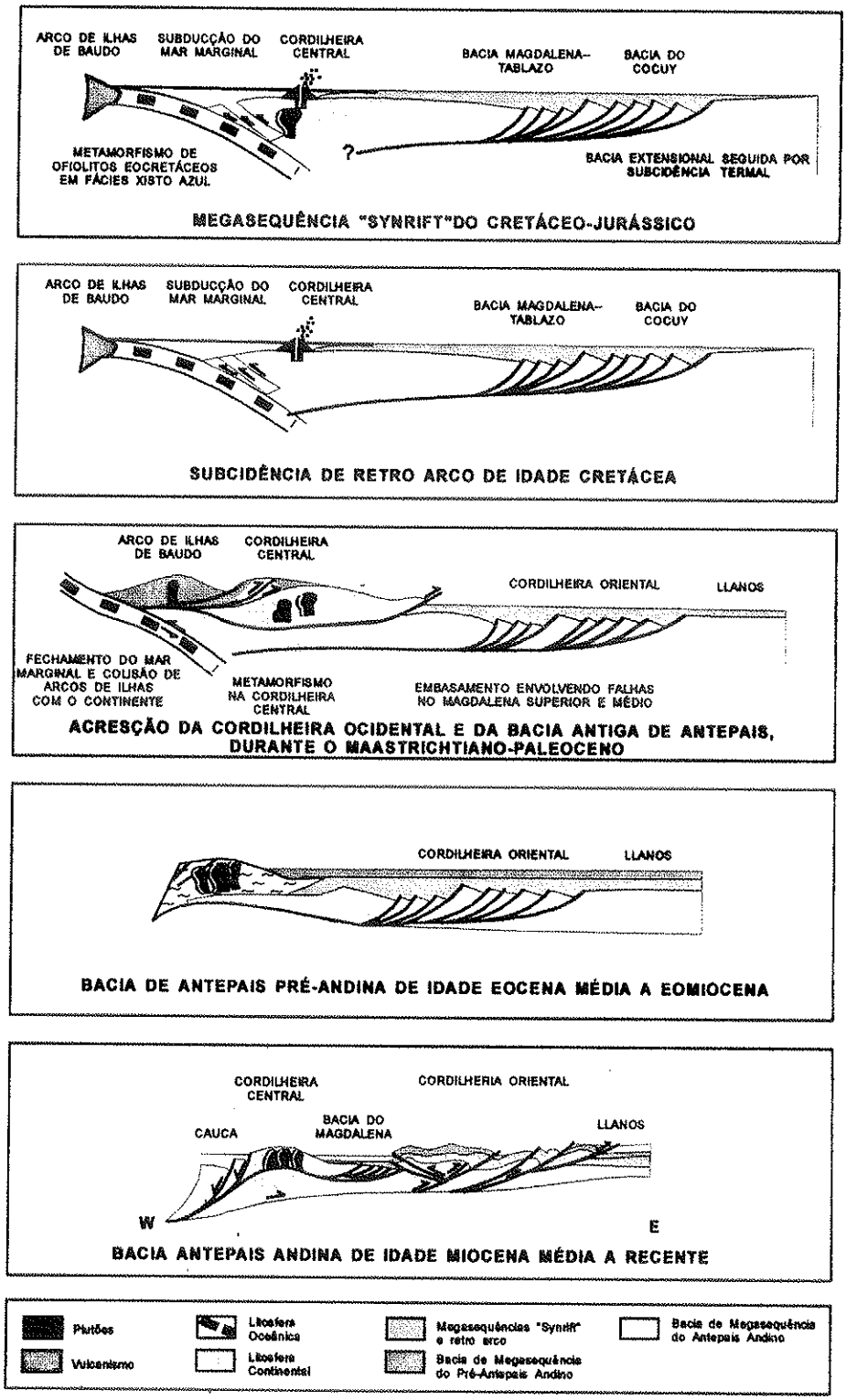


Figura 6 - Modelo seqüencial do desenvolvimento tectônico regional da Cordilheira Oriental, Vale do Magdalena e LLanos Orientais da Colômbia. Extraída de Cooper *et al.*, 1995.

A segunda fase de deformação ocorreu no Eoceno Médio (52-40Ma), gerando dobramento de vergência oeste e "thrust" ao longo da margem ocidental da cordilheira. Este evento poderia estar relacionado com um incremento na taxa de convergência ou uma mudança na direção desta, entre 49-42Ma (Cooper *et al.*, 1995). O terceiro evento ocorreu no Oligoceno Superior-Mioceno Inferior (30-16Ma), sem gerar deformação na cordilheira.

A maior deformação da Cordilheira Oriental e sua borda leste ocorreu aproximadamente no Mioceno Superior (10,5Ma), como resultado da colisão do Panamá com a América do Sul. Durante esta deformação, a cordilheira foi levantada e erodida (Fabre, 1985; Cooper *et al.*, 1995). Antigas falhas normais foram invertidas e novas estruturas compressionais desenvolveram-se. As dobras e falhas de cavalgamento desenvolvidas nesta fase compressional ocorreram sobre superfícies tipo "detachement", possivelmente localizadas em rochas sedimentares do Cretáceo Inferior (Formação Paja e Grupo Cáqueza) e do Cretáceo Superior (Formação Pujama e La Luna), devido a seu caráter plástico (Dengo & Covey, 1993).

Localmente, os blocos subjacentes de antigas falhas extensionais foram cortados por "thrust" mais jovens e de baixo ângulo. No flanco oeste da Cordilheira Oriental e no Vale do Madalena, os dobramentos do Eoceno Médio foram reativados (Butler & Schamel, 1989).

Os produtos da erosão da Cordilheira Oriental são registrados como Formação Guayabo, presentes no flanco leste da mesma. A deformação e o soerguimento da cordilheira encontram-se ativos até hoje, gerando sismos esporádicos. Há 3,5 Ma a cordilheira elevou-se novamente, entre 1000 e 2000 metros (Van der Hammen et al., 1973). Este dado foi usado por Dengo & Covey (1993) como evidência do momento da deformação que envolveu o embasamento nesta cordilheira. No entanto, Cooper *et al.* (1985) sugeriram que este soerguimento poderia ter ocorrido muito antes, pois as formações sedimentares desta idade encontram-se sobre estratos mais antigos e em discordância angular.

5. CINTURÕES ESMERALDÍFEROS

Como foi especificado anteriormente, as áreas de estudo encontram-se na parte central da Cordilheira Oriental, onde o Cretáceo é representado principalmente por sedimentos silicosos derivados do Escudo da Guiana, na região leste e folhelhos ricos em matéria orgânica, carbonatos pelágicos e cherts, pertencentes ao denominado Grupo Villeta e unidades geológicas equivalentes, na região oeste.

A característica principal dos depósitos esmeraldíferos colombianos é seu contexto geológico. Eles encontram-se localizados em folhelhos cretáceos pouco metamorfizados (Ordóñez, 1993, 1994; Ottaway *et al.*, 1994; Cheilletz *et al.*, 1994; entre outros), enquanto que a maioria dos depósitos esmeraldíferos do mundo é caracterizada pela associação de rochas máficas, ultramáficas, ou de seus derivados metamórficos e rochas pegmatíticas, sendo que as rochas hospedeiras da gema, em geral, são diversos tipos de xistos (Schwarz, 1987 e 1992). Nos distritos esmeraldíferos da Colômbia não têm sido encontrados pegmatitos ou rochas ultramáficas que permitam classificar tais depósitos dentro do contexto geológico comum para a ocorrência da esmeralda.

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 (Figura 7).

5.1 Cinturão Oriental

Localiza-se no flanco leste da Cordilheira Oriental, entre 900 e 3000m de altitude, com direção N32E, sendo delineado pelas minas de Gachalá, Somondoco e Chivor (Figura 8), assim como pelas manifestações de Las Cruces, Ubalá, Buena Vista, e El Diamante (Figura 16). Constitui-se, principalmente, por rochas sedimentares depositadas em bacias de subidência do Cretáceo e Terciário Inferior (Fabré & Delaloye, 1983).

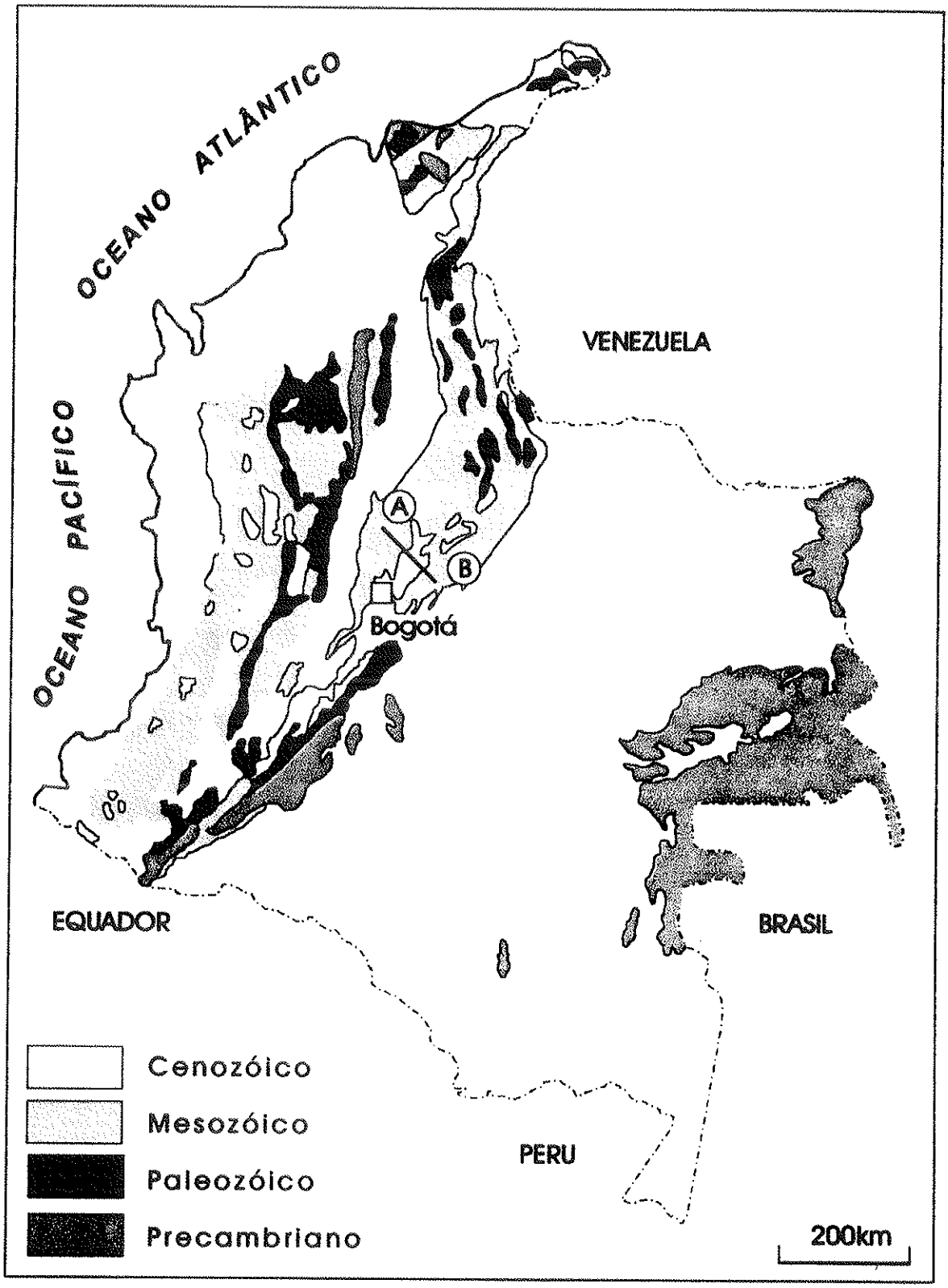
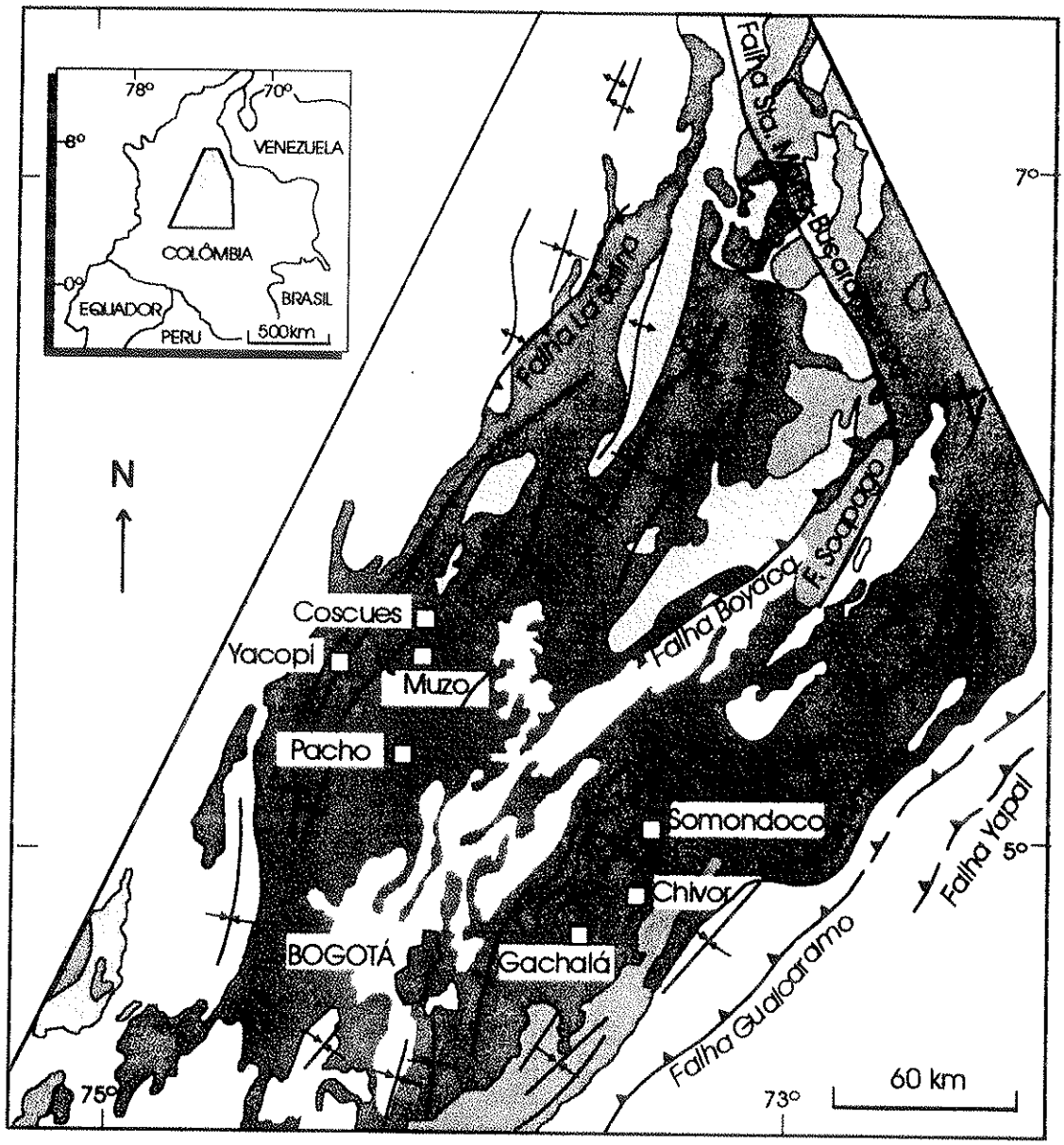


Figura 7 – Esboço geológico simplificado da Colômbia. Os pontos A e B encerram as jazidas de esmeralda do país. Modificada de Ordóñez, 1993.



Sedimentos quaternários e terciários.

Sedimentos cretáceos.

Sedimentos jurássicos.

Rochas paleozóicas e pré-cambrianas.

Figura 8 – Esboço geológico simplificado das principais feições tectônicas da parte central da Cordilheira Oriental, e sua relação com as principais minas de esmeralda. Modificada de Dengo, 1993 e de Ordóñez, 1993.

Neste cinturão encontram-se as Unidades Estratigráficas Farallones do Paleozóico (Devoniano Inferior-Carbonífero), sedimentos do Grupo Cáqueza, do Cretáceo Inferior (Titoniano-Valanginiano) e do Quaternário (Figura 9). A nomenclatura estratigráfica usada neste estudo foi estabelecida por Ulloa & Rodríguez (1979).

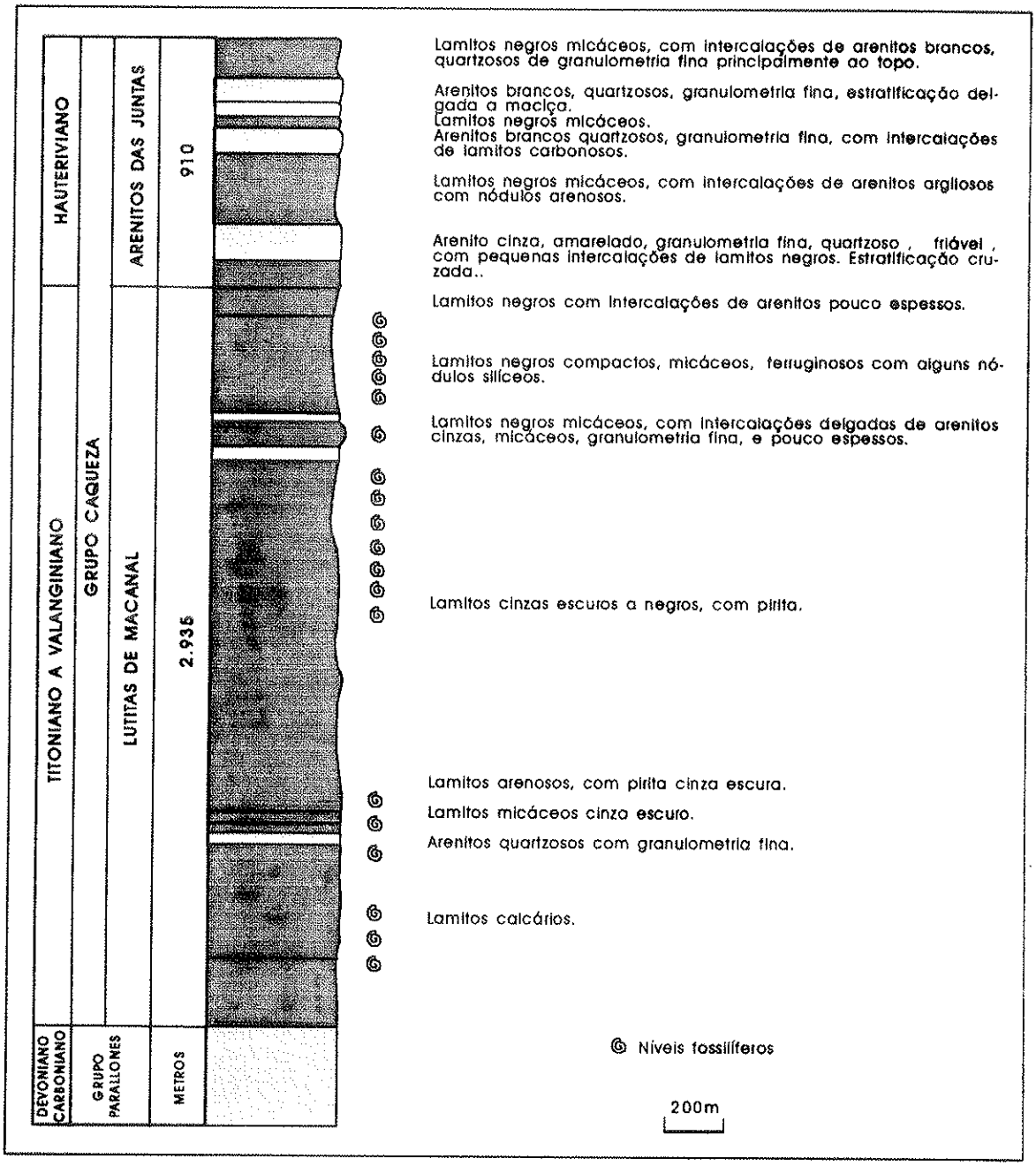


Figura 9 - Coluna estratigráfica das rochas cretáceas no Cinturão Esmeraldífero Oriental. Modificada de Ulloa & Rodríguez, 1979.

5.1.1 Evolução geológica

No Cambro-Ordoviciano ocorreram a deposição, o dobramento e o metamorfismo da seqüência pelítica-arenosa do Grupo Quetame, intrudida posteriormente por um granodiorito (Segovia, 1963). Esta província metamórfica foi logo submetida à erosão até o inicio do Devoniano (410Ma), quando foi afetada por um mar epicontinental cujo limite oriental é o escudo pré-cambriano da Guiana. Neste mar, foi depositada a seqüência litoestratigráfica do Paleozóico Superior que se encontra discordante sobre o Grupo Quetame (Renzoni, 1968).

No Carboniano, o mar foi submetido a forte sedimentação continental (camadas vermelhas) e no final do Carboniano ocorreram movimentos verticais de blocos continentais. Entre o Paleozóico e o Mesozóico, ocorreram eventos verticais e diastróficos que Radelli (1962) relacionou com uma fase tardia do ciclo variscico da orogenia hercínica.

Esta atividade diastrófica na transição entre o Permiano e o Triássico afetou o Oriente Andino e, ainda, o flanco leste da Cordilheira Central, não parecendo estar presente no ocidente andino, onde depositaram-se sedimentos marinhos representados pelo Grupo Dagua (Bürgl, 1964). Esta seria a razão pela qual poderia ser assumido que a transgressão titoniana na Bacia de Cundinamarca chegou ao ocidente andino, e que durante o Jurássico Superior o ocidente andino foi ocupado pelo mar.

Para Segovia (1963), os sedimentos que geraram as rochas clásticas ou bioclásticas do Grupo Farallones indicam uma transgressão marinha com ambiente de águas superficiais e calmas, fato evidenciado pelo bom estado de conservação em que se encontram os fósseis. Para Ulloa & Rodríguez (1979) esta unidade foi depositada num ambiente marinho de águas pouco profundas e de circulação restrita a aberta.

A seqüência litológica do Paleozóico Superior representa um ciclo de avanço e retrocesso do mar, evidente também em outras áreas da Cordilheira Oriental. Durante o Triássico-Jurássico, este setor foi uma região de superfície continental controlada estruturalmente e submetida à erosão. Testemunha destes processos é a formação de molassas na Cordilheira Oriental (Dengo & Covey, 1993).

A seqüência cretácea foi depositada discordantemente, "fossilizando falhas e estruturas". Somente depois da transgressão no Cretáceo, esta região teve certa estabilidade tectônica. A espessura dos sedimentos do Grupo Cáqueza, depositados numa zona axial geossinclinal, sugere uma relação com processos de erosão e interperismo, num meio aquoso, de rochas pelíticas, como por exemplo folhelhos, carbonatos argilosos e xistos, filitos, dos terrenos circundantes (Moreno, 1985; Colleta *et al.*, 1990).

Os grupos Farallones e Quetame que contêm este tipo de rochas são prováveis áreas-fonte para certas camadas, como por exemplo a Formação Calizas del Guávio. Isto implica considerá-los como áreas emersas na época em que foram depositadas as rochas do Grupo Cáqueza Inferior.

A tectônica desta parte da cordilheira é dominada por falhas inversas de alto ângulo, com direção predominante de N32E. Provavelmente, estas falhas comportaram-se, originalmente, como fraturas normais, durante a Orogenia Pré-Jurássica, limitando uma série de blocos paleozóicos (Escobar, 1975; Ulloa, 1980). Posteriormente, movimentos ocorridos no Cretáceo 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 desta orogenia, afetando as falhas antigas.

As rochas do Grupo Farallones afloram na borda ocidental da zona de estudo, em contato falhado com as rochas das unidades suprajacentes. Tais unidades correspondem às formações sedimentares Calizas del Guávio (Titoniano-Berriasiano), as quais afloram no setor SW; e Lutitas de Macanal (Berriasiano-Valanginiano), encontradas na parte central da área de trabalho. É importante mencionar que o contato entre as rochas destas unidades é concordante. Depósitos aluviais e coluviais encontrados nas bordas dos rios representam os fenômenos quaternários.

5.1.2 Grupo Farallones

Definido por Segovia & Renzoni (1965), o Grupo é constituído, da base para o teto, por 110m de arenitos quartzosos, de granulometria fina a conglomerática, com clastos de quartzo de 1cm; 180m de siltitos e argilitos cinzas, com vários níveis

fossilíferos; 850m de quartzitos e argilitos cinzas, verdes e roxos; 1090m de argilitos, quartzitos e conglomerados com intercalações de carbonato (Ulloa & Rodríguez, 1979).

Na área de Chivor-Guávio, o Grupo Farallones encontra-se localizado nas bordas oriental e ocidental, formando duas faixas alongadas com direção NE-SW. Na borda oriental da área encontram-se siltitos maciços estratificados (30cm-2m), com tons verdes, arenitos estratificados (50cm-1m), de granulometria fina; arenitos quartzosos, de granulometria fina, estratificados (2-5m), de tons amarelos; conglomerados polimícticos, com arestas subarredondadas e diâmetros entre 10-70cm. Esta seção do Grupo encontra-se em contato falhado (Falha da Esmeralda), com a Formação Lutitas de Macanal, e forma parte de um anticlinório com flancos abruptos.

Na borda ocidental, foi encontrada uma seqüência sedimentar de 320m, da base para o teto, constituída por siltitos cinzas, com laminação ondulada descontínua, às vezes lenticular descontínua, estratificação média-grossa (10cm-1m). Neste pacote foram encontrados níveis carbonáticos; siltitos com tons esverdeados, estratificação grossa (>2m) e alguns níveis fossilíferos.

O Grupo Farallones encontra-se em contato falhado e discordante com as formações Calizas del Guávio (no Caminho de São Fernando) e Lutitas de Macanal (no Rio Batá). Segundo Ulloa & Rodríguez (1979), o ambiente de formação para estas rochas é marinho, de águas pouco profundas, onde possivelmente existiram pulsos esporádicos de alta energia, pois alguns fósseis apresentam-se bastante fraturados.

Villarroel (1989) classificou os fósseis desta região como *Acrospirifer olssonni CASTER*, *Acrospirifer sp. E*, *Spirifer Kingi CASTER* (Braquiópodos), *Cipricadinia Subindentata CONRAD* (pelecípodos) e *Fenestella venezuelensis WEISBORD* (Briozoo), sendo que dita fauna corresponde a uma idade devoniana inferior-média.

5.1.3 Grupo Cáqueza

Nome dado por Hubach (1957) para uma série de folhelhos negros com intercalações de arenito, siltito e calcário, encontrados no município de Cáqueza, localizado a 80 km ao sudoeste de Bogotá. O autor dividiu este grupo em sete

unidades, assinalando à sua parte superior a denominação de Formação Cáqueza. Guerra (1972), na região do Guávio, entre os municípios de Gachalá e Ubalá, assinalou somente três unidades para este grupo. Neste trabalho foi usada a classificação proposta por Ulloa & Rodríguez (1979), que comporta três divisões: Formações Calizas del Guávio, Lutitas de Macanal e Areniscas de las Juntas.

a) Formação Calizas del Guávio

Proposta por Ulloa & Rodríguez (1979), aflora na parte SW da zona de estudo, com 270m de espessura. Neste estudo foi levantada uma coluna estratigráfica, generalizada, desta formação, ao lado direito da margem do Rio Farallones, no córrego "El Gusano" (Figura 10). Litologicamente é, composta por uma seqüência de lamitos negros, com laminação plana paralela continua, estratificação predominantemente fina (3-10cm); encontrando-se esporadicamente camadas entre 0,40-1m de carbonatos cinzas.

O contato com o Grupo Farallones é falhado (Falha de São Fernando). No local observa-se uma discordância angular de baixo grau com a suprajacente formação, Lutitas de Macanal, com contato falhado (Falha do Garabato), ainda que no Rio Negro seu contato seja normal.

Segundo Ulloa *et al.* (1976), as rochas da Formação Calizas do Guávio foram depositadas em ambiente marinho pouco profundo, com águas possivelmente bem oxigenadas. Estes autores, baseados no registro paleontológico, assinam uma idade titoniana-berriasiana superior (139-116Ma) para esta formação.

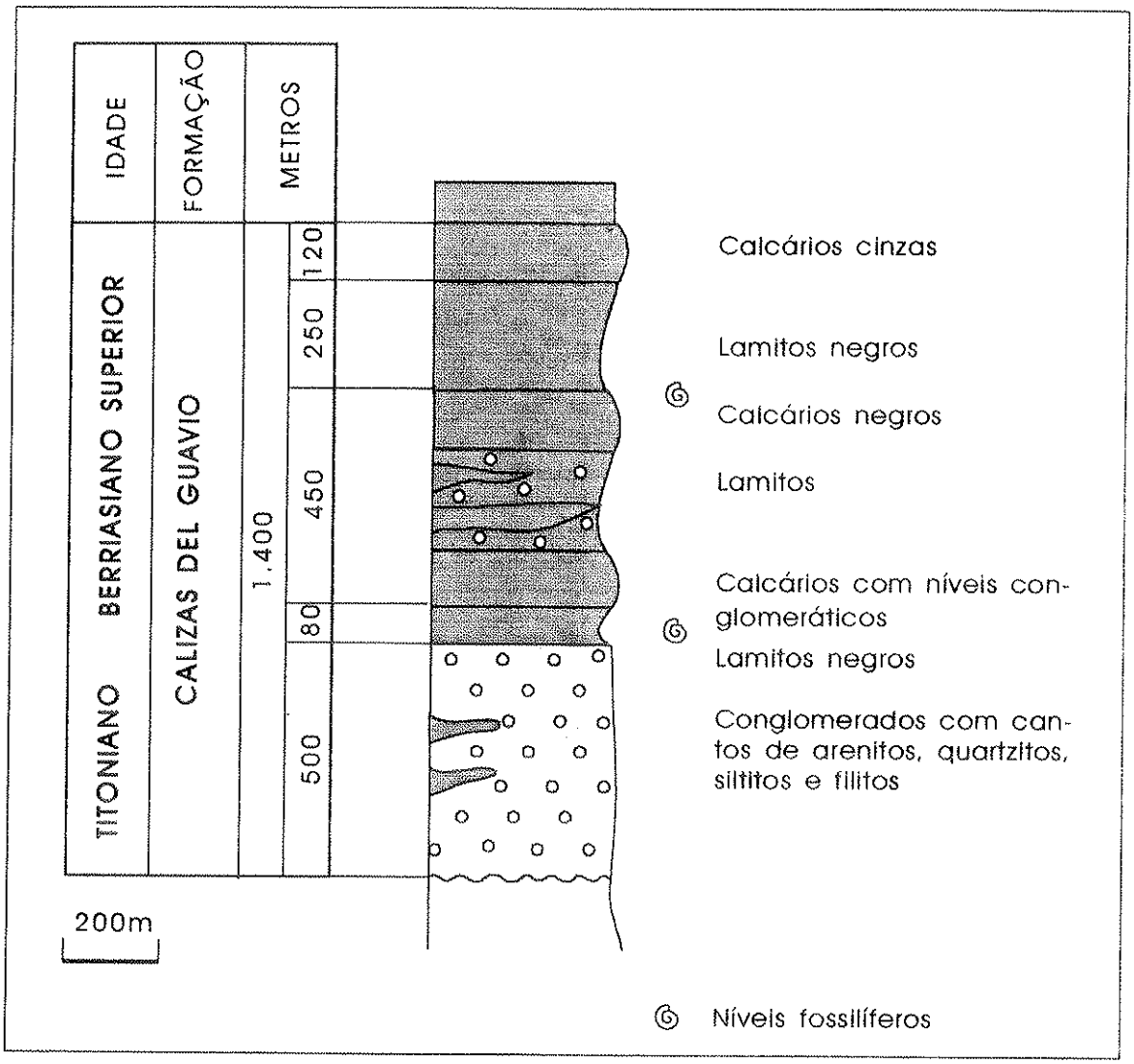


Figura 10 - Coluna estratigráfica generalizada da Formação Calizas del Guávio, levantada na margem direita do Rio Farallones, no Córrego El Gusano.

b) Formação Lutitas de Macanal

Nome proposto por Ulloa & Rodríguez (1979), para um conjunto de folhelhos negros com esporádicas intercalações de carbonatos, arenitos e bolsões de gipsita. A localidade tipo foi estabelecida no Rio Batá, entre os córregos Volador e Esmeralda. Esta formação, na área de estudo, possui uma espessura de 920m, fazendo parte de um sinclinório que atravessa a zona, na parte NW, com direção NE-SW.

A seqüência apresenta uma litologia constituída da base ao teto por: siltitos verdes, compactos, com estratificação grossa; argilitos cinzas, com estratificação fina

e laminação plano paralela contínua fina; lamitos cinzas e negras com estratificação grossa-fina e laminação plano paralela contínua. Estas rochas apresentam alto conteúdo de matéria orgânica, restos de vegetais, lamelibrânquios e amonitas.

Neste estudo foi levantada uma coluna estratigráfica, generalizada, desta formação, no distrito mineiro de Chivor, no Rio Batá (Figura 11).

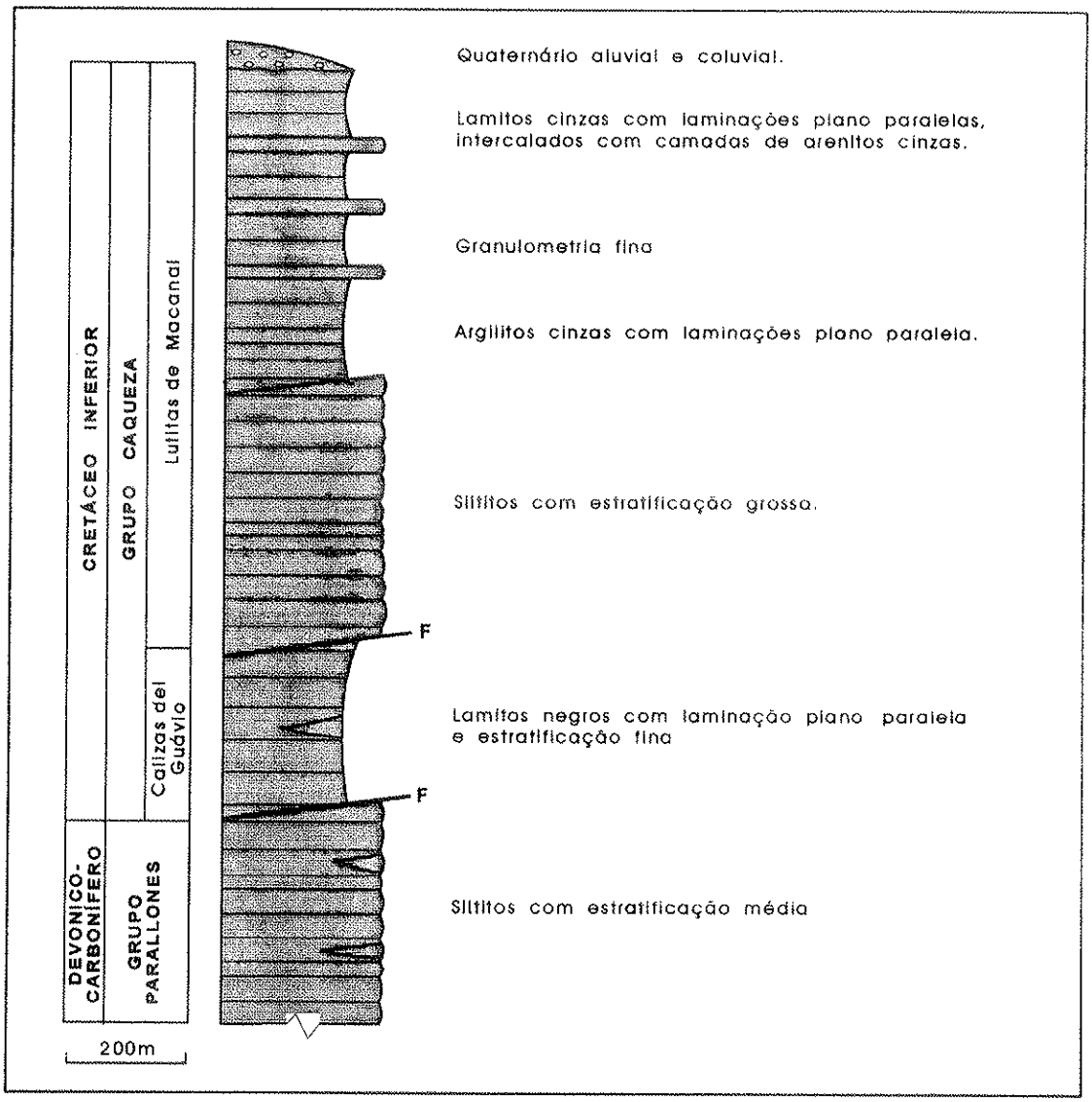


Figura 11 - Coluna estratigráfica generalizada da Formação Lutitas de Macanal. Coluna levantada no canhão do Rio Batá, no distrito mineiro de Chivor.

Nesta formação, encontram-se as brechas, bolsões e nódulos mineralizados contendo esmeraldas. Neste caso, as rochas encontram-se fraturadas em várias direções, acompanhadas ainda de veios de calcita e albita junto com pirita, quartzo e carbonatos. O contato desta formação com a Formação Calizas del Guávio é concordante e falhado, fatos observados perto do Rio Negro, na Falha de Garabato e no leito do Rio Guávio, respectivamente.

Segundo Fabre (1985), a Formação Lutitas de Macanal sugere um ambiente de sedimentação rápida sobre um fundo submetido a correntes fracas, embaixo do nível base das ondas. A presença de lamitos carbonosos com restos de plantas (Weichselia, In: López & Uribe, 1989) sugere uma influência continental marcante. Etayo (1985) reporta para esta formação uma fauna com idade valanginiana (128Ma), na qual encontram-se *Pterotrigonia aff., Lissonia sp. Ind., Raimondiceras raimondia (Gabb), Valanginites sp. Ind., Pseudofavrella ind. Sp. Cf. Garabatei Leanza & Leanza. Nerinea cf. Pseudoconvexa Stanton sensu van Der Osten.*

c) Depósitos quaternários

Os depósitos recentes são representados por coluviões e aluviões, formados nas bordas dos rios e córregos associados. Encontram-se conglomerados polimíticos com clastos de siltitos, arenitos e, em menor proporção, lamitos numa matriz areno-argilosa bastante dura.

5.2 Cinturão Ocidental

Localiza-se no flanco oeste da Cordilheira Oriental, na região do Território Vásquez-Yacopí, nos Estados de Boyacá e Cundinamarca, onde se encontram os distritos mineiros de Muzo, Coscuez e Yacopí (Figura 8), assim como várias manifestações, entre as quais se destacam Peñas Blancas, Quípama, La Corona, Pacho e Cooper (Figura 15). Este cinturão encontra-se entre 850 e 1020m de altitude, com direção N20E.

Beus & Mineev (1972) sugeriram que, neste cinturão, o dobramento e o principal sistema de falhas têm uma direção NNE, de acordo com o trend da cordilheira

(Figura 8), ainda que exista um sistema de falhas e lineamentos, com direção NW, que corta o sistema anterior. Pupo & Rodríguez (1989) sugeriram que o cinturão encontra-se delineado pelo anticlinório Villeta Portones e mencionaram três direções de fraturamento: N35E, N35E/N70E e NW/SE. Hall (1976), de acordo com a mineralogia de Muzo, sugeriu que este cinturão foi originado depois das fases tectônicas principais da Orogenia Andina (Mioceno Superior).

As características regionais deste cinturão foram descritas por Ulloa (1980), que reconheceu seqüências marinhas cretáceas e unidades terciárias predominantemente continentais. São reconhecidas várias unidades estratigráficas que incluem as formações do Cretáceo Superior (97-66Ma), Simití, La Luna, Lisama, La Paz, La Esmeralda, Colorado, Real, Mesa e Limonitas de Pacho, bem como as unidades do Cretáceo Inferior (136-97Ma) Rosablanca, Paja, Arenitos do Cáqueza, San Gil e Tablazo. As esmeraldas encontram-se somente em veios mineralizados presentes nas formações Rosablanca e Paja.

Em alguns estratos das formações Paja e Rosablanca, especialmente naqueles aflorantes nas localidades de La Palma e Yacopí, encontram-se bentonitas, cinzas, vidro vulcânico e rochas piroclásticas. As possíveis fontes para estes materiais poderiam ser as atividades vulcânicas da Paleo-Cordilheira Central. Como será discutido mais adiante, as bentonitas podem ser enriquecidas em berílio, fato importante para a formação das esmeraldas, assim como estar relacionadas com o alto teor e subsequente transporte de elementos terras raras.

5.2.1 Estratigrafia

Os estudos estratigráficos de algumas formações presentes neste cinturão foram realizados por Etayo (1968), na região de Villa de Leyva, e por Fabre (1985), na Serra Nevada do Cocuy. No entanto, não existem estudos estratigráficos detalhados que mostrem a relação e o nível estratigráfico das mineralizações de esmeralda e das camadas que as contêm (Rosablanca e Paja).

a) Formação Rosablanca

Nome assinado por Wheeler (1929 *in* Julivert *et al.*, 1968), para um conjunto de calcários cinzas, presentes no Morro Rosablanca, no denominado Território de Mares. Na área de estudo, aflora na parte noroeste, numa superfície de aproximadamente 30km^2, formando o núcleo de um anticlinório conhecido como "A Chapa".

Neste estudo foi levantada uma coluna estratigráfica, generalizada, desta formação (Figura 12). Consiste de uma sucessão de camadas de calcários de granulometria fina, cor cinza, estratificação grossa, espessura de camadas entre 0,4-2m, limites plano paralelos e intercalações de folhelhos negros. Segundo Rodríguez & Ulloa (1994), possui 400m de espessura.

O contato entre esta formação e a suprajacente (Formação Cumbre) não ocorre na área de estudo. No entanto Ulloa & Rodríguez (1979) mostraram que tal contato é concordante. O limite com a Formação Paja é definido pelo desaparecimento dos estratos de carbonato e o começo dos níveis predominantemente argilosos.

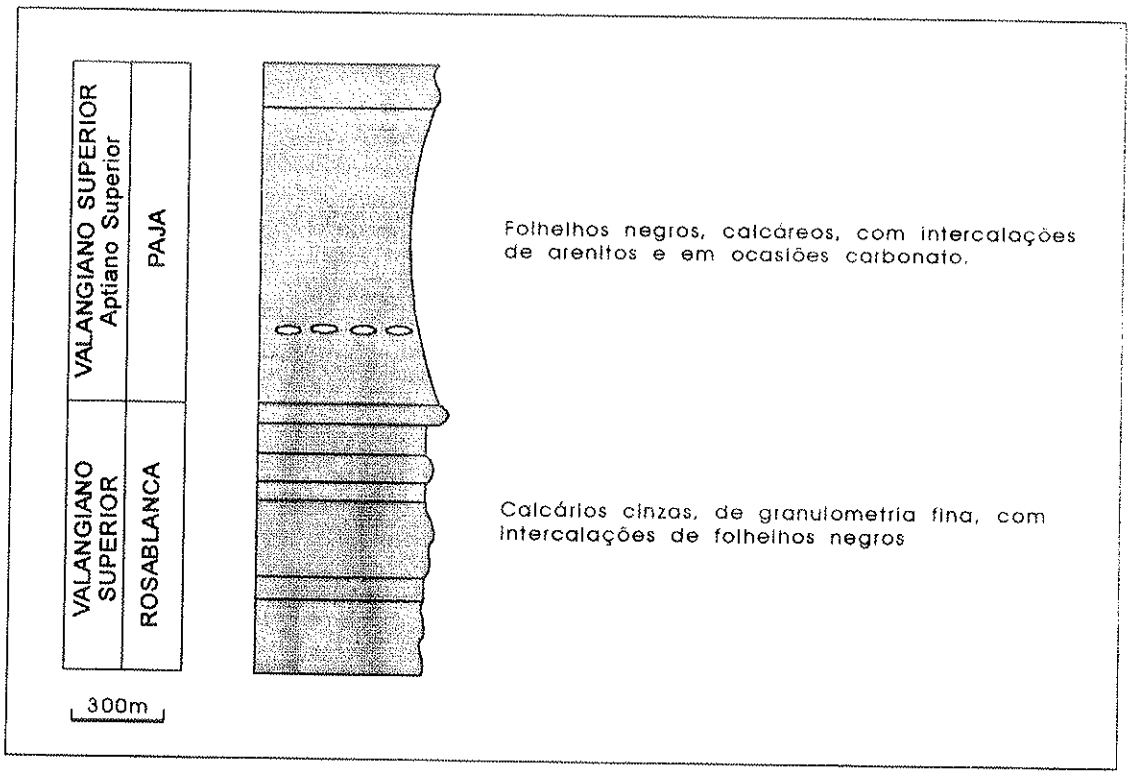


Figura 12 - Coluna estratigráfica generalizada da Formação Rosablanca em contato com a Formação Paja. Levantada núcleo do anticlinório conhecido como "A Chapa".

Neste estudo não foram coletados fósseis. No entanto Rodríguez & Ulloa(1994), baseados na fauna presente, sugeriram uma idade valanginiana superior. Bürgl (1954) indicou que é do Valanginiano. Etayo (1968) datou-a como do Valanginiano Superior, podendo conter zonas do Hauteriviano Inferior. Pava (1976 *In* Etayo, 1985) sugeriu que esta fauna seja representativa do Valanginiano Inferior (128Ma).

As características litológicas e a presença de moluscos de concha grossa sugerem que a Formação Rosablanca foi depositada em condições costeiras e neríticas pouco profundas, típicas dos ambientes marinhos rasos (Ward *et al.*, 1973). Pava (In Etayo, 1985) sugeriu que os sedimentos desta formação provêm da plataforma. Neles, evidencia-se uma evolução de ambientes de costa contíguos à lhanura marinha.

b) Formação Paja

Segundo Julivert *et al.* (1968), o nome foi atribuído por Wheeler (1929). Morales *et al.* (1958) usaram este termo Formação Paja, pela primeira vez, para representar uma seqüência estratigráfica composta principalmente por folhelhos negros, levemente carbonáticos e micáceos, contendo lentes de carbonato. Sua localidade tipo encontra-se no Córrego Paja, afluente do Rio Sogamosos, localizado a 1km ao norte da Ponte Tablazo.

Na área de estudo, esta formação aflora no setor nordeste, nas seções da estrada que liga os municípios de San Martín-Otanche-Muzo-Chiquinquirá. Foi levantada uma coluna estratigráfica, generalizada, desta formação (Figura 13). Consiste, em sua parte inferior, de uma sucessão de folhelhos negros, com lentes de arenitos, ligeiramente carbonáticos, de 5-20cm de diâmetro, paralelos à estratificação, além de amonitas piritizadas.

Na parte média encontram-se siltitos e níveis de arenitos amarelos, em camadas de 10-20cm de espessura; ocasionalmente apresentam-se camadas de rochas carbonáticas entre 0,5-1m de espessura, com veios de gipsita. No topo da formação encontra-se uma alternância de: arenitos de granulometria fina; cinzas; estratificados, com camadas entre 0,5-2m de espessura; e folhelhos negros, com nódulos de hematita e de pirita.

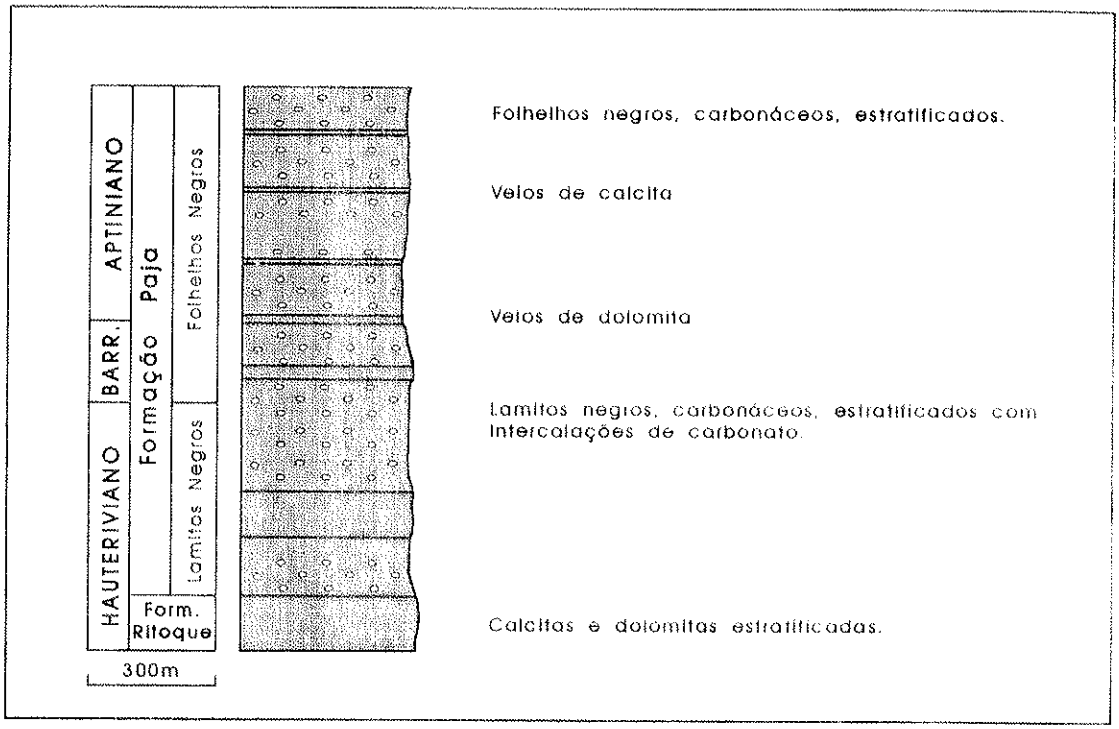


Figura 13 - Coluna estratigráfica generalizada da Formação Paja, levantada na margem direita da estrada que liga os municípios de Muzo e Otanche.

Na região de Villa de Leyva, Etayo (1968) calculou uma espessura de 900m para esta formação. Em Muzo, Ulloa (1980) e Bürgl (1956) calcularam uma espessura de 1000 e 5000m, respectivamente. Neste estudo foi registrada uma espessura de aproximadamente 800 metros.

Bürgl (1954) determinou uma idade hauteriviana inferior-aptiana superior para esta formação, na área de Muzo, pela presença de *Olcostephanus cf. Boesei* (Riedel), *Heinzia* (Gerhardtia) *Velenzienses* Hyatt, *Acanthohoplites acustecostatus* Riedel, *Parahohoplites obliquos* Ridel, *Colombiceras alexandrina* (D'Orbigny), *Colombiceras* aff. *Tobleri* Jacob-Riedel.

Etayo (1968) indicou uma idade hauteriviana-aptiano superior, na área de Villa de Leyva, pela existência de *Olcostephanus boesei* Riedel, *Olcostephanus* aff. O. *delicatecostatus* Hass, *Olcostephanus* (Rogersites) aff O. *boussingaultii* (D ' Orb), *Pseudohaploceras incertum* Riedel, *Anycloceras degenhardtii* (Burch), *Pulchellia*

fascinata Gerhardt, *Cheloniceras Subnodosocostatum* (Sinzow), *Procheloniceras* aff. P. *Albrectiaustriae* (Hohenegger), entre outros.

Rodríguez & Ulloa (1994) assinalaram uma idade valanginiana superior-aptiana superior pela presença de *Pseudoosterella Ubalensis* Haas, *Phylloceratidae* gen. Sp. Indet, *Eodesmoceras* sp.?, *Acanthohoplites odiosus* Es?, *Ridelites obliquus* (Riedel)?, entre outros.

Etayo (1968) interpretou diferentes ambientes para cada um dos segmentos em que foi dividida esta formação. Para o segmento inferior, considerou uma sedimentação tranqüila e um meio redutor com pouca circulação profunda, razão pela qual não houve desenvolvimento de vida bentônica. Estas condições podem ser relacionadas com restrições na circulação marinha associada com barras litorais. No segmento médio, evidencia-se um depósito em lhanuras salinas intermarinhas com uma progressiva abertura da influência marinha.

5.3 Mar cretáceo da Colômbia

Os estudos paleogeográficos relacionados com o Cretáceo da Colômbia iniciaram-se com os trabalhos de Schuchert (1935), nos quais o autor indica que todo o país esteve emerso durante os lapsos denominados por ele de "Cretáceo Mais Inferior" e "Cretáceo Mais Superior", encontrando-se submerso somente no período intermediário. Depois deste autor, outros pesquisadores têm realizado diversos mapas paleogeográficos do Cretáceo Colombiano. Destacam-se as seguintes tendências neste período:

1) A Serra Nevada de Santa Marta esteve emersa durante todo o Cretáceo. A atual Cordilheira Central era uma área emersa na forma de cordilheira ou arco de ilhas, durante diversos períodos do Cretáceo, junto com os maciços de Santander, Floresta e Quetame (Kammer & Mojica, 1996). Este último fenômeno poderia ter aportado materiais detríticos para a formação das camadas sedimentares da atual Cordilheira Oriental (Figura 14).

2) Vulcanismo na Cordilheira Central (Etayo *et al.*, 1969; Duque-Caro, 1990). Tal vulcanismo mostra-se ativo desde o começo do Cretáceo, e ainda hoje as suas manifestações são evidentes. Porém, a sua maior atividade foi no Valanginiano-

Barremiano (Aspen & McCourt, 1986 *in* Cooper *et al.*, 1995), como resultado da acresção de crosta oceânica ao longo da Falha de Romeral.

O fato anterior indica que, na parte ocidental da atual Cordilheira Oriental houve vulcanismo ácido, e que seus produtos cairam no Mar Cretáceo, que ocupa a atual Cordilheira Oriental. O fato é evidenciado no campo pela presença de cinzas e rochas piroclásticas, dentro das camadas sedimentares cretáceas, além da existência de bentonitas nas formações Luna (Premovic *et al.*, 1986) e Paja (fato reconhecido durante os trabalhos de campo) Estas questões serão discutidas mais adiante, bem como a sua relação com a presença de elementos terras raras nas rochas e de relações isotópicas Rb/Sr na esmeralda.

3) Paleobaixos anteriores à inundação predefinem a configuração do mar invasor (Hubach, 1931; Belding, 1954; Radelli, 1967). Subsequentemente foram desenvolvidos por inundações, mares nas zonas do Caribe e na parte central da atual Cordilheira Oriental, com intercâmbio faunístico entre os mares (Bürgl, 1961).

Com o objetivo de delinear os contornos que encerram áreas mínimas de depósito deste mar, Etayo *et al.* (1969) definiram as colunas cretáceas e outras informações estratigráficas em diferentes localidades colombianas. Logo consideraram, dentro de cada coluna, as zonas paleontológicas mais baixas, normalmente separadas das camadas subjacentes pré-cretáceas por uma sucessão de sedimentos detríticos mais ou menos espessas.

Tais autores através de colunas estratigráficas ligaram as zonas contemporâneas do Berriasiano-Valanginiano, Hauteriviano-Barremiano, Aptiano e Albiano, mostrando que estas expandiriam-se através do tempo.

É importante mencionar que as mineralizações esmeraldíferas encontram-se encaixadas em rochas do Titoniano-Berriasiano Superior (Formação Calizas del Guávio), Berriasiano-Valanginiano (Formação Lutitas de Macanal), Hauteriviano-Albiano (Formação Paja) e Berriasiano-Valanginiano (Formação Rosablanca). Durante tais períodos o mar ocupou a parte central da cordilheira, envolvendo ainda os cinturões esmeraldíferos (Figura 14). Além disso, trangressões e regressões marinhas geraram depósitos evaporíticos possivelmente relacionados com estas mineralizações.

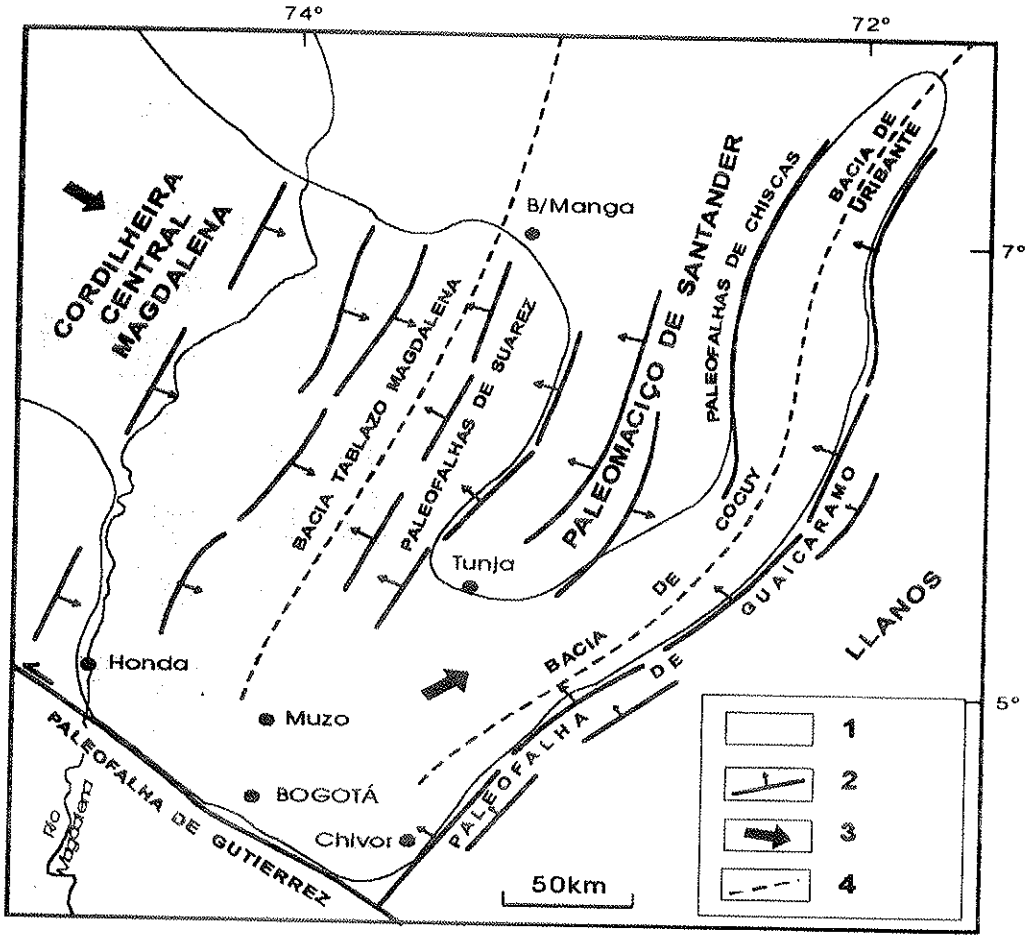


Figura 14 - Bacias sedimentares do Cretáceo Inferior ao este da Cordilheira Central e atual Cordilheira Oriental. 1) Extensão do mar Berriasiano-Valanginiano. 2) Falhas normais durante a fase de extensão. 3) Avance do mar Barremiano. 4) Eixos de subsidência localizados ao leste e oeste do paleomaciço de Santander. Note-se a localização das minas de Chivor e de Muzo. Modificada de Fabré, 1987.

Os produtos evaporíticos deste mar e as mineralizações associadas com estes, são amplamente distribuidos na parte central da Cordilheira Oriental, (Figura 15) como é apresentado a seguir.

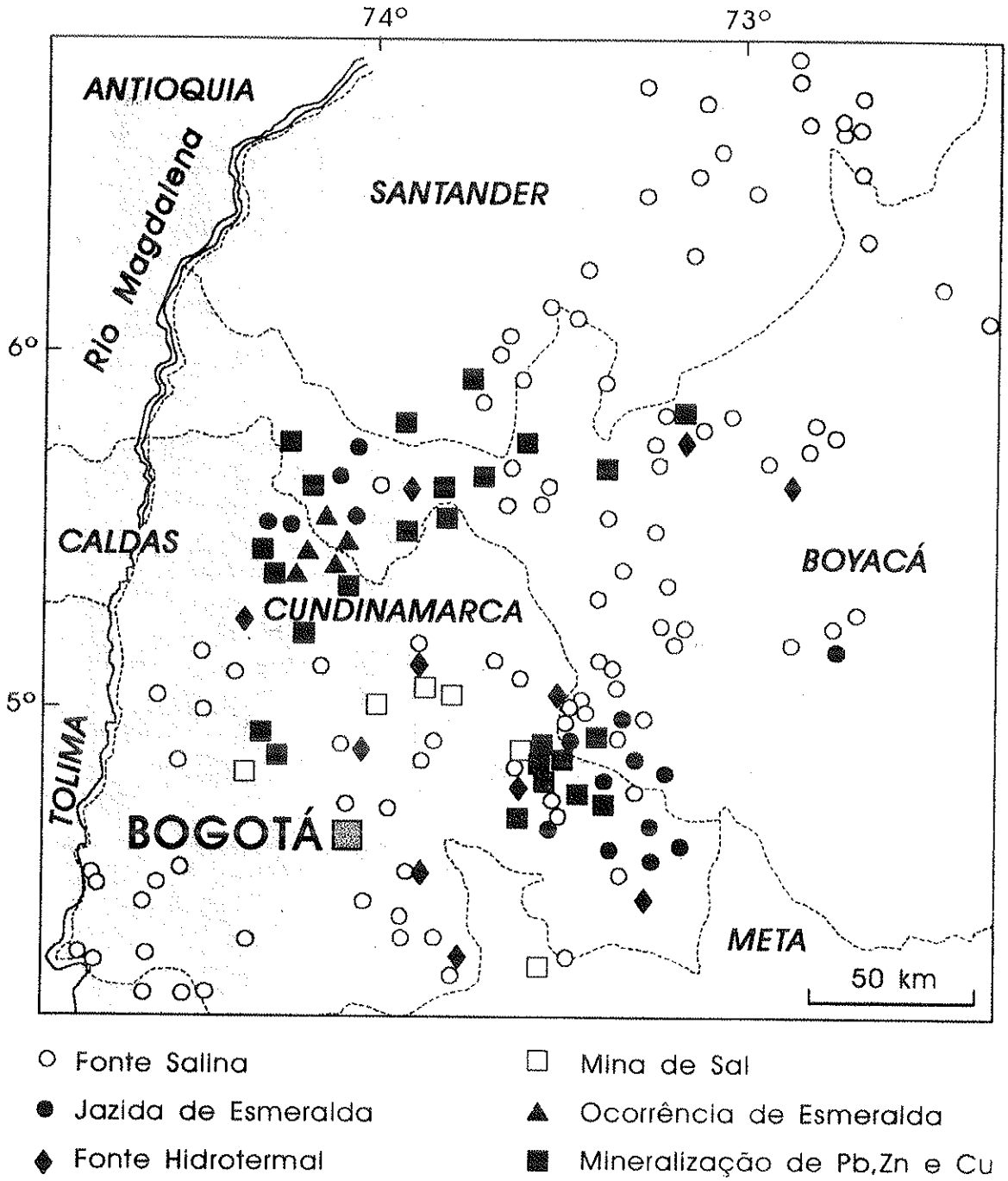


Figura 15 – Localização das jazidas e ocorrências de esmeralda da Colômbia, e sua relação geográfica, com os corpos evaporíticos cretáceos, mineralizações de Pb-Zn e Cu, fontes salinas e hidrotermais, amplamente distribuídos nas áreas adjacentes aos depósitos esmeraldíferos. Modificada de Ordóñez, 1993.

5.4 Corpos evaporíticos da Cordilheira Oriental

As camadas cretáceas presentes na parte central da cordilheira foram depositadas sob condições marinhas rasas. São reconhecidas quatro seqüências evaporíticas nesta região (Scheibe, 1922; Hubach, 1957; Buis, 1965; Ujueta, 1968; McLaughlin, 1972; Briceño *et al.*, 1990). As características dos corpos evaporíticos e minas de sal foram compiladas por McLaughlin & Arce (1972) e Briceño *et al.* (1990). A partir de análises palinológicas e paleoambientais, estes autores concluiram que o sal das minas de Zipaquirá e Nemocón possui uma idade mínima valanginiana-barremiana, sendo depositada num ambiente de lagoa costeira.

A maioria das minas de sal da cordilheira ocorre dentro de corpos evaporíticos, associados com estruturas tipo anticlinório, as quais apresentam camadas estratificadas de folhelho negro carbonoso, geralmente brechado, e argilito laminado com bandas de pirita. Paralelos às camadas, ocorrem veios de calcita lenticular que podem atingir 20cm de espessura. Na mina de sal de Zipaquirá, estes veios de carbonato hidrotermal contêm cristais de quartzo que preencheram espaços vazios.

Freqüentemente são encontrados, nos flancos da cordilheira, camadas de sal lixiviado junto com pirita/hematita, gipsita e calcita, além de abundante matéria orgânica. Nas regiões esmeraldíferas, como é o caso das minas de Muzo, Coscuez, Yacopí, Somondoco, Ubalá e Gachalá, encontram-se depósitos evaporíticos.

O fato anterior mostra a clara associação entre as mineralizações de esmeralda e o sal cretáceo (Figura 15).

Ordóñez (1993), no estudo das inclusões fluidas nas esmeraldas e minerais associados destas localidades, reconfirmou a íntima associação entre as esmeraldas e o sal, pela presença de halita e silvita como minerais de saturação, além da alta salinidade da fase aquosa destas inclusões.

McLaughlin (1971) menciona a possibilidade que os depósitos de gipsita de Gachalá, Cinturão Oriental, sejam o produto da concentração residual de uma seqüência evaporítica após a dissolução da halita. Estes depósitos apresentam uma aparência brechóide, possivelmente associada com brechas de colapso, o que confirmaria a interpretação.

Desta maneira se explicaria o alto conteúdo de sódio, necessário para a forte albitização nas minas de esmeralda. Igualmente, permite explicar a presença de cloro nas inclusões fluidas de minerais. Este anion (Cl^-) pode formar complexos iônicos solúveis, que permitem o transporte de elementos químicos, formando minerais nos depósitos esmeraldíferos. O magnésio, contido nas dolomitas, também poderia ter sua origem em ditas seqüências evaporíticas lixiviadas.

O berílio tambem poderia ter sido lixiviado dos lamitos ou folhelhos amplamente distribuídos na região, sendo que somente se necessita uma pequena quantidade deste elemento para a formação da esmeralda (Beus & Mineev, 1972). A origem do cromo poderia ser explicada de maneira similar. A solução mineralizante possivelmente teve uma origem sedimentar, fato discutido em capítulos posteriores, onde água meteórica e/ou conata presa nos sedimentos, na sua migração pelos mesmos, foi assimilando, por lixiviação, íons ou complexos iônicos solúveis, sob condições dos fluidos, sendo precipitados estes complexos quando houve alguma mudança no fluido-temperatura, pressão, Eh, pH, entre outros.

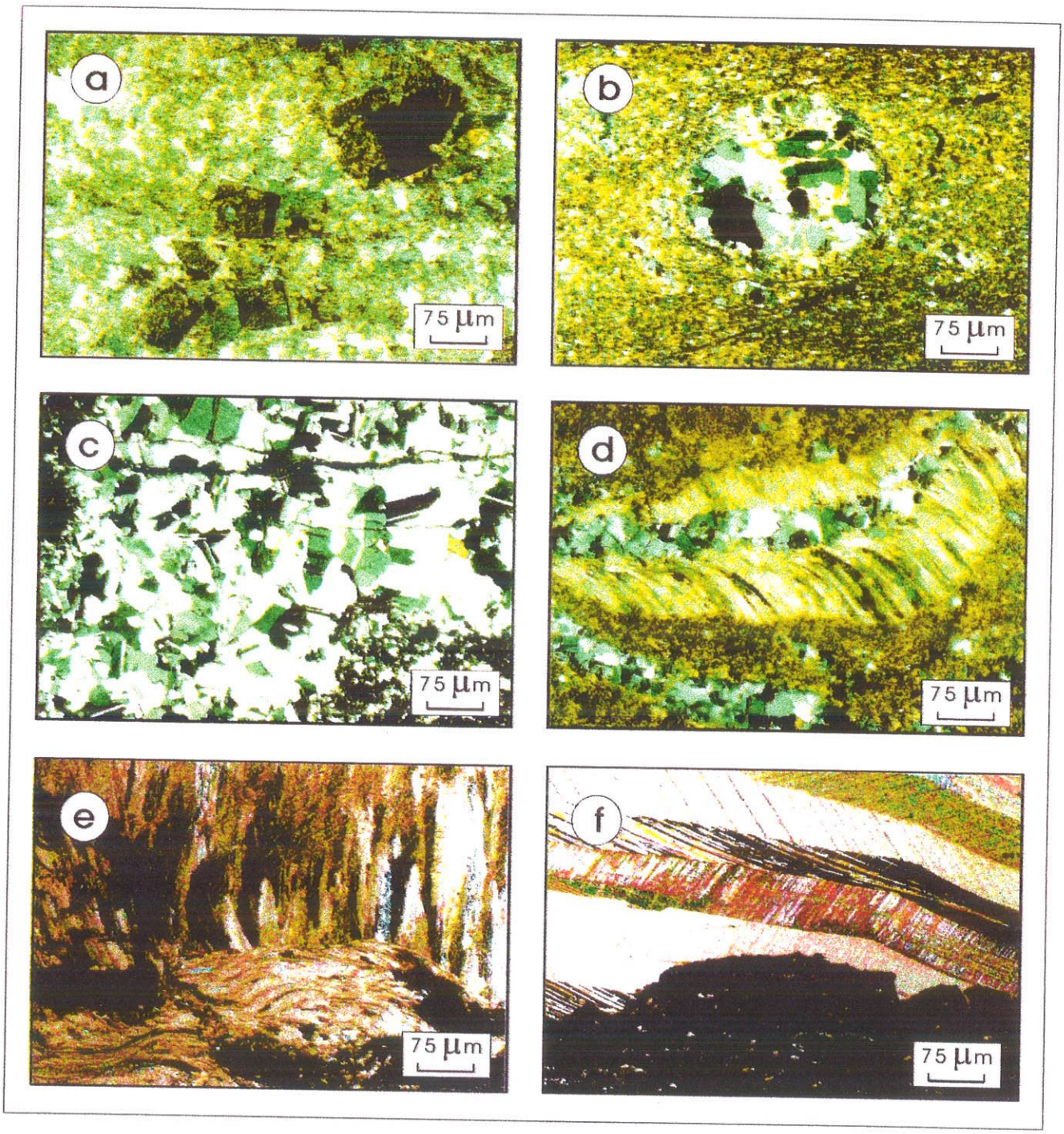
6. MINERAIS DE ROCHAS E VEIOS DOS CINTURÕES ESMERALDÍFEROS

Na Cordilheira Oriental da Colômbia, as minas de esmeralda definem dois cinturões de mineralização, presentes nos flancos da Cordilheira e separados aproximadamente por 110 km, denominados Cinturão Oriental e Ocidental, respectivamente. O primeiro localiza-se na região denominada Território Vásquez-Yacopí, onde são encontrados os distritos mineiros de Muzo, Coscuez, Peñas Blancas, Quipama e Yacopí. O segundo é delineado pelas minas de Las Cruces, Vega de San Juan, Ubalá, Gachalá, Somondoco e Chivor (Figuras 8 e 16).

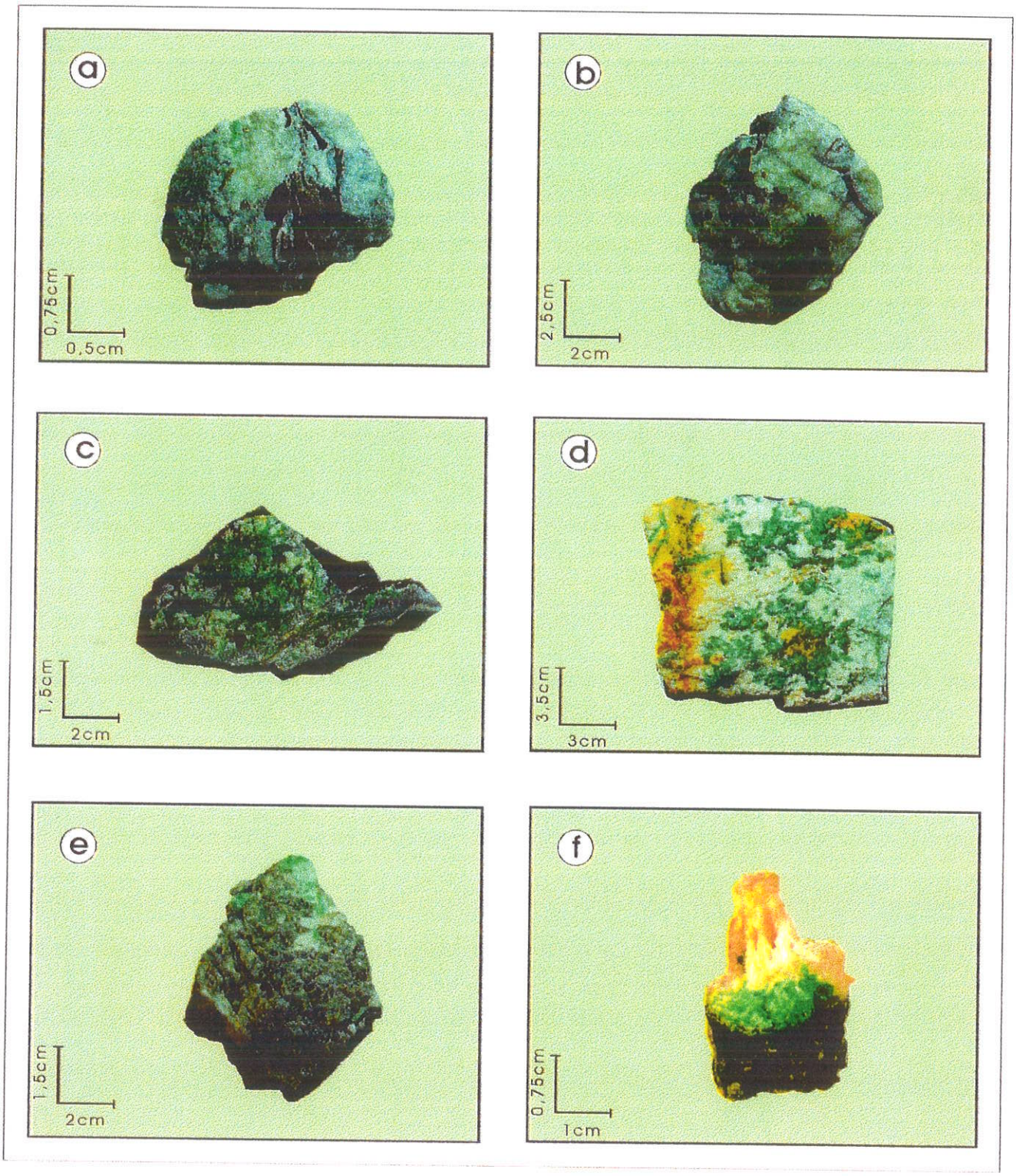
Estas mineralizações estão localizadas em formações sedimentares marinhas, do cretáceo inferior ao médio (Scheibe, 1926; Bürgl, 1955; Forero, 1987; entre outros), pertencentes às unidades estratigráficas Calizas del Guávio, Lutitas de Macanal e Areniscas de Las Juntas (Bürgl & Nicholl, 1959; Hall, 1976; Giuliani *et al.*, 1992; Cheilletz *et al.*, 1994), situadas no Cinturão Oriental, e às unidades Paja e Rosa Blanca (Medina, 1970; Escovar, 1975; Ulloa, 1980; Kozlowski *et al.*, 1988), localizadas no Cinturão Ocidental.

Em geral, a associação mineralógica nestas áreas esmeraldíferas é típica dos depósitos de média a baixa temperatura. A tabela 6 mostra a forma de apresentação e a abundância da maioria dos minerais encontrados nas minas. É importante mencionar a presença de albita e fluorita nos locais de estudo, sendo difícil encontrar um depósito de berilo que não contenha algum destes dois minerais. A paragênese berílo-albita-fluorita permite explicar o transporte do berílio através de soluções hidrotermais ricas em sódio e flúor (Beus & Mineev 1972).

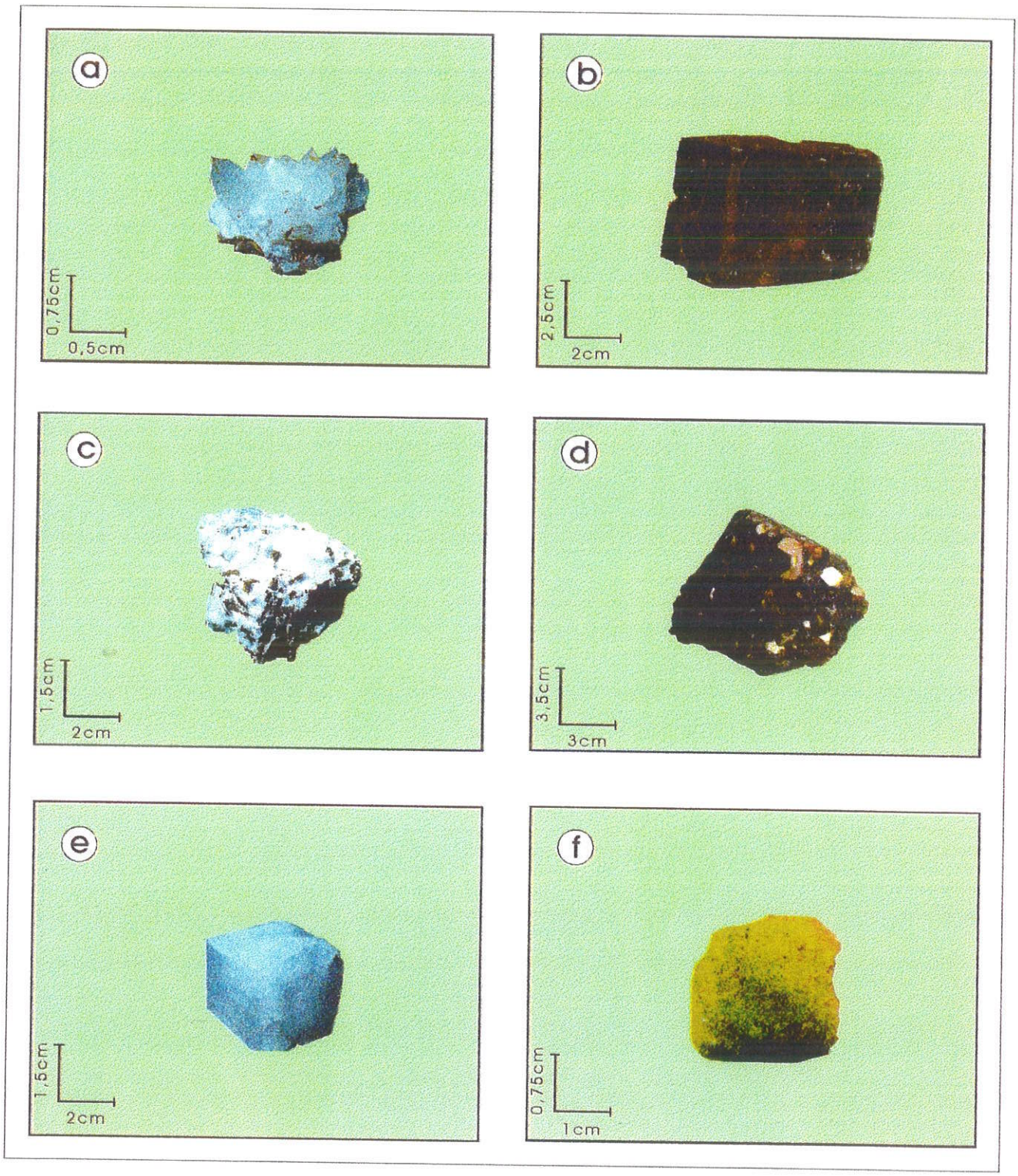
As esmeraldas colombianas ocorrem em bolsões, nódulos, veios e lentes, freqüentemente relacionados com corpos metassomatizados, associados a brechas de falha (Pranchas 2 e 3). Os minerais predominantes nas zonas mineralizadas são calcita, dolomita, albita, quartzo e pirita, alguns minerais acessórios são parisita, aeuclásio, azurita, malaquita e mica (Pranchas 4 e 5).



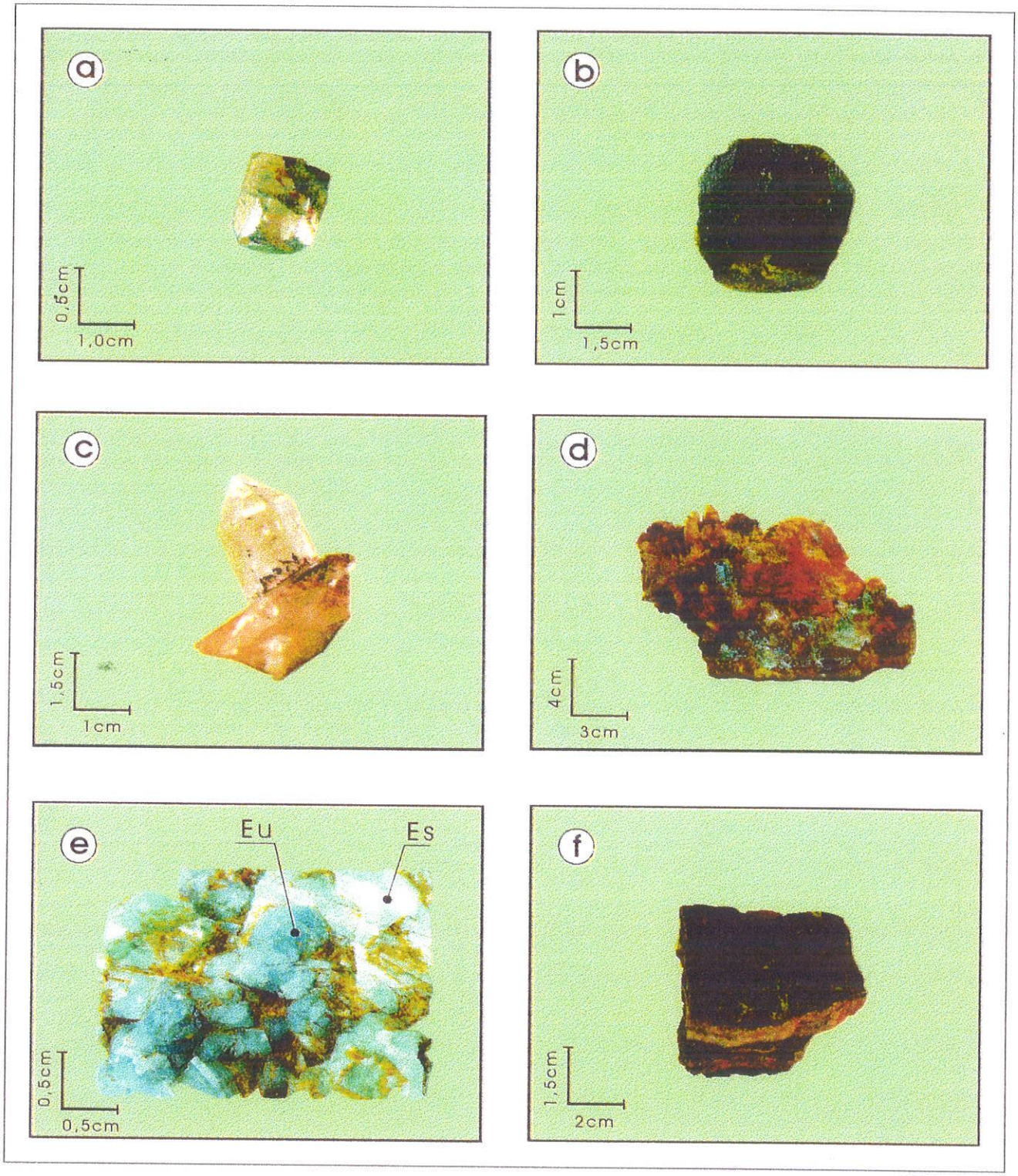
Prancha 2 -Microfotografias de seções delgadas dos veios mineralizados, associados com a esmeralda, apresentando vários minerais e rochas. (a) pirita, albita e quartzo, (b) quartzo, albita, lamito e pirita, (c) albita-quartzo e argilo-minerais, (d) calcita-dolomita, albita, argilo-minerais e quartzo, (e) calcita-dolomita e folhelho e (f) folhelho-calcita.



Prancha 3 - Forma de ocorrência de algumas esmeraldas colombianas: (a) e (b) em lentes, em contato com o folhelho, associadas com pirita, calcopirita e plagioclásio; (c) e (d) em veios hidrotermais, em contato com o folhelho, associadas com albita, calcita, quartzo e caulinita; (e) e (f) em nódulos, em contato com o siltito, associadas com albita, dolomita e quartzo.



Prancha 4 - Minerais comuns das regiões esmeraldíferas colombianas. (a) calcita, (b) dolomita com terras raras, (c) albita-pirita, (d) folhelho-pirita-calcopirita, (e) calcita, (f) água-marinha; este mineral somente tem sido encontrado na mina de Gachalá.



Prancha 5 - Minerais encontrados em algumas minas de esmeralda da Colômbia. (a) euclásio, (b) parisita, (c) quartzo, (d) azurita-malaquita-quartzo, (e) euclásio-esmeralda, (f) brammallita

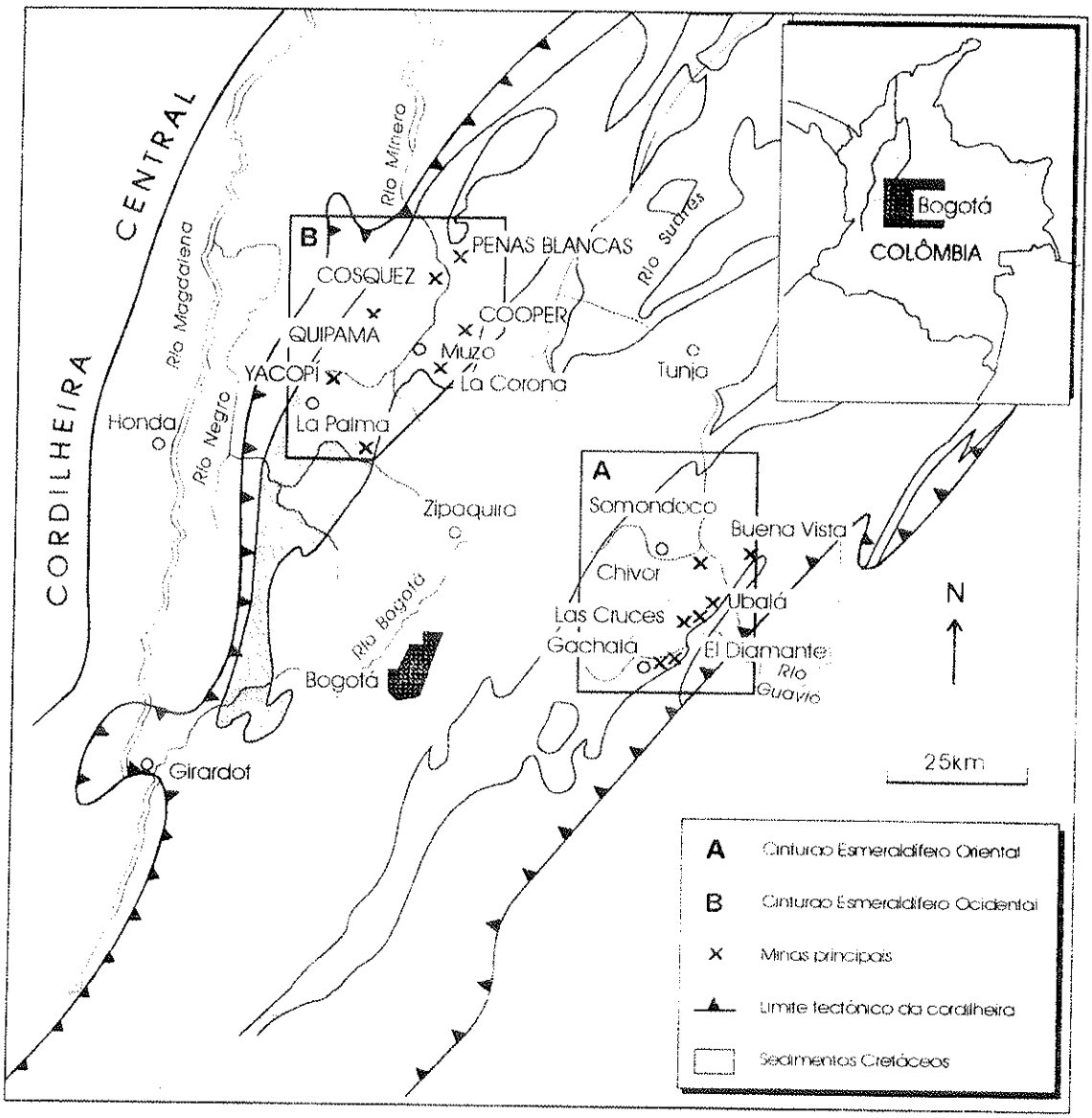


Figura 16 – Localização geográfica das principais minas de esmeralda da Colômbia no Cinturão Esmeraldífero Oriental (A), localizado no Território Vásquez-Yacopí, e Ocidental (B), encontrado na região do Guávio, bem como a sua relação com os sedimentos marinhos de idade Cretácea e, os limites tectônicos da Cordilheira Oriental. Modificada de Colleta *et al.*, 1990; Ordóñez, 1993 e Cheilletz *et al.*, 1995.

Mineral	Localização	Abundância
Calcita	Veios, lentes, folhelho negro, bolsões e nódulos.	Abundante no Cinturão Oriental.
Dolomita	Veios, lentes e corpos metassomatizados.	Abundante.
Quartzo	Veios, lentes e drusas.	Abundante no Cinturão Ocidental.
Albita	Lentes e rochas metassomatizadas.	Abundante.
Pirita	Veios, folhelhos e corpos metassomatizados.	Amplamente distribuída.
Barita	Veios e lentes.	Comum em Muzo.
Calcopirita	Veios e lentes.	Pequenas quantidades.
Apatita	Lentes metassomatizadas.	Pouco comum.
Fluorita	Veios e bolsões.	Comum em Chivor.
Parisita	Veios.	Encontrada somente em Muzo.
Micas	Veios.	Pouco comuns.
Esmeralda	Veios, lentes, nódulos e bolsões.	Pouco comum.
Euclásio	Veios.	Pouco comum.
Gipsita	Bolsões e nódulos.	Comum em Chivor.
Azurita	Veios.	Pouco comum.
Caolinita	Bolsões.	Pouco comum.
Malaquita	Veios.	Pouco comum.
Ankerita	Veios.	Pouco comum.
Enxofre	Bolsões, lentes, diques, veios e pacotes.	Comum em Muzo, Coscuez e Yacopí.
Epídoto	Associado com clorita nos veios.	Pouco comum.
Pirofilita	Veios.	Pouco comum.
Esfalerita	Veios	Pouco comum

Tabela 6 - Localização e abundância dos minerais encontrados na maioria das minas de esmeralda da Colômbia.

As esmeraldas ocorrem principalmente dentro de veios finos ou nas bordas e centro de bolsões albitizados e metassomatizados. A parisita da região de Muzo ocorre sempre associada dentro dos veios, podendo se tornar mineral indicativo para a exploração esmeraldífera.

A seguir, é apresentada a descrição dos minerais encontrados nas minas:

Calcita, $CaCO_3$

Dentre das suas características físicas, a calcita, estrutura hexagonal-R3c, apresenta clivagem perfeita {1011}, partição ao longo das lamelas de geminação segundo {0112}, dureza 3 sobre a clivagem e 2,5 sobre a base, peso específico de 2,72, brilho vítreo a terroso, cor usualmente branca, podendo ser colorida variadamente, dependendo das impurezas (Hurlbut & Klein, 1991).

A calcita é o principal mineral encontrado nas minas do Cinturão Ocidental, formando veios, brechas, lentes, bolsões e nódulos. No Cinturão Oriental pequenos cristais de calcita preenchem alguns veios hidrotermais (Prancha 4a). Nas minas de Muzo, pequenos cristais de calcita encontram-se nos veios mineralizados e disseminados dentro da rocha encaixante.

Hall (1976), a través de estudos físico-químicos deste material, determinou a existência de quatro gerações de calcita nas minas do Cinturão Oriental. Estas gerações são evidenciadas no campo, pelas associações mineralógicas, calcita-pirita, calcita-albita, calcita-esmeralda e calcita-dolomita.

Além disto é clara a diferença no tamanho, cor e alteração da calcita, bem como a sua distribuição dentro dos veios, lentes e bolsões mineralizados, por exemplo, as associações calcita-dolomita e calcita-pirita, frequentemente são encontradas em pequenas fraturas mineralizadas, a associação calcita-albita, encontra-se dentro ou perto dos veios que contêm à associação calcita-esmeralda.

Nas áreas onde a atividade hidrotermal foi maior, a calcita substitui quase 45% da albita formada na diagênese dos folhelhos negros. Os processos de carbonatação podem ser considerados como antecessores aos processos de formação da esmeralda dentro das áreas mineralizadas. Algumas calcitas dos veios mineralizados contêm mais de 0,3%, em peso, de terras raras e quantidades de Be acima de 9 ppm, enquanto o folhelho apresenta entre 1 e 5 ppm deste último elemento (Beus, 1976).

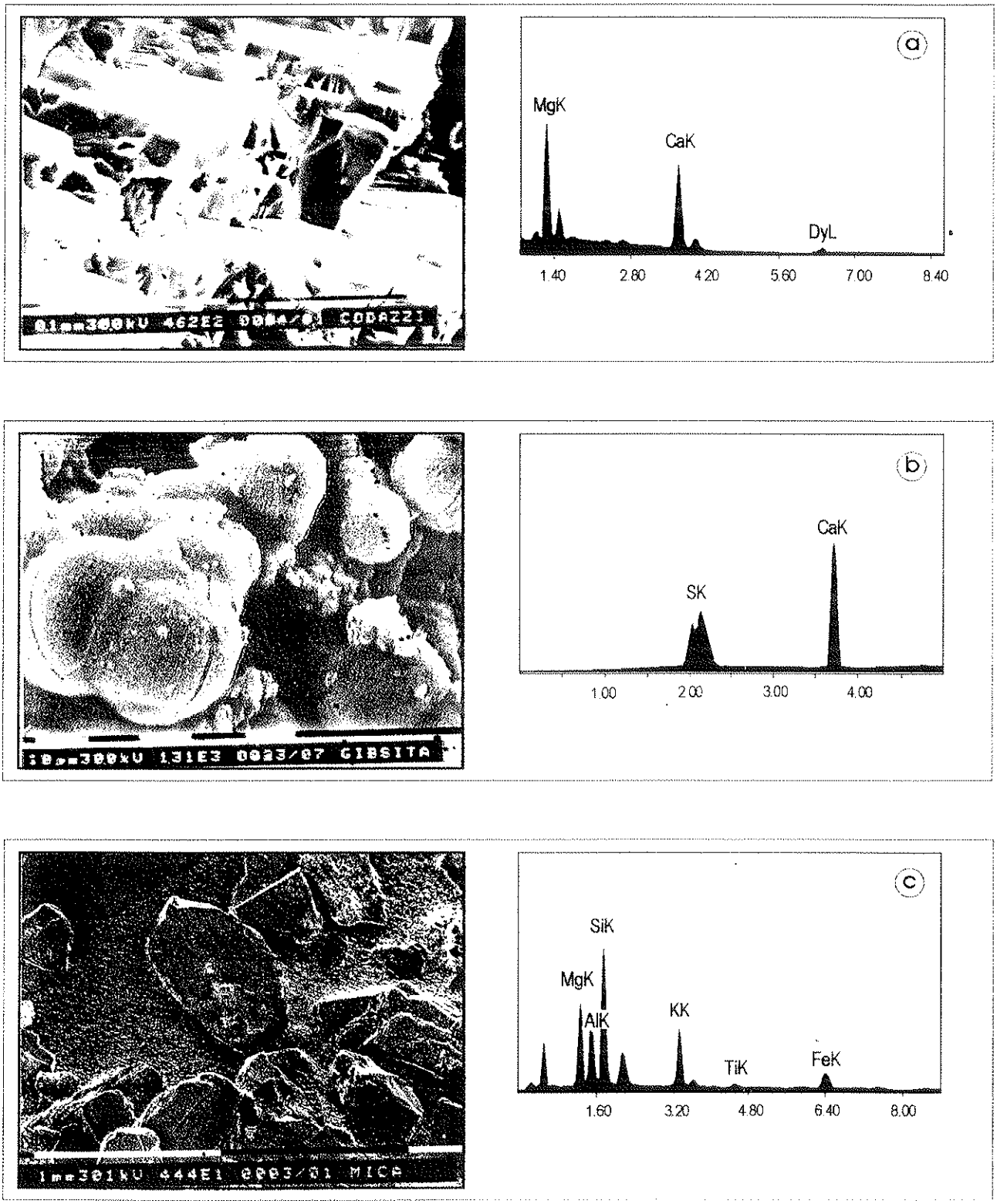
A calcita forma cristais anhédricos nos veios (Prancha 4a). A geminação laminar sobre {0112} está praticamente restrita a este carbonato, sendo útil na sua identificação. Esta geminação pode estar relacionada a esforços tectônicos, já que calcita crescida sobre a calcita geminada mais antiga (relacionada com a esmeralda),

não apresenta esta geminação. Isto comprova também a ocorrência de eventos mineralizantes posteriores depois da formação da calcita original -e conseqüentemente da esmeralda. Os cristais anédricos maiores freqüentemente apresentam figura de interferência biaxial, com ângulo 2V de 1 a 10°, devido à deformação do retículo.

Comparando o comportamento óptico da calcita com aquele da dolomita, evidencia-se que as formas romboédricas da dolomita em contato com a calcita mantêm a sua natureza uniaxial, podendo-se assim usar a presença de uma figura biaxial para distinguir a calcita da dolomita. A calcita apresenta-se normalmente em cristais ou em agregados de grânulos grossos a finos, e também em massas de granulação fina, compacta e terrosa. A clivagem é perfeita {1011}, possuindo brilho vítreo a terroso, cor normalmente branca, podendo apresentar outras cores.

São encontrados cristais de calcita de 4 cm de espessura (Prancha 4e) e, em certas ocasiões, encontram-se formas aciculares com até 5 cm de comprimento. Quando a calcita forma cristais aciculares, estes cresceram perpendicularmente à parede do veio mineralizado no folhelho. Em outras ocasiões cresceram diagonalmente, orientados numa mesma direção junto com silicatos alinhados e paralelos a eles. A calcita também pode estar associada com silicatos, na forma de agregado de granulação fina –formando um tipo de cimento. Esta calcita anédrica apresenta uma cor leitosa.

A calcita fluoresce com cor vermelha ou roxa, quando submetida à radiação da luz ultravioleta. Algumas amostras apresentam fluorescência branca, na forma de manchas, dentro das áreas vermelhas, sugerindo possíveis fenômenos de substituição ou zonação. É importante mencionar que a calcita dos veios mineralizados, lentes e bolsões apresenta inclusões fluidas polifásicas e trifásicas com o mesmo formato que as inclusões fluidas presentes nas esmeraldas colombianas. A presença de terras raras na composição de algumas calcitas é discutida em capítulos posteriores. Estudos de microscopia eletrônica de varredura permitiram reconfirmar a sua presença (Prancha 6b).



Prancha 6 - Fotomicrografias e espectros de minerais associados com a esmeralda, obtidos através do MEV. (a) dolomita com terras raras, (b) gipsita e (c) muscovita.

Dolomita, $CaMg(CO_3)_2$:

Dentre as propriedades físicas deste mineral, hexagonal-R3, encontramos a sua clivagem perfeita segundo {1011}, sua dureza relativa, que varia entre 3,5 e 4 na escala de Mohs, seu peso específico, cujo valor oscila entre 2,80 e 2,85, seu brilho vítreo; nacarado em algumas variedades, sua cor usualmente cinza, ainda que pode variar dependendo das impurezas contidas no mineral (Hurlbut & Klein, 1991).

Tal como a calcita, é um mineral comum nas zonas mineralizadas. Nas minas é diferenciada da calcita pela sua cor mais escura e também pelo fato de ocorrer na forma de romboedros. Os índices de refração da dolomita, comparados com os da calcita, tendem a ser maiores. A dolomita apresenta figuras de interferência uniaxiais, enquanto a calcita deformada e/ou geminada tectônicamente pode apresentar figuras biaxiais. Além disso, a dolomita não apresenta geminação múltipla, típica da calcita. Geralmente possui exfoliação rômbica bem desenvolvida dentro dos cristais.

Em alguns cristais de dolomita, se observou certa zonação definida por camadas negras, possivelmente material carbonáceo, paralela à zonas de crescimento da estrutura rômbica do cristal. Algumas amostras de dolomita apresentam inclusões cristalinas de quartzo, albita, apatita e esmeralda. A dolomita não gerou resposta à excitação por meio de luz ultravioleta. A prancha 6a mostra o espectro de um cristal de dolomita de Muzo obtido através do MEV. Nele observa-se a presença de um elemento de terra rara: disprósio.

A dolomita das minas de Muzo (Prancha 4b) apresenta-se enriquecida em elementos terras raras, fato discutido por Mariano (1989). A concentração destes elementos na dolomita, tem sido objeto de controversia; pois alguns autores, a denominaram Codazita (Burgl, 1955; Hall, 1976; Lopez & Uribe, 1989; Blanco & Rojas, 1993). No entanto, Libowitzky & Götzienger (1993) consideraram que o material é dolomita com terras raras; as baixas concentrações destes elementos, não permitem classificar este material como um novo mineral.

Parisita-(Ce), $(Ce)(Ce,La)_2Ca(CO_3)F_2$:

Algumas das propriedades físicas deste mineral, trigonal-P, são a dureza relativa, com valores que oscilam entre 4 e 4,5 na escala de Mohs; o peso específico, que varia entre 4,30 e 4,40 na escala de Mohs; a fratura concóide e a cor que varia entre o amarelo-vermelho e o castanho (Henn et al., 1992).

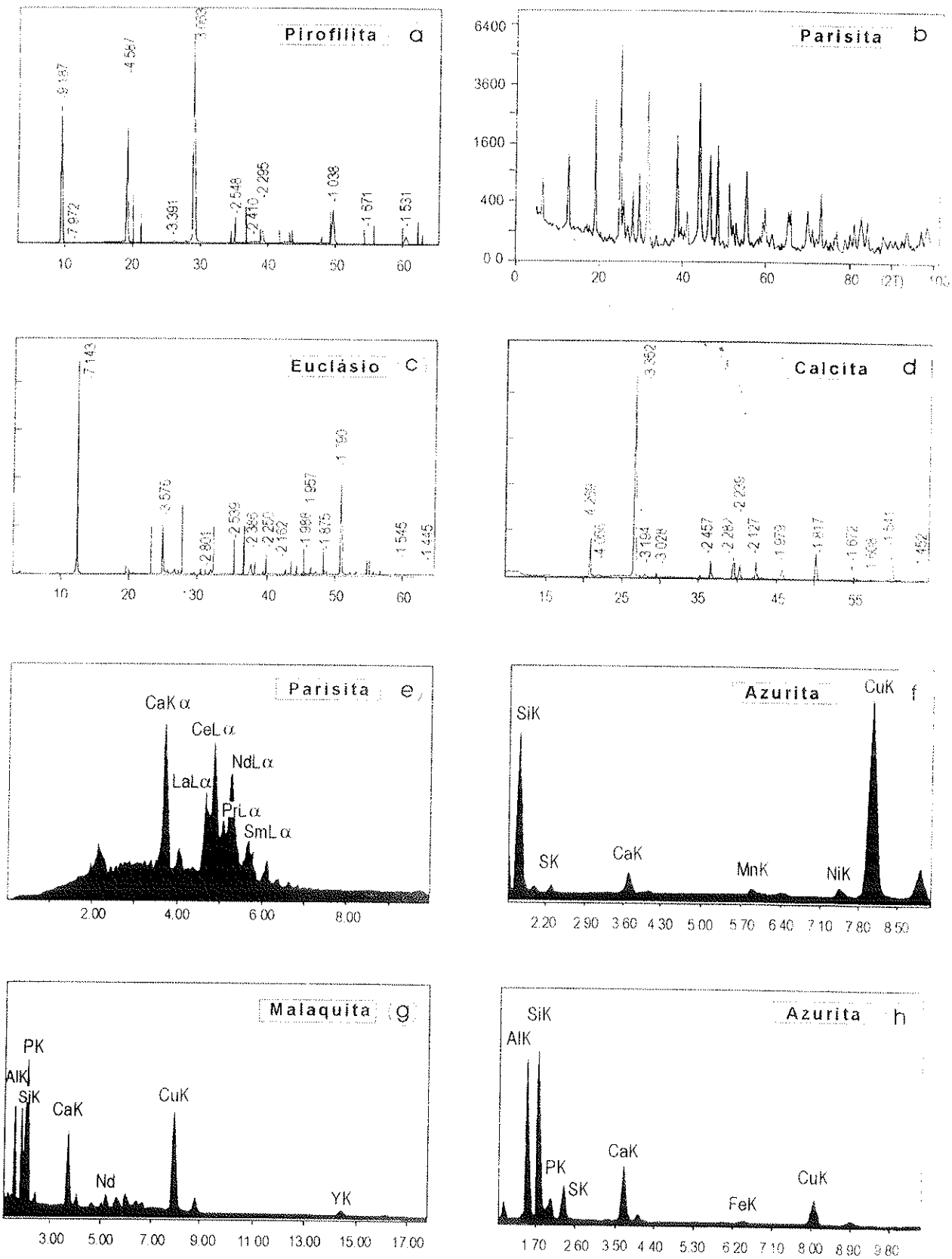
Este mineral é encontrado na Colômbia somente nas minas de esmeralda de Muzo (Vlasov, 1966; Henn *et al.*, 1992), na forma de cristais piramidais, segundo {0001}, {3034}, {1123} e {3032}, apresentando cor vermelha-marrom e clivagem bem desenvolvida (Prancha 5b). Petrograficamente, mostra alta birrefringência e figura de interferência uniaxial, positiva. Geralmente se encontra associada com dolomita, calcita, quartzo, albita e moscovita. Sempre se encontra junto com a esmeralda, fluorita e pirita; fato que a torna guia na exploração de esmeraldas em Muzo.

Este mineral quando submetido à luz ultravioleta não apresenta fluorescência. Algumas amostras de parisita contêm inclusões cristalinas de apatita, calcita, pirita e quartzo. A parisita apresenta inclusões fluidas trifásicas e polifásicas com o mesmo comportamento termobarométrico que as inclusões presentes nas esmeraldas colombianas (Ordóñez, 1993).

A variação da quantidade de elementos terras raras (ETR) neste mineral será discutida em capítulos posteriores. Os estudos de microscopia eletrônica de varredura e de raios X, perimitiram reconfirmar a presença deste mineral (Prancha 7b e 7e).

Illita, $KAl_2(OH)_2[AlSi_3(O,OH)_{10}]$:

Dentre as principais propriedades físicas deste mineral, monoclínico-C2/c, encontra-se a clivagem {001}, perfeita, permitindo o desdobramento do mineral em folhas finas. As lâminas são flexíveis e elásticas. A dureza relativa que varia entre 2 e 2,5 na escala de Mohs e o peso específico entre 2,76 e 3,1. Brilho vítreo a sedoso ou nacarado. Transparente e incolor nas folhas delgadas. Em blocos mais espessos, translucida, com matizes claros do amarelo, castanho, verde e vermelho.



Prancha 7 - Espectros de difração de raios x e de microscopia eletrônica de alguns minerais associados com a esmeralda: (a) pirofilita, (b) parisita, (c) euclásio, (d) calcita, (e) parisita, (f) azurita, (g) malaquita e (h) azurita.

É a mica mais comum nos folhelhos e de vez em quando nos veios mineralizados do Cinturão Esmeraldífero Ocidental. Ocorre na forma de cristais de poucos milímetros, dificultando a sua identificação. Foi confirmada a sua existência através de estudos petrográficos, onde apresentou extinção quase reta, birrfringência moderada e cores de interferência entre laranja e vermelho. O mineral é encontrado crescendo paralelamente às camadas de folhelhos e perperdicularmente aos veios, sugerindo que seu crescimento poderia ser devido a uma solução aquosa em movimento. Os estudos de microscopia permitiram reconfirmar a presença deste mineral quando analisado através do MEV (Prancha 6c).

Epídoto, $Ca_2(Al,Fe)Al_2O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$:

Dentre as propriedas físicas deste mineral, monoclínico-$P2_1/m$, se destaca a clivagem perfeita segundo {001} e imperfeita segundo {100}, a dureza relativa: com valores que oscilam entre 6 e 7 na escala de Mohs, o peso específico que varia entre 3,35 e 3,45, o brilho vítreo, a cor verde-amarelo, ou verde-amarelo a verde-escuro, em alguns espécimens, cinza ou preta. Transparente a translucido. As variedades transparentes exibem, muitas vezes, diocroísmo intenso, aparecendo verde-escuro em uma direção e castanho, em outra formando ângulos retos com a primeira (Hurlbut & Klein, 1991).

Mineral subordinado, observado somente nas lâminas petrográficas dos bolsões e lentes mineralizados na mina de Chivor e áreas próximas da região do Guávio, junto com clorita, albita, dolomita e, por ocasiões, com esmeralda. Mineral biaxial negativo, com alto relevo e birrefringência.

O epídoto poderia ter sido gerado como produto da decomposição de vários minerais primários por soluções hidrotermais. Ainda assim, sua associação com a clorita sugere uma origem metamórfica, fato discutido em capítulos posteriores.

Clorita, $(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}.(OH)_2.(Mg,Fe)_3(OH)_6$:

Dentre as propriedades físicas deste mineral,monoclínico-C2/c, destacam-se a clivagem perfeita {001}, a dureza relativa que varia entre 2 e 2,5 na escala de Mohs, o peso específico, cujo valor oscila entre 2,6 e 2,9, o brilho vítreo a nacarado, a cor verde de vários matizes (Hurlbut & Klein, 1991). Na área de estudo, em várias ocasiões, encontra-se nos folhelhos negros e lentes hidrotermais presentes nas minas de Chivor, na forma de mineral subordinado, associado com epídoto, pirofilita, calcita e quartzo. Petrograficamente, a clorita é reconhecida pela sua alta birrefringência e típica cor azul "Berlin", denotando birrefrngência anômala.

Nas lentes, bolsões e rochas onde foi encontrado esse mineral não se encontram evidências tectônicas de algum tipo metamórfico, fato reconfirmado nas lâminas petrográficas. É importante mencionar que a associação entre a clorita e a pirofilita implica condições de metamorfismo de baixo grau (Frey, 1994; Brattli, 1996).

Brammallita, $NaAl_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$:

Este mineral, monoclínico-C2/c, apresenta dentre as suas propriedades físicas a clivagem {001} perfeita, dureza relativa, cujo valor oscila entre 2,5 e 3 na escala de Mohs, peso específico, que varia entre 2,8 e 2,9, brilho vítreo, cor usualmente verde escuro, castanho a preto, as vezes branco (Hurlbut & Klein, 1991).

A brammallita, encontra-se associada com folhelhos negros não mineralizados na região de Coscuez (Prancha 5f). Não foi observada junto com as mineralizações esmeraldíferas, lentes, bolsões ou brechas de falha presentes nas minas.

Pirofilita $Al_2SiO_{10}(OH)_2$:

Dentre as propriedades físicas deste mineral, monoclínico-C1, encontramos a clivagem perfeita {001}, a dureza relativa, que varia entre 1 e 2 na escala de Mohs, o peso específico, cujo valor oscila entre 2,8 e 2,9, o brilho nacarado a gorduroso, a cor branca, verde, cinza ou parda (Hurlbut & Klein, 1991).

Nas regiões esmeraldíferas colombianas, Ottaway (1991) reporta a sua presença nas minas de Muzo. Igualmente, Brattli (1996) mostra a sua associação com illita e clorita nas rochas da Formação Fómeque, perto de Bogotá. Agregados verdes lamelares deste mineral foram encontrados nos folhelhos negros mineralizados, associados com quartzo, illita, caolinita, calcita e dolomita. Estudos de raios X permitiram reconfirmar a presença deste mineral quando analisado através do MEV (Prancha 7a).

A pirofilita tem sido mencionada como mineral tipicamente hidrotermal (Deer *et al.*, 1962). No entanto, Frey (1994) mostra que ela pode ser evidência de um incipiente metamorfismo regional. Em capítulos posteriores, é discutido este fato e a sua associação com a esmeralda.

Barita, $BaSO_4$:

Este mineral, ortorrómbico-Pbnm, apresenta entre as suas propriedades físicas, clivagem perfeita {001}, dureza relativa, entre 3 e 3,5 na escala de Mohs, peso específico, cujo valor oscila entre 4,3 e 4,5, brilho vítreo e cor branca e com matizes claros de azul, amarelo e vermelho. Apresenta-se em pequenas quantidades em veios e bolsões que contêm carbonato e quartzo, nas minas de Muzo, Chivor e Gachalá. Preenche fraturas entre minerais de gerações anteriores. É reconhecida no campo por se apresentar na forma de "rosas", com cores avermelhadas, que em ocasiões são cobertas por finas camadas de argila carbonácea. Petrograficamente, é reconhecida pela figura de interferência biaxial positiva e birrefringência moderada.

Fluorita, CaF_2 :

Algumas das propriedades físicas de este mineral, cúbico-Fm3m, são a clivagem {111} perfeita, a dureza relativa de 4 na escala de Mohs e o peso específico, cujo valor oscila entre 3,18 e 3,20. Frequentemente o mineral mostra-se transparente a translúcido, com brilho vítreo. A cor varia amplamente; mais comumente verde-claro, amarelo, verde-azulado e purpúreo; também branco, rosa, azul e castanho. Algumas variedades de fluorita mostram o fenômeno de fluorescência advindo daí o seu nome.

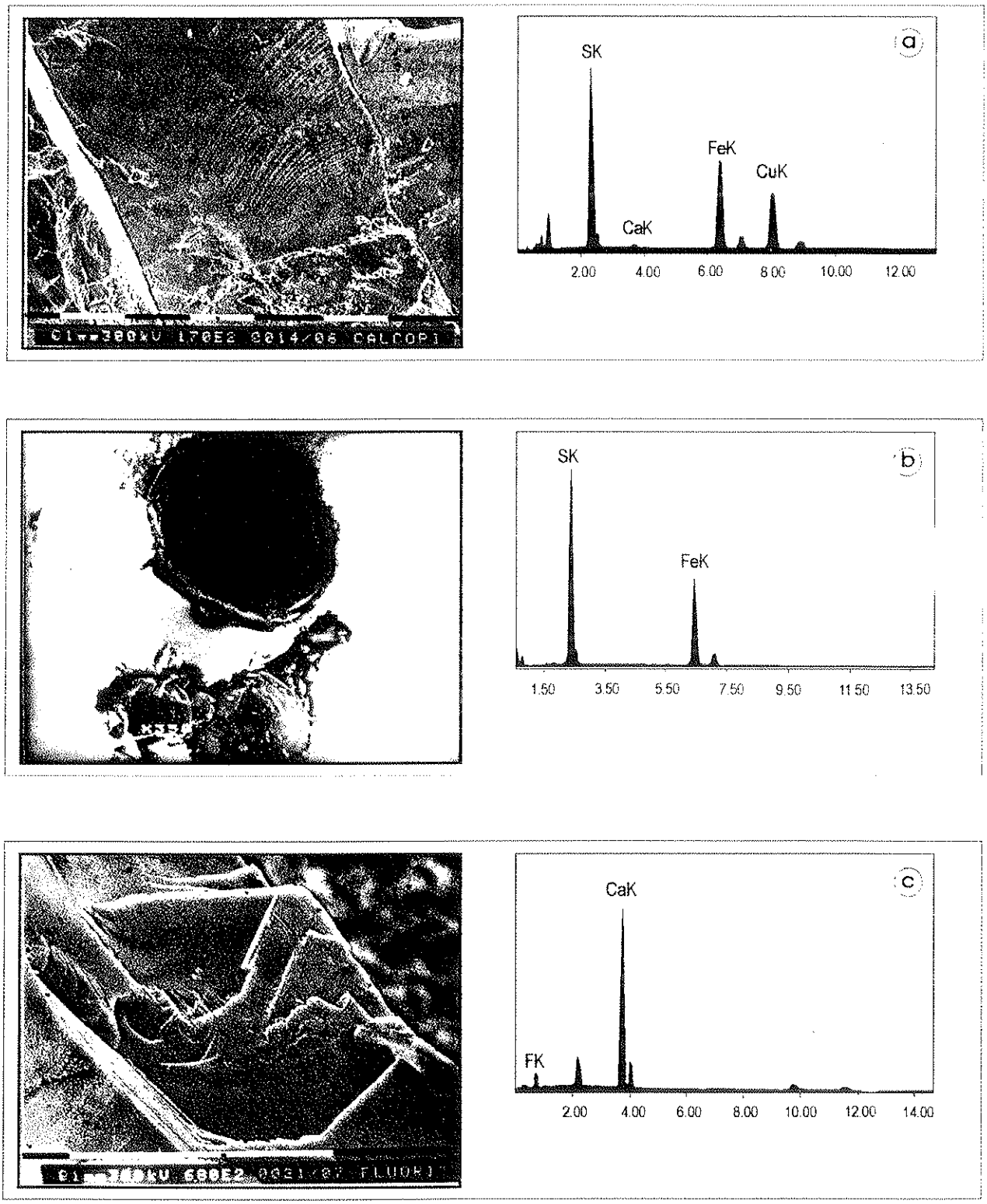
Pequenos cristais cúbicos de fluorita foram encontrados nas rochas metassomatizadas nas minas de Muzo, Yacopí, Chivor e Gachalá. Nas minas de Ubalá, encontra-se na forma de agregado granular. Nas minas de Somondoco, os cristais são euédricos, com formas hexaoctaédricas, atingindo até 10 cm de altura. Pode ser visualmente confundido com o quartzo de gerações tardias, porém um teste de dureza permite diferenciar-los facilmente. Nas minas de Gachalá, foram encontrados cristais de fluorita com zoneamento esverdeado.

O mineral foi reconhecido facilmente em lâmina petrográfica pelo seu caráter isotrópico. A presença de inclusões fluidas trifásicas e polifásicas, com halita como mineral de saturação, as proporções entre as fases lígada e gasosa e outras características similares às encontradas nas inclusões fluidas (IF) das esmeraldas, permitem sugerir que o fluido mineralizante foi o mesmo para ambos minerais.

Nas minas onde se encontrou fluorita, o mineral sempre esteve associado com a dolomita e o quartzo, em ocasiões também com a albita e a illita. A fluorescência do mineral se apresentou branca brilhante, quando excitado com luz ultravioleta. Algumas amostras de Chivor apresentaram fluorescência azul clara e laranja. Os estudos de microscopia eletrônica de varredura permitiram reconfirmar a presença deste mineral (Prancha 8c).

Apatita, $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$:

Dentre as propriedades físicas deste mineral, ortorrómbico-$P6_3/m$, encontra-se clivagem {0001}, dureza relativa, 5 na escala de Mohs, peso específico, cujo valor oscila entre 3,15 e3 ,20, brilho vítreo a subresinoso, cores, usualmente, matizes do verde ou do castanho; também azul e violeta (Hurlbut & Klein, 1991). Cristais exibindo formas bipiramidais, com hábito prismático, às vezes verdes e amarelos, foram encontrados nas minas de Ubalá e Chivor, onde o mineral ocorre associado com carbonatos presentes nos veios mineralizados. Estudos petrográficos mostraram que o material possui baixa birrefringência e elongação positiva. Alguns cristais de apatita verde podem ser confundidos com esmeralda. No entanto, se diferenciam pela densidade maior da apatita (3,15 a 3,20). Este mineral pode estar presente nas esmeraldas e no quartzo associado na forma de inclusão cristalina.



Prancha 8 - Fotomicrografias e espectros de minerais associados com a esmeralda, obtidos através do MEV. (a) calcopirita, (b) pirita e (c) fluorita.

Esmeralda, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$:

As principais propriedades físicas da esmeralda, hexagonal-P6/mcc, 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, n_ε = 1,571 e n_ω = 1,577. A clivagem imperfeita segundo {0001}, fratura concóide e cores esverdeadas (Hurlbut & Kammerling, 1991). Essas e otras propriedades variam ligeiramente de jazida para jazida, denotando diferenças nos processos gebnéticos nos diferentes locais.

Na Colômbia este mineral é encontrado na forma euédrica, formando cristais prismáticos com secção transversal hexagonal. Como foi mencionado anteriormente, esse mineral encontra-se localizado ao longo de fissuras, nos pacotes sedimentares, dentro de áreas submetidas a esforços tectônicos. Nas minas, observa-se que as zonas alteradas hidrotermalmente, onde ocorrem estas mineralizações, apresentam larguras menores que 200 m, com espessuras médias que variam entre 1 e 8 m.

Em geral, os veios com esmeralda apresentam calcita ou calcita e fluorita e variáveis quantidades de albita e quartzo. Pirita, parisita e dolomita são minerais comuns encontrados nessa associação paragenética.

Os veios, lentes e bolsões com esmeralda atravessam a foliação da rocha encaixante. Segundo Beus & Mineev (1972), este fenômeno é típico em todos os depósitos berilíferos. Em geral, as esmeraldas colombianas apresentam típica cor verde. No entanto, ocasionalmente, ocorrem cristais com cores verdes mais claras e tonalidades azuis. Na mina de Coscuez, foram observados cristais de berilo incolor com zoneamento esverdeado. Os cristais de Chivor são mais elongados que os de Muzo, com tonalidades denominadas "verde cebola".

Em Yacopí, encontram-se esmeraldas com formatos hexagonais bem definidos, de cor verde pálida. É importante mencionar a esmeralda variedade "Trapiche" (Prancha 1), encontrada nas minas de Muzo, Peñas Blancas e Chivor, consistindo de um intercrescimento regular de albita e esmeralda (Johnson, 1961; Nassau & Jackson, 1970; Sinkankas, 1981).

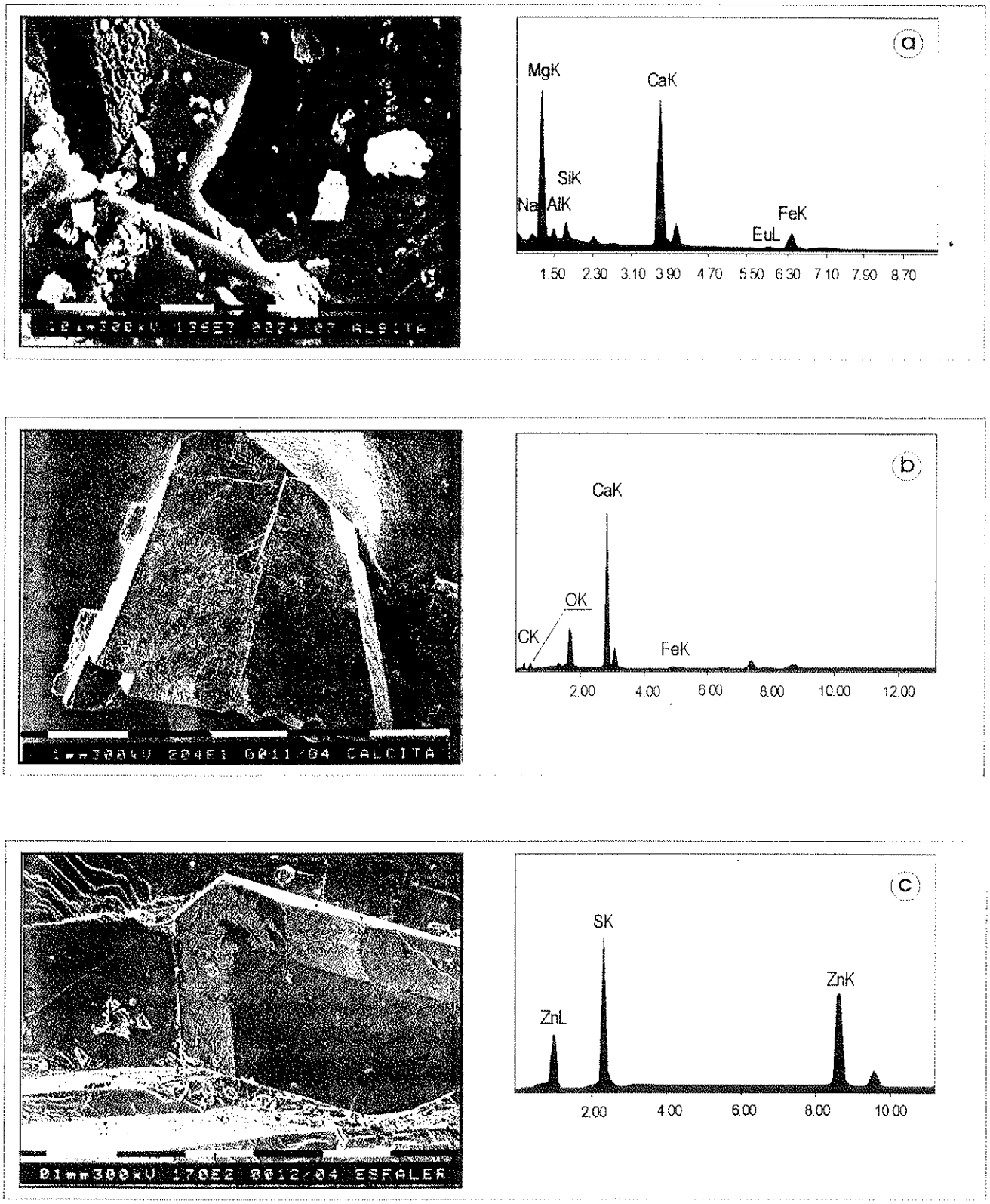
Quartzo, SiO_2:

Dentre as propriedades físicas deste mineral, hexagonal-$P3_221$, encontramos a dureza relativa, cujo valor é 7, o peso específico, cujo valor oscila entre 2,60 e 2,65, fratura concóide, brilho vítreo, habitualmente transparente ou branco mas, com frequencia, colorido por diversas impurezas. É o mineral mais abundante encontrado nas zonas mineralizadas das minas do Cinturão Oriental. Se encontra em materiais brechados, como agregado granular, preenchendo fraturas ou na forma de drusas (Prancha 5c). A cor varia entre branco leitoso, incolor, cinza e, em algumas ocasiões, amarelo. Apresenta inclusões cristalinas de calcita, pirita e muscovita. Quanto às inclusões fluidas, apresentam as mesmas características que as da calcita, fluorita, parisita e esmeralda. Petrograficamente, é uniaxial, positivo e com baixa birrefringência.

Albita, $NaAlSi_3O_8$:

Algumas das propriedades físicas deste mineral, triclínico/monoclínico-C1, são a clivagem perfeita segundo {001} e boa segundo {010}, má nas direções {110} e {110}. A dureza relativa, que varia entre 2,60 e 2,62; brilho nacarado, transparente a translúcida e cor branca, cinzenta, com menor frequencia esverdeada, amarela e vermelha (Hurlbut & Klein, 1991). Mineral típico da área mineralizada nos distritos esmeraldíferos. Os folhelhos negros presentes no contato com os bolsões mostram-se albitizados e apresentam proporções modais maiores do que 30%. Nas secções delgadas destes folhelhos, são observados cristais de albita envolvendo calcita e muitas vezes penetrando nela.

Apresenta-se com cor branca, quase sempre livre de impurezas, sem alteração. Geralmente, está associada com quartzo e, às vezes, com pirita e esmeralda (Prancha 4c). Observa-se na forma de cristais euédricos. Em secção delgada possui geminação Carlsbad segundo {010}. Diferencia-se dos outros minerais pela figura de interferência biaxial, positiva, geminação e índices de refração. Foi reconfirmada a presença deste mineral quando analisado através do MEV (Prancha 9a).



Prancha 9 - Fotomicrografias e espectros de minerais associados com a esmeralda, obtidos através do MEV. (a) albita, (b) calcita e (c) esfalerita.

Pirita, FeS_2:

Dentre as principais propriedades físicas deste mineral, isométrico-Pa3, encontramos a dureza relativa, que varia entre 6,5 e 6,8 na escala de Mohs, o brilho metálico, reluzente, o peso específico, cujo valor oscila entre 5 e 5,02, a cor amarelo do latão, pálido; pode ser mais escuro pelo embaçamento. Traço esverdeado ou preto-acastanhado (Hurlbut & Klein, 1991).

A pirita é encontrada nos folhelhos negros marinhos da Formação Villeta, como mineral autigênico, geralmente com forma cúbica. Quando apresenta-se nos veios mineralizados, é de forma dodecaédrica, octaédrica e cúbica. Em certos veios constitui agregado maciço. Pode ser identificada facilmente pela cor, forma cristalina e brilho metálico. Nas minas de Muzo, são encontradas camadas de pirita maciça, parcialmente alteradas à goethita. Nas zonas mineralizadas, encontram-se três tipos de pirita:

a) Pirita em cristais de 1 a 2 mm, com formas cúbicas e octaédricas, amplamente disseminadas nos folhelhos negros albitizados e nas rochas metassomatizadas.

b) Pirita em cristais maiores (2-8 cm), na maioria das vezes bem desenvolvida nas formas cúbicas e piritoédricas {210} no folhelho (Prancha 4d). A distribuição destes cristais nas rochas foi controlada por fissuras e veios, como por exemplo, em Coscuez, com cristais atingindo até 15 cm de comprimento. O crescimento deste tipo de pirita, de dimensões maiores, nos folhelhos, pode ser considerada como um produto da mobilização e recristalização de pequenos cristais de pirita disseminada e diminuida sob a influência de soluções hidrotermais. Um cristal deste mineral encontrado na mina de Chivor foi submetido a estudos de ME, seu espectro é mostrado na Prancha 8b.

c) Agregados irregulares de cristais de pirita e cristais disseminados, são encontrados em veios e bolsões de carbonatos nas áreas mineralizadas. Em algumas ocasiões, foram encontrados cristais de esmeralda junto com este tipo de pirita, com formas cúbicas {100} e octaédricas {111}, estas últimas não sendo tão evidentes.

Calcopirita, $CuFeS_2$:

Dentre as propiedades físicas deste mineral, tetragonal-142d, encontramos a dureza relativa, que varia entre 3,5 e 4 na escala de Mohs, o brilho metálico, o peso específico, cujo valor oscila entre 4,1 e 4,3, a cor amarelo do latão, embaçada muitas vezes, adquirindo cor de bronze ou iridescente e traço preto-esverdeado (Hurlbut & Klein, 1991).

Pequenas quantidades de cristais com tamanhos menores que 5 mm foram encontrados nos folhelhos negros, fora das áreas mineralizadas das minas de Yacopi, Quípama e Muzo. Os estudos de microscopia electrônica permitiram reconfirmar a existência deste mineral (Prancha 8a).

Enxofre nativo, S :

As principais propriedades físicas deste mineral, ortorrómbico-C2/c, são a fratura concóide a desigual, a dureza relativa, que varia entre 1,5 e 2,5 na escala de Mohs, o peso específico, cujo valor oscila entre 2,05 e 2,09, o brilho resinoso, a cor amarelo do enxofre, variando conforme as impurezas, em matizes amarelos do verde, cinzento e vermelho (Hurlbut & Klein, 1991).

Presente nos folhelhos negros onde a atividade tectônica e hidrotermal foi maior, possivelmente lixiviado de folhelhos das zonas de fraturamento e brechamento, acumulando-se em áreas de fratura. Este mineral é encontrado em altas proporções na mina de Coscuez.

Gipsita, $CaSO_4.2H_2O$:

Algumas propriedades físicas deste mineral, monoclínico-C2/c, são a clivagem perfeita pinacoidal {010}, dureza 6,5-7, o peso específico que varia entre 3,35 e 3,4 na escala de Mohs; a cor branca, cinza, amarelo, esverdeado, dependendo também das impurezas.

Finas camadas de gipsita foram descobertas junto à esmeralda encontrada dentro dos bolsões, nas minas de Somondoco, Ubalá e Chivor. O mineral é branco,

não alterado, às vezes associado com o quartzo. Na mina de Coscuez foram encontrados nódulos de gipsita, no contato entre folhelhos da zona mineralizada, e arenitos fora dela. A existência deste mineral foi reconfirmada pelos estudos de microscopia electrônica de varredura.

Malaquita, $Cu_2CO_3(OH)_2$:

Este mineral, monoclínico-$P2_1/a$ apresenta dentre algumas das suas propriedades físicas clivagem imperfeita {001}, dureza relativa, que varia entre 3, 5 e 4,0 na escala de Mohs; peso específico, cujo valor oscila entre 3,9 e 4,03; brilho entre adamantino e vítreo, nos cristais; sedoso, muitas vezes, nas variedades fibrosas; fosco no tipo terrosos e, cor geralmente verde (Hurlbut & Klein, 1991).

Nas áreas estudadas, a malaquita, ocorre como finas lâminas esverdeadas junto com azurita, nas áreas mais afetadas pelo hidrotermalismo. Encontrada freqüentemente nas minas de Chivor e de Muzo (Prancha 5d).

Azurita, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$:

Dentre as propriedades físicas deste mineral, monoclínico-$P2_1/c$, destacam-se sua dureza relativa, com valores entre 3,5 e 4 na escala de Mohs; seu peso específico cujo valor oscila entre 3,77 e 3,8; seu brilho vítreo e a sua cor azul-celeste intensa (Hurlbut & Klein, 1991). Como foi mencionado anteriormente, nas áreas de estudo este mineral ocorre associado com a malaquita. As tonalidades azuis, além da associação com Malaquita, permitem reconhecê-la facilmente (Prancha 5d).

Euclásio, $Al(BeSiO_4.OH)$:

Dentre as propriedades físicas deste mineral, monoclínico-$P2_1/a$, encontra-se a clivagem perfeita {010} e imperfeita segundo {110} e {001}, a fratura concoidal, a dureza relativa, que varia entre 7,5 e 8, o peso específico mostrando valores entre 3 e 3,2, o lustre vítreo, em ocasiões grassoso ao tato e a cor que varia entre as diversas tonalidades do verde e do azul (Hurlbut & Kammerling, 1991).

Cristais prismáticos, entre 1 e 6 cm de comprimento, com tonalidades azuis, intercrescidos com esmeralda foram encontrados na mina de Chivor (Prancha 5a e 5e). O estudo químico de um cristal deste mineral apresentou uma composição de SiO_2: 41,16; Al_2O_3 : 33,25; BeO: 22,17; H_2O: 5,58. Os cristais apresentam clivagem perfeita, segundo {110} e imperfeita na direção {001}, dureza 7,5, densidade entre 3,07 e 3,10. Estudos petrográficos mostraram que o mineral é biaxial, positivo, 2V 49° baixa birrefringência e pleocroísmo verde-azul. Os estudos de difração de raios X (Prancha 7c) permitiram confirmar a presença deste mineral.

Ainda que o euclásio tenha sido reportado na literatura (Vlasov, 1966; Franz & Morteani, 1981) como mineral estável de P_{H2O}, entre 2-6 kbar, e temperaturas na faixa de 280-800°C, encontrado em rochas tipo clorita xisto e veios pegmatíticos, Chavez *et al.* (1997), mostraram que este mineral ocorre na Colômbia, nos distritos esmeraldíferos, formado sob condições de pressão baixas, inferiores às reportadas na literatura especializada.

Ankerita, $CaFe(CO_3)_2$:

Algumas das propriedades físicas deste mineral, hexagonal-R3, são a dureza relativa, que varia entre 3,5 e 4; o peso específico, cujo valor oscila entre 2,85 e 2,90; o brilho vítreo e a clivagem perfeita segundo {1011}. Cristais exibindo formas rômbicas, cor marron e amarela, deste mineral, ocorrem em alguns veios mineralizados, nas minas de Yacopí, Peñas Blancas e Muzo.

Esfalerita, ZnS:

Entre as principais propriedades físicas deste mineral, isométrico-F43m, destacam-se a clivagem perfeita {011}, a dureza relativa, que varia entre 3,5 e 4; o peso específico, cujo valor oscila entre 3,9 e 4,1; o brilho não-metálico e resinoso a submetálico, também adamantino. Quando pura tem cor branca. Comumente amarela, indo do castanho para o negro, escurecendo à medida que aumenta a quantidade de ferro presente. Traço branco a amarelo castanho (Hurlbut & Klein, 1991).

Cristais geralmente deformados, de difícil interpretação devido à freqüência na formação de geminações, recobertos por calcopirita, foram encontrados na mina de Coscuez e Muzo. Pela sua cor vermelha-marrom podem ser confundidos com a parisita. Os estudos de microscopia electrônica de varredura permitiram reconfirmar a existência deste mineral (Prancha 9c).

Caolinita, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$:

Dentre as propriedades físicas deste mineral, monoclínico-$P2_1/c$, destaca-se a clivagem perfeita {001}, a dureza relativa, que varia entre 2 e 2,5; e o peso específico, cujo valor oscila entre 2,6 e 2,63. Usualmente o brilho é terrosos ou opaco e a cor branca, muitas vezes colorida variadamente pelas impurezas (Hurlbut & Klein, 1991).

Agregados maciços de cor amarela deste mineral foram encontrados preenchendo fraturas presentes nos folhelhos negros de áreas tectonizadas. O material foi formado possivelmente pelo interperismo de feldspatos. Encontra-se associada com a albita e o quartzo, nas minas de Yacopí, Chivor, Coscuez, Muzo e Gachalá.

Minerais citados na literatura, existentes nas minas de esmeralda colombianas, tais como calcocita (Scheibe, 1933), haloysita, opala (Johnson, 1961), goethita, melanterita (Restrepo, 1958), talco (Hall, 1976; Schwarz, 1987), hallophana e andalusita (Ottaway, 1991), não foram encontrados nestes trabalhos de campo.

De maneira geral, a maioria dos minerais mencionados encontra-se nas minas de esmeralda dos dois cinturões; alguns em maior proporção que os outros, produto possivelmente da interação particular do fluido com a litologia própria de cada localidade. Ainda assim, a associação mineralógica sugere que tais minerais são produto de um mesmo fluido mineralizante, fato reconfirmado nos estudos microtermométricos de alguns destes minerais (Ordóñez, 1993; Chávez-Gil *et al.*, 1997), que interagiu sob condições de pressão e temperatura similares nos dois flancos da cordilheira. Essa associação mineralógica é típica de fluidos de ambientes sedimentares submetidos a altas condições diagenéticas ou de baixo grau metamórfico, fato que será discutido em capítulos posteriores.

7. GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS E AS MINERALIZAÇÕES DE ESMERALDA DA COLÔMBIA

Os elementos terras raras (ETR) ou lantanídeos constituem um grupo com número atômico entre 57 (lantânio) e 71 (lutécio), onde o ítrio pode ser incluído. Tais elementos não são tão escassos como seu nome sugere; a sua abundância na crosta não é diferente da do cobalto, do estanho e do chumbo, sendo ainda maior que a da prata e do ouro. No entanto, sua distribuição é mais ou menos homogênea na crosta terrestre e, por processos de enriquecimento local, pode chegar a formar minerais como monazita, parisita, bastnäsita, lantanita, entre outros (Henderson, 1996).

A distribuição dos ETR tem sido usada como indicador geoquímico e na determinação da origem de soluções mineralizantes, como por exemplo, em calcitas associadas a veios de Pb-Zn (Möller *et al.*, 1984), folhelhos negros (McLennan, 1989; Condie, 1991; Bellanca *et al.*, 1997), sedimentos marinhos (Sholkovitz, 1990), granitos (Cocherie *et al.*, 1991; Banks *et al.*, 1994), carvões sub-bituminosos (Querol *et al.* 1992), sedimentos pelágicos (Toyoda *et al.*, 1990), nódulos de ferromanganês associados com sedimentos (Elderfield *et al.*, 1981) e fluidos hidrotermais em campos geotermais (Michard, 1989), entre outros.

Este capítulo tem como objetivo apresentar de maneira geral o quimismo dos ETR, abordar seu comportamento em rochas ígneas, metamórficas, sedimentares e em fluidos, para logo compará-los com os folhelhos negros da mina de Muzo. A utilização dos ETR na interpretação da origem do fluido mineralizante, a partir de análises de ETR em carbonatos e minerais associados à esmeralda é também discutida.

7.1 Caracterização química

Os ETR constituem um grupo coerente de elementos que apresentam um comportamento químico não muito diferente um do outro, onde as pequenas diferenças existentes são relacionadas com as configurações eletrônicas específicas. São eletropositivos, assim formando compostos iônicos, principalmente óxidos, haletos, carbonatos, fosfatos e silicatos e, em certas ocasiões, boratos, arsenatos, fluorocarbonatos, etc.

Estes elementos geralmente são subdivididos em dois grupos: os elementos terras leves (ETRL), estendendo-se do La ao Eu, e os pesados (ETRP), indo do Gd ao Lu.

A configuração eletrônica dos lantanídeos (Tabela 7) se destaca pelo preenchimento regular do nível mais interno (*4f*), desde o Ce até o Yb, enquanto o nível externo *5d* permanece vazio. O La, o Gd e o Lu possuem um elétron no nível *5d*.

Elemento	Número Atômico	Configuração Eletrônica	Raio Iônico (nm)
Y	39	[Kr] $4d^1 5s^2$	9,00
La	57	[Xe] $5d^1 6s^2$	10,32
Ce	58	[Xe] $4f^2 6s^2$	10,10
Pr	59	[Xe] $4f^3 6s^2$	9,90
Nd	60	[Xe] $4f^4 6s^2$	9,83
Pm	61	[Xe] $4f^5 6s^2$	nd
Sm	62	[Xe] $4f^6 6s^2$	9,58
Eu	63	[Xe] $4f^7 6s^2$	9,47
Gd	64	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	9,38
Tb	65	[Xe] $4f^9 6s^2$	9,23
Dy	66	[Xe] $4f^{10} 6s^2$	9,12
Ho	67	[Xe] $4f^{11} 6s^2$	9,01
Er	68	[Xe] $4f^{12} 6s^2$	8,90
Tm	69	[Xe] $4f^{13} 6s^2$	8,80
Yb	70	[Xe] $4f^{14} 6s^2$	8,68
Lu	71	[Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$	8,61

Tabela 7 - Número atômico, configuração eletrônica e raio iônico, para coordenação octaédrica e carga 3^+, dos ETR. [Kr] representa a configuração do criptônio e [Xe] a do xenônio. [Kr]=$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$. [Xe]=$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$. nd = não disponível. Extraída de Henderson, 1996.

Os ETR possuem uma estrutura eletrônica derivada do gás raro Xenônio, que no sistema periódico os precede, cuja configuração eletrônica foi ampliada com um elétron no orbital *5d* e dois elétrons no orbital *6d*. A estrutura eletrônica do La pode ser descrita como [Xe] $4f^0\ 5d^1\ 6s^2$. O orbital *4f* é preenchido gradativamente até atingir o Lu: [Xe] $4f^{14}\ 5d^1\ 6s^2$. Constituem, portanto, elementos do grupo de transição com

mudanças nos seus orbitais mais internos. Como o elétron diferenciador preenche o antepenúltimo nível, com o aumento do número atômico ocorre uma redução do raio iônico (Tabela 7), denominada "contração lantanídica". Por estas razões as propriedades químicas dos ETR são semelhantes, fazendo com que eles ocorram em geral associados.

O raio iônico de qualquer íon varia em função do número de coordenação dos sítios nas estruturas. Na maioria dos minerais formadores de rochas, os ETR ocupam um sítio com número de coordenação 6 e 8. Existem poucos íons de outros elementos com raios iônicos entre 11,60nm (La) e 9,77 nm (Lu). Estes íons incluem Na^{+} (11,8 nm) e Ca^{2+} (11,2 nm); portanto são desenvolvidas substituições de cátions pelos ETR nos minerais formadores de rochas contendo Ca e Na, fato relacionado ao tamanho dos íons em questão (McLennan, 1989).

A configuração eletrônica dos orbitais periféricos faz com que os ETR tenham preferencialmente valência ou número de oxidação 3+. Em geral, estes elementos comportam-se em ambientes geoquímicos normais como trivalentes, exceto o európio e o cério, que, sob certas condições, apresentam grau de oxidação bivalente (Eu^{2+}) ou tetravalente (Ce^{4+}). A proporção de Eu e Ce nos diferentes estados químicos de oxidação, em qualquer sistema, depende da temperatura, pressão, composição e condições de redox (Eh-pH).

No que concerne ao elemento Eu, a razão Eu^{2+}/Eu^{3+}, em fusões silicatadas, é determinada pelo grau de polimerização, temperatura, potencial de oxidação do sistema, entre outros. Henderson (1996) resume o uso desta proporção na determinação das condições de PO_2, durante a formação de minerais de rochas ígneas, método baseado na similaridade geoquímica entre o Eu^{2+} e o Sr^{2+}. O caráter bivalente do Eu o diferencia geoquimicamente dos demais ETR.

O cério se apresenta na forma de íon tetravalente em condições de oxidação, por exemplo no hidrotermalismo, intemperismo e ambientes marinhos. A oxidação do cério gera um comportamento anômalo deste elemento, como por exemplo, o seu empobrecimento relativo na água do mar, em função de sua absorção por nódulos de óxidos e hidróxidos de Mn (Fleet, 1984) e a formação de CeO_2 (Fleet, 1984).

7.2 Distribuição na crosta

Foram realizados diferentes cálculos para a modelagem geológica da composição química aproximada da crosta. Apesar de variações nas quantidades calculadas por diferentes métodos, o padrão geral da abundância dos elementos não varia muito entre os modelos (Wakita *et al.*, 1971; Weaver & Tarney, 1984; Taylor & McLennan, 1985; Shaw *et al.*, 1986 *In* Condie, 1991). Os estudos mostram que a maior concentração dos ETR encontra-se na crosta, em oposição à concentração no manto e no núcleo.

O grafico da abundância absoluta de ETR versus o número atômico mostra uma distribuição oscilante com teores maiores dos elementos de número atômico par devido à maior estabilidade relativa dos núcleos com números atômicos pares gerados na produção de ETR nos processos núcleo-sintéticos (Henderson, 1996).

Dividindo os valores absolutos de uma determinada amostra pelos valores de ETR de um padrão adotado, eliminam-se as oscilações geradas pelo número atômico, facilitando desta maneira as comparações. Wakita *et al.* (1971) estabeleceram os valores de normalização para um amplo número de materiais, baseados na composição dos condritos, como padrões. No caso de sedimentos e unidades geológicas, são usadas as concentrações médias de ETR de um número grande de amostras, sendo que tais valores usam-se como padrões de normalização (Tabela 8).

Essa normalização mostra que a abundância dos ETR com baixa massa atômica, desde o La até o Sm (ETR leves), é maior que a de elementos com alta massa atômica, desde o Gd até o Lu (ETR pesados). Ao comparar os valores da abundância de ETR, segundo as diferentes rochas e ambientes apresentados na tabela 8, percebe-se que os folhelhos típicos refletem mais ou menos a composição da crosta exposta e a concentração do Eu diminui em relação aos ETR em número atômico superior e inferior.

Elemento	Condritos	Folhelhos (NASC)	Crosta Continental	Crosta Superior
La	0,367	32,00	16,00	30,00
Ce	0,957	73,00	33,00	64,00
Pr	0,137	7,90	3,90	7,10
Nd	0,711	33,00	16,00	26,00
Sm	0,231	5,70	3,50	4,50
Eu	0,087	1,24	1,10	0,88
Gd	0,306	5,20	3,30	3,80
Tb	0,058	0,85	0,60	0,64
Dy	0,381	5,80	3,70	3,50
Ho	0,0851	1,04	0,78	0,80
Er	0,249	3,40	2,20	2,30
Tm	0,0356	0,50	0,32	0,33
Yb	0,248	3,10	2,20	2,20
Lu	0,0381	0,48	0,30	0,32

Tabela 8 - Abundância dos ETR (ppm) nos condritos (Taylor & McLennan, 1985), nos folhelhos (NASC, North American Shales Composite; McLennan, 1989), Crosta Continental e Crosta Superior (Taylor & McLennan, 1985 In: Henderson, 1996).

7.3 ETR em minerais e rochas:

Os ETR são litófilos, podendo ocorrer nas rochas, em minerais essenciais, ocupando neles posições estruturais compatíveis com seu raio iônico e valência. O exame dos coeficientes de partição (Kd) -repartição de elementos entre fases minerais que se encontram em equilíbrio com os líquidos magmáticos, fluidos ou com outros minerais- fornece informações sobre a capacidade de concentrá-los em minerais, tais como anfibólios, biotita, feldspatos, entre outros (Henderson, 1996). De maneira geral, tem sido constatado que minerais como zircão e granada são concentradores de ETRP, enquanto a allanita retém preferencialmente ETRL. Minerais como titanita e apatita são concentradores de todos os ETR trivalentes.

Dentre os minerais essenciais, o anfibólio é um dos mais efetivos concentradores, enquanto os feldspatos retêm somente pequenas quantidades de

ETR trivalentes, manifestando, entretanto, preferência pelo Eu^{2+}, ao contrário dos demais minerais formadores de rocha. Convém salientar que o Kd dos ETR nos minerais depende da composição do meio a partir do qual o mineral se formou. Assim, nos magmas ácidos por exemplo, os coeficientes de partição são geralmente mais altos que nos básicos. De maneira geral, existe uma tendência ao aumento da ΣETR das rochas ácidas para as básicas e na razão Ce/Yb_N.

Nas rochas ígneas, os padrões de distribuição dos ETR são controlados pelo quimismo da sua fonte e do equilíbrio magma-cristal, os quais atuam durante sua evolução. Nos sistemas magmáticos o Eu pode existir nos estados de oxidação 2+ e 3+, dependendo do potencial de oxidação-redução. Embora o raio iônico do Eu^{2+} seja maior que do Eu^{3+}, em alguns minerais o Eu^{3+} é mais abundante, especialmente onde a troca iônica envolve cátions de carga 2+, como por exemplo o Ca^{2+} (Henderson, 1996) Assim podendo se formar relações normalizadas maiores ou menores do que 1, denominadas anomalias.

É importante mencionar que as anomalias de Eu podem ser definidas através da razão Eu/Eu*, onde o Eu representa o teor real normalizado e o Eu* é um valor obtido pela interpolação linear entre Sm e Tb no padrão da amostra analisada. O mesmo princípio pode ser utilizado na quantificação das anomalias de Ce, usando, então, a interpolação linear entre o La e o Nd.

As anomalias de Eu, observadas em diagramas de distribuição de ETR de rochas são controladas pelos feldspatos especialmente nos magmas félsicos. Este fato pode ser explicado pela compatibilidade do raio iônico do Eu^{2+} com o de Ca^{2+} nos plagioclásios, e de K^+ como nos feldspatos potássicos. Desta maneira, a remoção dos feldspatos nos magmas félsicos, durante a cristalização fracionada da rocha, pode gerar uma anomalia negativa de Eu. Além dos feldspatos, outros minerais podem contribuir à formação desta anomalia, dentre eles hornblenda, esfalerita, clinopiroxênio, ortopiroxênio e granada (Rollinson, 1994).

O enriquecimento das rochas ígneas máficas em ETRL e/ou ETRP é controlado principalmente pela hornblenda, fato relacionado com seu coeficiente de partição. Os ETR são compatíveis com a substituição da hornblenda nos magmas de composição félsica intermediária, onde os mais altos Kd encontram-se entre Dy e Er. Estes

elevados coeficientes são relacionados com uma moderada quantidade de hornblenda formada. Este fato influencia na forma do padrão de distribuição dos ETR.

Nas rochas ígneas máficas, o fracionamento relativo dos ETRL, com respeito aos ETRP, pode ser associado à presença de olivina, ortopiroxênio e clinopiroxênio, já que os Kd incrementam-se desde o La até o Lu, nestes minerais. No entanto, nos magmas de composição andesítica e basáltica, a relação mencionada não se realiza, pelo fato que os ETR nestes tipos de magmas são incompatíveis com estes minerais.

A figura 17, extraída de Wu *et al.* (1996), mostra diagramas de distribuição dos ETR normalizados segundo condritos, em carbonatitos, sienitos, granitos e xistos félsicos de algumas localidades da China. Em termos gerais, os diagramas normalizados dos ETR destas rochas mostram os padrões de distribuição para materiais originados a partir de magmas de composição apropriada.

Na figura citada, observa-se que as rochas carbonatíticas e sienitos (Figuras 17a e 17b) caracterizam-se pelo enriquecimento em ETRL, fato concordante com o apresentado por outras ocorrências mundiais destes tipos de rocha. Na figura 17c, mostra-se o diagrama de distribuição dos ETR, normalizados segundo condritos, de dois tipos de granitos alcalinos e xistos félsicos. Observa-se nos três casos uma elevada concentração em ETR e uma forte anomalia negativa de Eu. Estes granitos contêm relações de La/Yb e de Sm/Nd, variando entre 0,4 e 20, e entre 0,17 e 0,44 respectivamente. Os xistos félsicos (Fig 7.1d) mostram-se similares aos granitos alcalinos, porém com menor concentração de ETR.

Grossi & Dutra (1989) mostram o comportamento dos ETR nos granitos. Nos granitos tardios ou pós-orogênicos, ácidos, sem vulcanismo comagmático, o esquema de distribuição dos ETR mostra forte eliminação de Eu, Eu/Eu* < 0,6; em geral < 0,3, com dois subtipos, um rico em ETRL e outro em ETRP, La_N /Lu_N ≈ 1 ou < 1 ETRL/ETRP = 0,46 - 4,08; quase sempre > 1. Nos granitóides de subducção intermediários a ácidos, com vulcanismo comagmático intenso, os ETR são definidos por um modelo com arranjo suave, inclinado para a direita, sem exaustão do Eu (Eu/Eu* = 0,8-1,1), fracionamento elevado para ETRL; e as relações La_N/Lu_N > 1, ETRL >> ETRP (Figura 17c).

Nos ofiolitos, rochas vulcânicas submarinas ácidas e intrusivas básicas, o esquema de distribuição dos ETR é ligeiramente inclinado à direita, sem anomalia do

Eu, mas com fracionamento discreto e uma relação de $La_N/Lu_N > 1$. Nos granitos migmatíticos o esquema é igual ao da crosta superior, com declive moderado e Eu/Eu* $\approx 0,6$.

A distribuição dos ETR nas rochas vulcânicas, normalizada segundo condritos, por exemplo, nos basaltos toleíticos (predominantes nas dorsais mesooceânicas) apresenta-se, segundo Le Roex *et al.* (1983), em três padrões diferentes que caracterizam o tipo normal (N-MORB), o enriquecido (E-MORB) e o transicional (T-MORB). O primeiro caracteriza-se pelo baixo conteúdo de ETR e empobrecimento nos ETRL ($15 \leq \sum ETR \leq 50$ ppm; $0,35 \leq La/YbN \leq 1,1$). O E-MORB é relativamente enriquecido em ETR, em particular em ETRL ($80 \leq \sum ETR \leq 155$ ppm; 4,8 $La/Yb_N \leq 6,9$). Enfim, o T-MORB é essencialmente intermediário, entre o normal e o enriquecido, apresentando, em geral, um enriquecimento em ETRL ($55 \leq \sum ETR \leq 100$ ppm; 1,7 $La/Yb_N \leq 4,3$).

Nas ilhas oceânicas, a rocha básica predominante tanto pode pertencer à série alcalina como à toleítica e ambas apresentarem um enriquecimento em ETR. Os basaltos toleíticos possuem um padrão de distribuição de ETR semelhante àquele dos E-MORB, com razões ETRL/ETRP inferiores daquelas das rochas básicas alcalinas associadas. Por exemplo, os basaltos toleíticos da Islândia, que apresentam $Ce/Yb_N \geq 1$, enquanto os alcalinos possuem $Ce/Yb_N \leq 7$. Nos arcos intra-oceânicos (sistemas arco de ilhas), o vulcanismo caracteriza-se por produtos pertencentes à serie toleítica e, mais raramente, à serie calco-alcalina. As rochas dominantes são os basaltos toleíticos e andesitos basálticos, caracterizados por uma baixa concentração de ETR e empobrecimento em ETRL.

Nas rochas metamórficas, o conteúdo de ETR é função da composição química do protólito e das condições físicas e químicas sob as quais a rocha foi gerada e posteriormente submetida. A figura 18, modificada de Grauch (1989), mostra os padrões de distribuição dos ETR, normalizados segundo condritos, de uma gama de rochas metamórficas ultramáficas, máficas e félsicas, indicando o amplo espectro tanto das concentrações como das anomalias presentes ou não, por exemplo, em rochas ultramáficas e máficas de fácies anfibolito- que exibem um padrão de distribuição homogêneo e sem uma clara anomalia de Eu (Figura 18a).

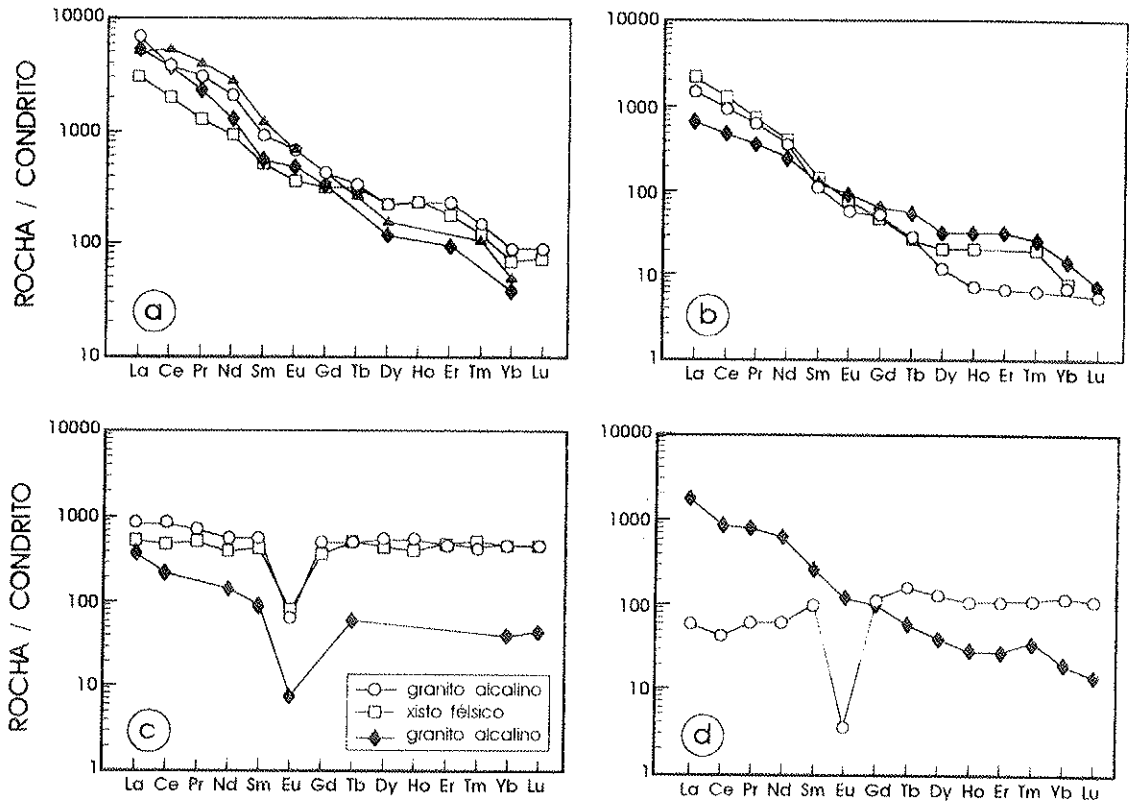


Figura 17 – Diagramas de distribuição dos ETR normalizados segundo condritos, em alguns tipos de rochas ígneas. (a) Carbonatíticas com ETRL>ETRP; (b) sienitos, caracterizados pelo enriquecimento em ETRL; (c) dois tipos de granito alcalino e um de xisto félsico, com uma forte anomalia negativa de Eu; (d) dois tipos de xisto félsico, com diferentes concentrações de ETR, um dos quais possui uma anomalia negativa de Eu. Extraída de Wu *et al.*, 1996.

A figura citada mostra ainda rochas metamórficas máficas de fácies xisto-verde, de distribuição homogênea, sem anomalias de Eu (Figura 18b); gnaisses félsicos de fácies anfibolito, apresentando em algumas amostras ETRL>ETRP, e na maioria dos espectros exibindo uma clara anomalia negativa de Eu (Figura 18c); metarriólitos de fácies anfibolito, com ETRL>ETRP e anomalia negativa de Eu (Figura 18d); metarriólitos de fácies xisto-verde, com ETRL>ETRP e uma clara anomalia negativa de Eu (Figura 18e); rochas metamórficas félsicas de fácies granulito, com ETRL>ETRP mostrando tanto anomalias positivas como negativas (Figura 18f), indicando assim um comportamento diferenciado dos ETR em função dos fatores citados anteriormente.

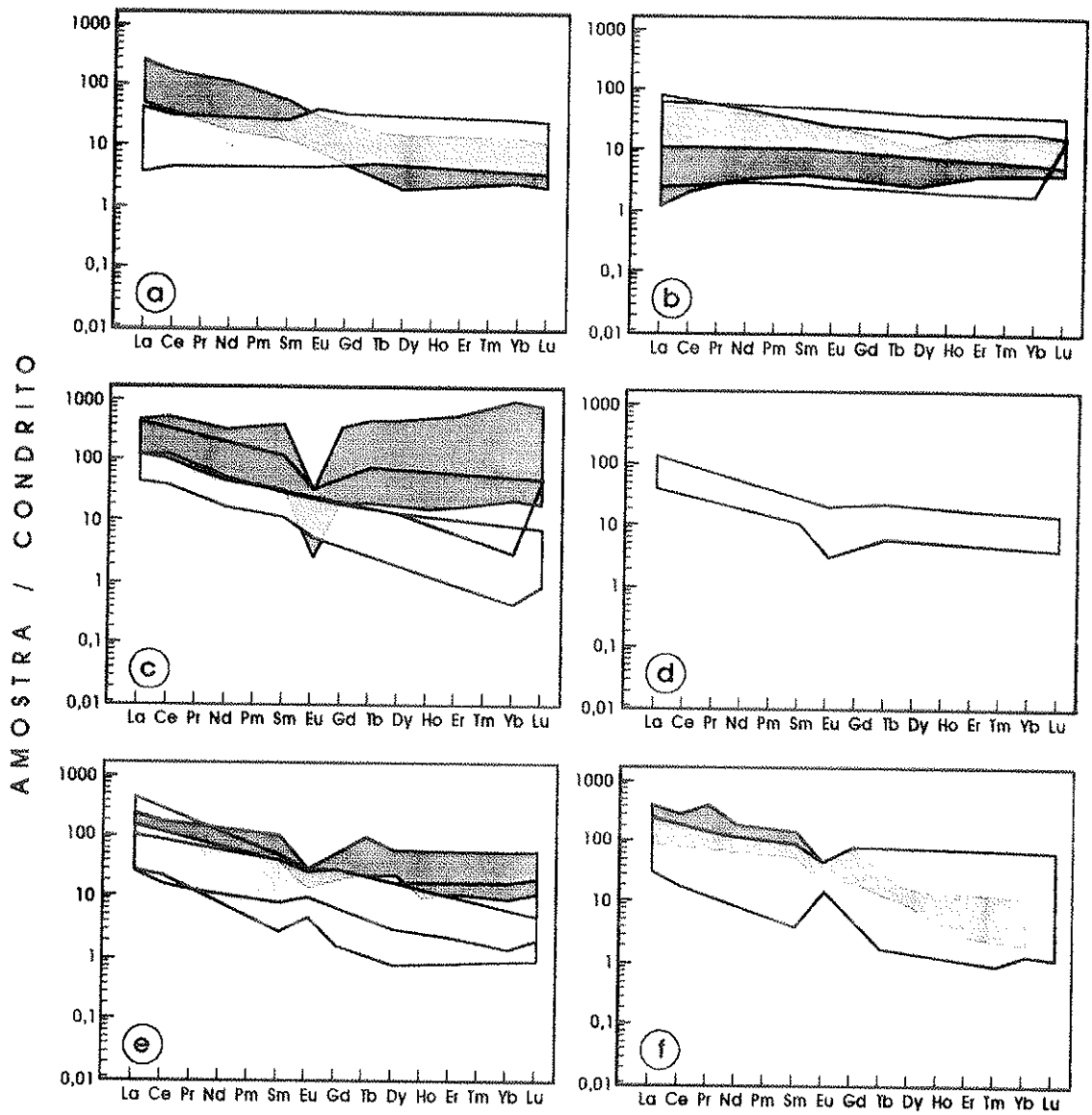


Figura 18 - Diagramas de distribuição dos ETR normalizados segundo condritos, em alguns tipos de rochas metamórficas. (a) Ultramáficas e máficas de fácies anfibolito, (b) máficas de fácies xisto-verde, (c) gnaisses félsicos de fácies anfibolito, (d) metarriólitos de fácies anfibolito, (e) gnaisses félsicos de fácies granulito, (f) metamorfitas félsicas de fácies granulito. Modificada Grauch, 1989.

No caso do grupo das rochas sedimentares, o conteúdo dos ETR é menor nos calcários, intermediário nos arenitos e maior nos folhelhos negros (Henderson, 1996). O conhecimento do quimismo das rochas sedimentares é importante no entendimento dos processos que interagiram na formação das mesmas. Na sua composição, os sedimentos preservam características químicas de suas fontes originais, fato que permite examinar a composição e a derivação dos materiais.

Nos processos de sedimentação encontram-se o intemperismo, a erosão, a seleção granulométrica e a diagênese, podendo estes envolver interação rocha/água, o que pode gerar mudanças no quimismo destes materiais (Sverjensky, 1984; McLennan, 1989). Os ETR podem ser mobilizados durante o intemperismo, sendo inicialmente reciclados e transportados em soluções a distâncias significativas. McLennan (1989) argumenta que os ETR são transportados nas rochas sedimentares por processos mecânicos, por exemplo em minerais detríticos.

Os ETR representam um grupo de elementos químicos que pode ajudar no reconhecimento da fonte dos sedimentos marinhos. O comportamento químico similar dos ETR conduz a um fracionamento limitado durante sua passagem pelo oceano. Desta maneira, a sua concentração absoluta pode variar. Sob condições de oxidação em água de mar, o Ce^{3+} pode ser oxidado para Ce^{4+}. Este fato só pode acontecer, numa maior escala, em ambientes marinhos. Nas rochas sedimentares continentais ocorre predominantemente o Ce^{3+}. O Eu pode ocorrer como Eu^{2+} e/ou Eu^{3+} (em rochas vulcânicas), em rochas sedimentares no estado trivalente, pelas condições predominantes de oxidação (Piper, 1974).

A figura 19, extraída e modificada de McLennan (1989), mostra diagramas de distribuição de ETR, normalizados segundo condritos, de folhelhos de várias localidades do mundo: australianos de várias idades pós-arqueanas (Figura 19a); norte-americanos, europeus e australianos (Figura 19b); metassedimentos do arqueano depositados em condições de água rasa, com características semelhantes aos folhelhos pós-arqueanos (Figura 19c); arqueanos com características comparáveis às amostras encontradas nos cinturões verdes (Figura 19d).

Nas figuras 19a e 19b mostra-se a similaridade nos padrões de enriquecimento em ETRL, assim como a anomalia negativa de Eu. Na figura 19b, na parte inferior, é mostrado o padrão de distribuição dos ETR, em função da abundância destes na crosta continental. Nota-se que tal distribuição é paralela à dos ETR dos folhelhos das figuras 19a e 19b.

T2674

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - USP
— BIBLIOTECA —

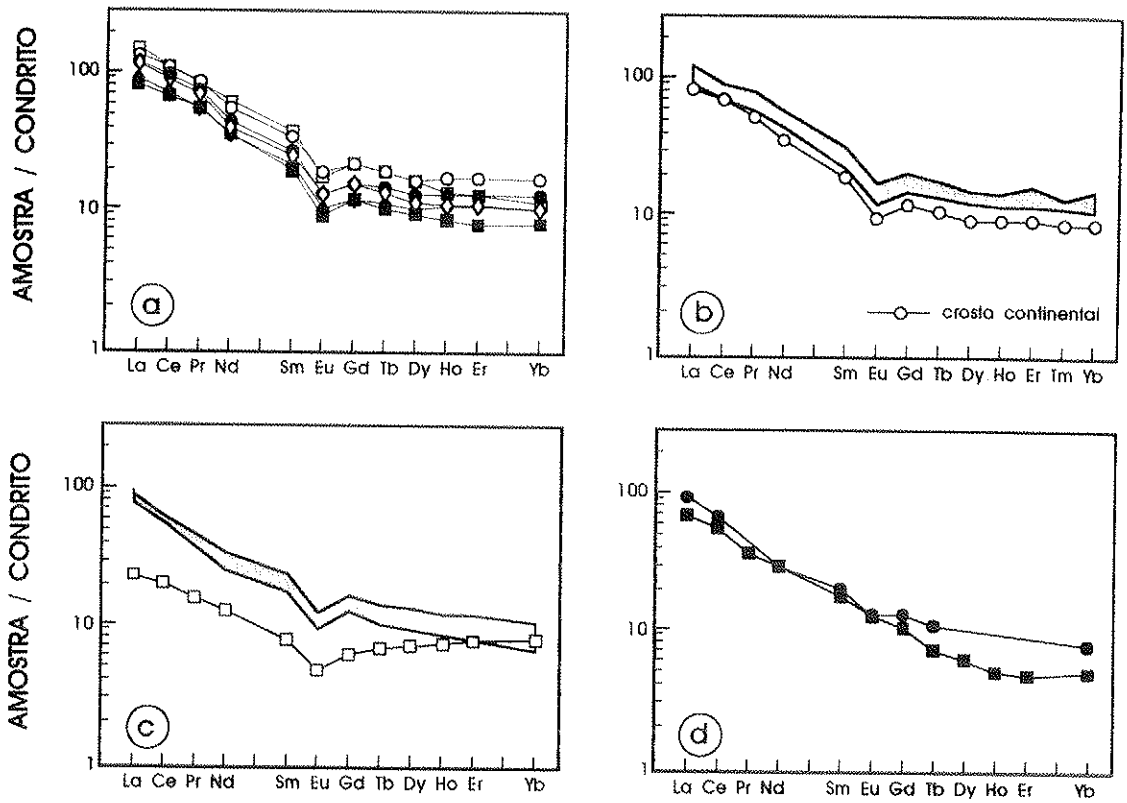


Figura 19 - Diagramas de distribuição dos ETR normalizados segundo condritos, em folhelhos e lamitos de diversas idades e localidades. (a) Folhelhos australianos, Pos-Arqueanos, com ETRL>ETR e anomalia negativa de Eu; (b) folhelhos e lamitos australianos; note-se a similitude nos padrões de distribuição com enriquecimento em ETRL e a distribuição quase planar dos ETRP, além da anomalia negativa de Eu; (c) folhelhos arqueanos e (d) pos-arqueanos, de diversas localidades, depositados em condições de água rasa e de ambiente de plataforma. Modificada de McLennan, 1989.

O diagrama de distribuição de ETR mostrado na figura 19 refere-se a rochas de ambientes continentais ou de águas rasas no caso de rochas sedimentares.

No contexto do presente trabalho, envolvendo a evolução de uma bacia de sedimentação marinha, num embasamento continental com seqüências de rochas areníticas, siltíticas, carbonáticas e de folhelhos negros, como foi mostrado em capítulos anteriores, deve ser estudado o comportamento dos ETR em seqüências de rochas sedimentares formadas no fundo do mar e em ambientes oceânicos ou de bacias profundas de sedimentação com influência marinha. Para este fim foi escolhida, na falta de dados geoquímicos da área em estudo, uma seqüência de camadas siltíticas e de rochas calcáreas, incluindo no topo folhelhos negros, formados numa bacia de subsidência durante o cretáceo da região de Veneza (Itália). Esta região se

comportava como uma margem continental passiva, formando uma bacia marinha ao sul dos Alpes.

Uma apresentação da evolução geológica da área de Veneza não cabe no contexto deste trabalho, mas vale a pena mencionar que a evolução desta é semelhante a da bacia da atual Cordilheira Oriental da Colômbia. A área de Veneza foi estudada detalhadamente, sendo que o comportamento dos ETR é discutido por Bellanca *et al.* (1997). O diagrama da abundância dos ETR nas seqüências das rochas anteriormente mencionadas é mostrado na figura 20.

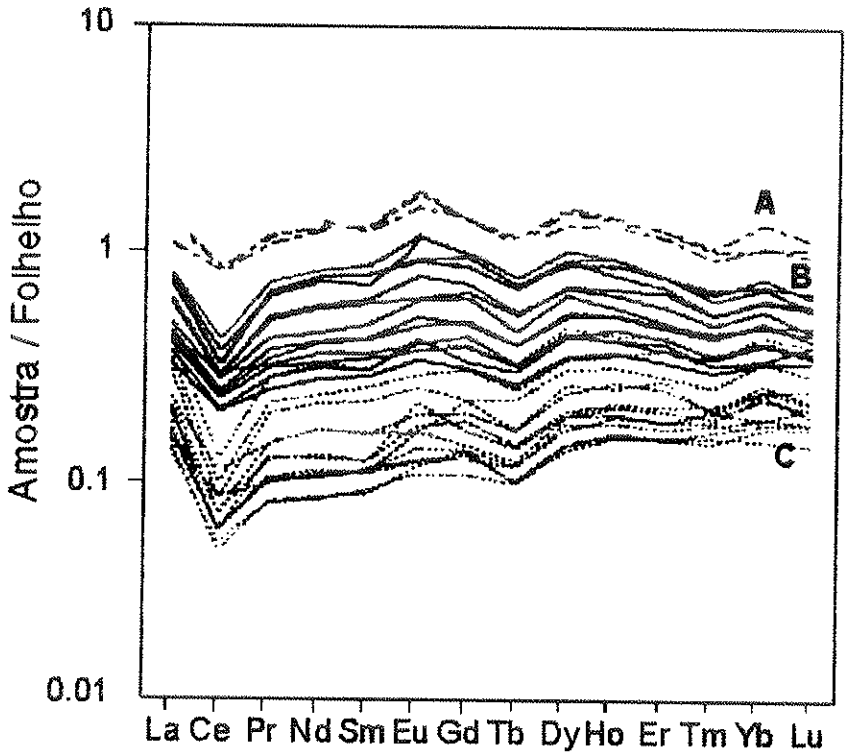


Figura 20 - Diagrama de distribuição dos ETR, normalizados segundo NASC, de folhelhos negros (A), siltitos (B) e calcáreos (C) da região de Veneza, Itália. Note-se a clara anomalia negativa de Ce e a positiva de Eu. Extraída de Bellanca *et al.*, 1997.

Observa-se claramente nesta figura a distribuição no conteúdo normalizado de ETR nas rochas calcáreas, siltitos e folhelhos negros, tendo as rochas calcáreas menor concentração, enquanto que os folhelhos negros contém teores comparáveis com os do padrão usado na normalização. Contrário, porém, ao comportamento dos

ETR do padrão, os elementos de Ce e de Eu mostram anomalias, uma negativa de proporções variáveis no caso do Ce e uma positiva no caso do Eu.

Uma anomalia de Ce não é típica de rochas de ambientes ígneos, metamórficos e de rochas sedimentares continentais. Geralmente, quando ocorre uma anomalia deste tipo em rochas, associa-se a mesma com ambientes de formação no fundo de uma bacia marinha.

A anomalia positiva, de valor absoluto variável, de európio, mostrada nas diversas litologias, pode ser um traço específico e real da geoquímica local dos ETR, mas também pode ser um artifício da normalização, já que os folhelhos depositados em áreas continentais mostram freqüentemente anomalias negativas de Eu (Figuras 19a, 19b e 19c). Neste caso, um conteúdo de Eu levemente maior do que aquele do padrão pode acusar uma anomalia positiva.

Para explorar a geoquímica dos ETR de litologias tipo folhelho negro, usadas posteriormente com fins comparativos com dados disponíveis de rochas do mesmo quimismo da Cordilheira Oriental, usam-se os padrões de distribuição dos ETR de folhelhos negros, normalizados segundo os padrões usuais, de diversas partes do mundo a partir de dados extraídos de Gavshin (1991), como mostrado nas figuras 21, 22 e 23. As figuras mostram a variação da abundância dos ETR em função do aporte e captação específica dos diversos ambientes sedimentares de procedências listadas na tabela 9.

Vale a pena mencionar a presença de anomalias tanto positivas quanto negativas de Ce e de Eu, dependendo então de certas condições específicas e/ou de fatores diagenéticos que afetaram os pacotes sedimentares durante a litificação. Assim foi constituída uma gama de variações nos conteúdos e nos traços específicos da química dos ETR, em diversos ambientes geológicos como padrão, tanto na comparação com dados referentes a rochas da Cordilheira Oriental, bem como em fontes de lixiviação pelos fluidos migrantes e mineralizantes na antiga bacia da atual cordilheira.

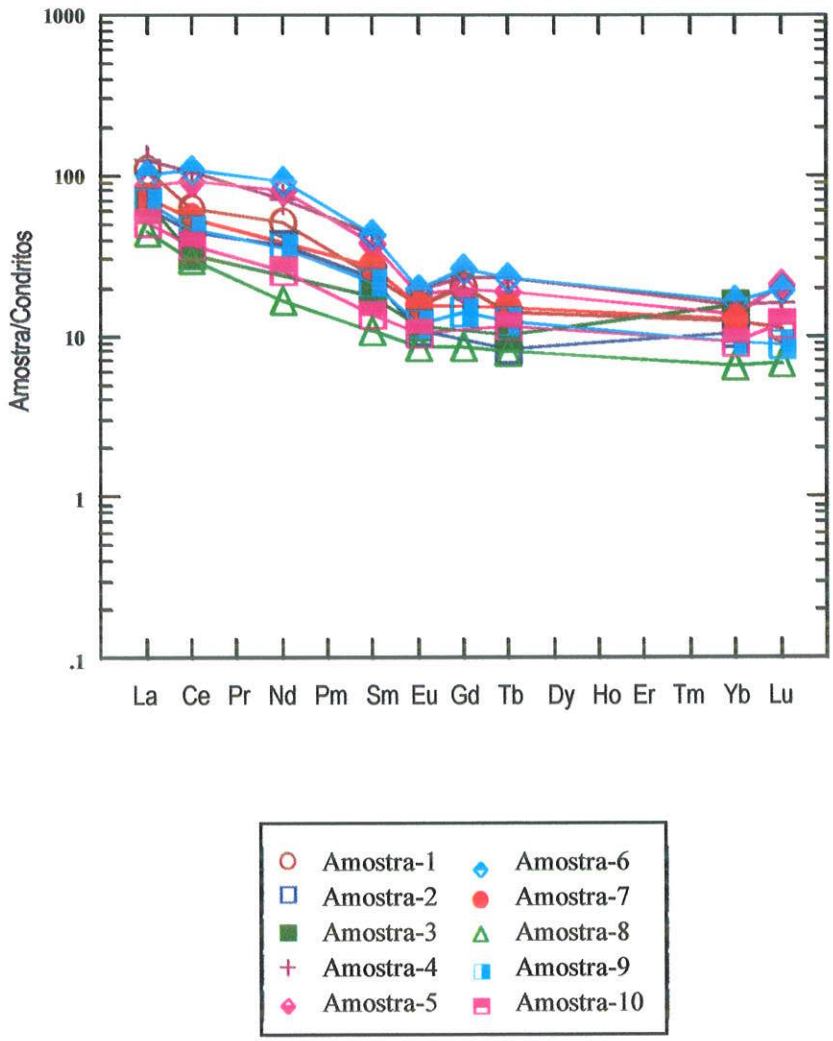


Figura 21 - Diagrama de distribuição dos ETR, normalizados segundo condritos, de folhelhos negros de algumas localidades do mundo (Coréia, Sibéria, Ásia central, Suécia, Marrocos, Rússia e Mar negro). Dados da tabela 9 extraída de Gavshin,1991.

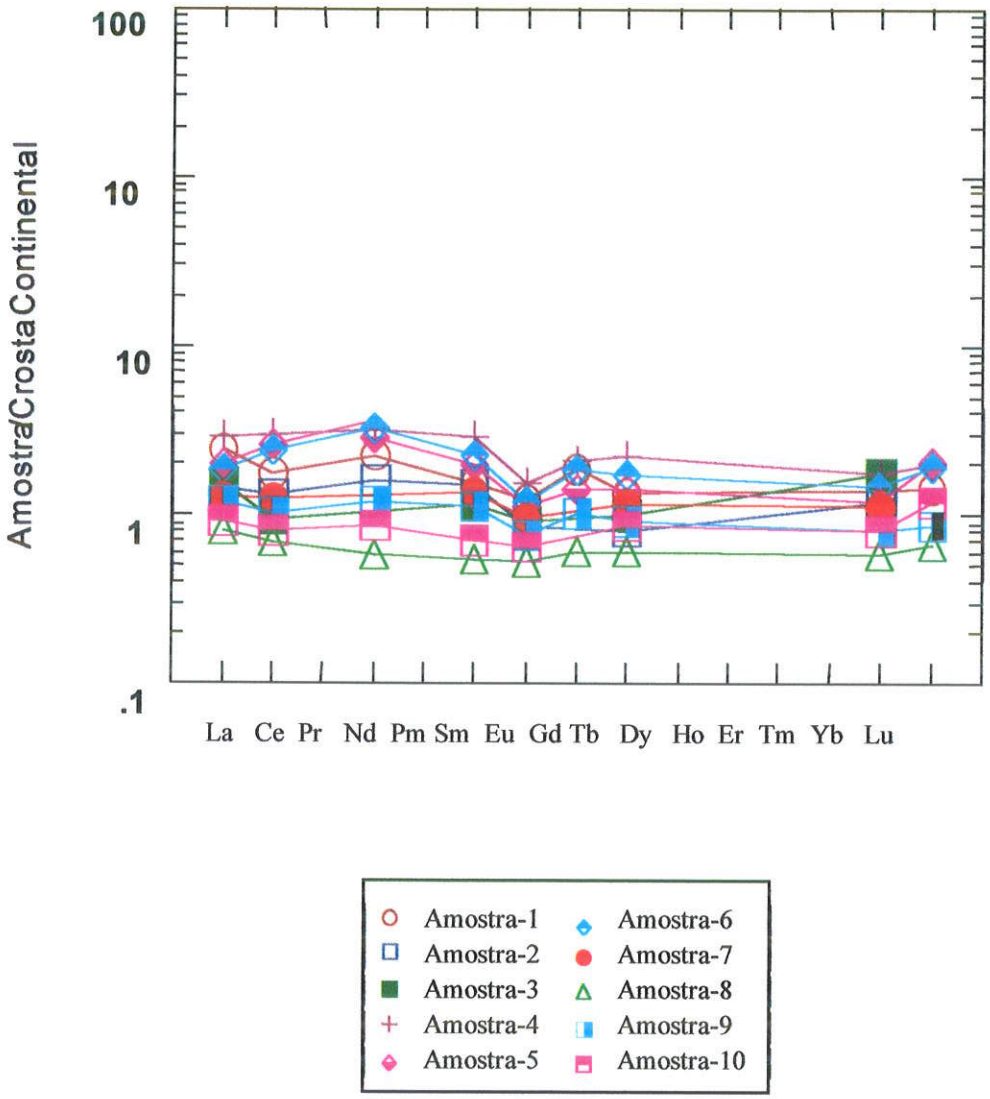


Figura 22 - Diagrama de distribuição dos ETR, normalizados segundo Crosta Continental, de folhelhos negros de algumas localidades do mundo (Coréia, Sibéria, Ásia central, Suécia, Marrocos, Rússia e Mar negro). Dados da tabela 9 extraída de Gavshin, 1991.

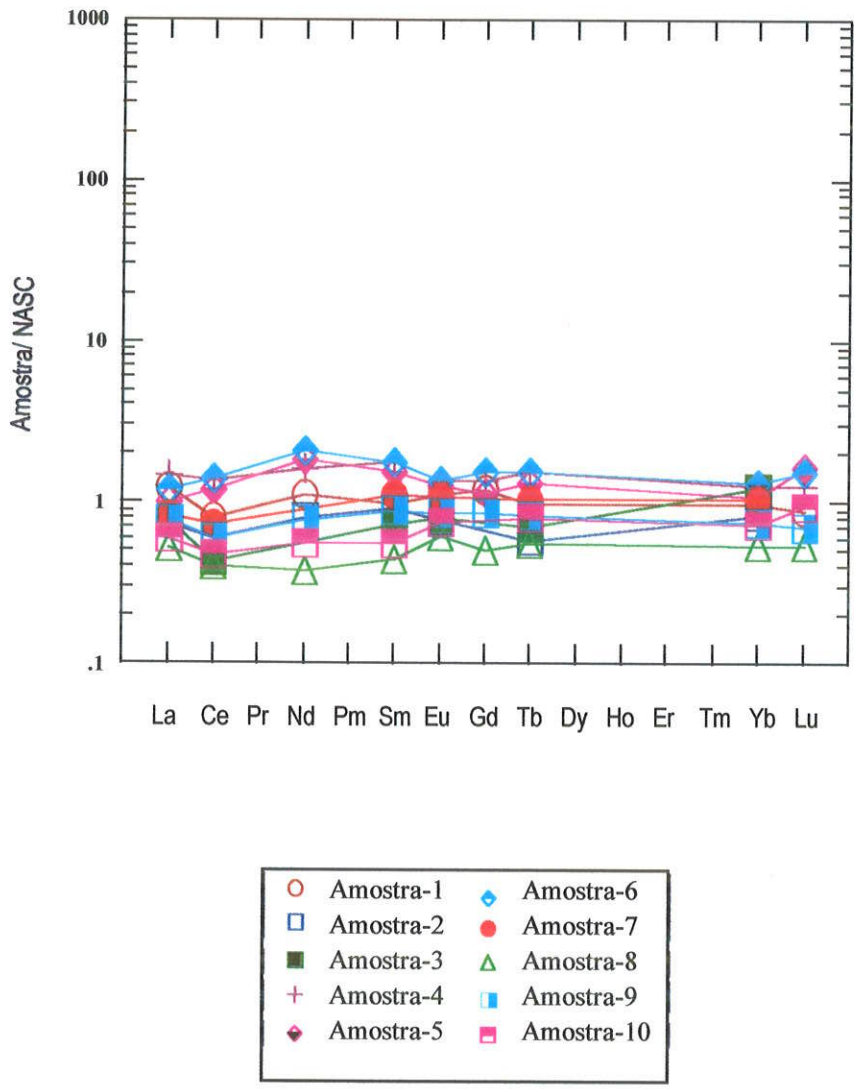


Figura 23 - Diagrama de distribuição dos ETR, normalizados segundo NASC, de folhelhos negros de algumas localidades do mundo (Coréia, Sibéria, Ásia central, Suécia, Marrocos, Rússia e Mar negro). Dados da tabela 9 extraída de Gavshin, 1991.

Localidade	Amostra	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Yb	Lu
Coréia	1	40	59	36,0	5,5	1,37	6,2	0,82	3,08	0,43
Sibéria	2	23	43	26	5,3	0,96	n.d	0,49	2,59	n.d
Ásia Central	3	25	31	n.d	4,1	1,0	n.d	0,6	3,87	n.d
Suécia	4	46	100	51	10,2	1,7	7,0	1,33	3,94	0,61
Suécia	5	32	88	58	8,8	1,6	6,0	1,11	3,40	0,80
Suécia	6	38	104	67	10,1	1,71	8,0	1,34	4,10	0,75
Sibéria	7	27	53	n.d	6,3	1,34	n.d	0,89	3,23	n.d
Marrocos	8	16,5	29	12	2,5	0,76	2,6	0,47	1,65	0,26
Rússia	9	25	44	25	5,6	1,06	4,4	0,71	2,30	0,34
Mar Negro	10	19	35	18	3,2	0,92	n.d	0,68	2,28	0,46

Tabela 9 - Concentração dos ETR (ppm) nos folhelhos negros de algumas localidades do mundo. Extraída de Gavshin, 1991. n.d. = não disponível

7.4 Geoquímica dos ETR em meio fluido

No parágrafo anterior foi estabelecida a abundância dos ETR em diversas litologias. Neste parágrafo será discutido de maneira geral o comportamento das águas como fonte de concentração dos ETR em fluidos migrantes e mineralizantes durante eventos tectônicos. Neste respeito é necessário conhecer o comportamento de ETR em meio fluido, entendendo-se assim águas marinhas, salmouras marinhas, águas conatas, águas em poros de sedimentos, águas fluviais, águas hidrotermais (tanto continentais como submarinhas) e águas contidas em inclusões fluidas em minerais de rochas ígneas e metamórficas, como testemunhas de antigos fluidos.

A tabela 10 mostra a concentração de ETR de diversos fluidos e águas provenientes do Mar Pacífico (Zhang & Nozaki, 1996), Mar Mediterrâneo (Schijf, 1992), fontes termais de Salton Sea, Dominica, Valles Caldera (Michard, 1989), salmouras bacinais de Lake Tyrell (Johannesson *et al.*, 1996) e inclusões fluidas primárias em minerais de rochas ígneas félsicas de Copper Flat (Norman *et al.*, 1989) e Capitan Pluton (Banks *et al.*, 1994).

Nesta tabela, nota-se uma ampla dispersão dos valores absolutos das concentrações, indicando quantidades em partes por trilhão (ppt) em águas de mar,

em águas hidrotermais e salmouras bacinais quantidades em partes por bilhão (ppb) e em fluidos derivados de rochas ígneas quantidades em partes por milhão (ppm).

Amostra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb
2.CMX	110	210	23	74	13	0,8	10,6	1,7	9,6	1,9	4,3	4,9
3.MTE	72	84	6,3	19,3	3,4	0,6	2,4	0,360	1,92	0,4	1,0	1,2
4CF86	65	42	n.d	23	3,4	0,5	n.d	0,3	n.d	n.d	n.d	0,8
5.CF6	67	89	n.d	44	8,3	1,3	n.d	1,0	n.d	n.d	n.d	2,7
7.LT78	14,6	86,4	8,1	33	6,5	1,8	12,6	1,7	13,3	1,8	3,7	3,7
8.VA199	n.d	200	n.d	90	16	2,7	13,5	n.d	9,5	n.d	4,0	3,3
9.DO7	n.d	20	n.d	6,8	1,0	0,30	0,9	n.d	0,9	n.d	0,6	0,6
10.DO18	n.d	1,8	n.d	1,0	0,26	0,10	0,29	n.d	0,28	n.d	0,17	0,16
11.SS12	n.d	0,7	n.d	0,2	0,02	0,30	0,02	n.d	0,02	n.d	0,01	0,01
12.MS-2	3,3	1,4	n.d	3,0	0,72	0,20	n.d	n.d	n.d	n.d	1,2	1,2
13.MS-1	4,3	4,3	n.d	4,3	1,02	0,26	n.d	n.d	n.d	n.d	1,3	1,3
14.PO-2	6,3	0,43	0,90	4,15	0,90	0,26	1,3	0,20	1,62	0,44	1,6	1,75
15. PO-1	0,67	0,2	0,12	0,68	0,20	0,06	0,25	0,04	0,34	0,10	0,30	0,21

Tabela 10 - Concentração de ETR em algumas águas e fluidos representativos de águas marinhas (PO e MS), em partes por trilhão (ppt), águas hidrotermais (SS, DO e VA), salmouras bacinais (LT), em partes por bilhão (ppb) e fluidos derivados de rochas ígneas (CF, MTE e CMX), em partes por milhão (ppm). Dados recalculados de Michard, 1989; Norman *et al.*, 1989; Schijf, 1992; Banks *et al.*, 1994; Zhang & Nozaki, 1996; Johannesson *et al.*, 1996; n.d = não disponível. Os números das amostras se correspondem com os da figura 24.

A figura 24 mostra os espectros da abundância dos ETR nas águas e indica formas de curvas das mais diversas, acusando enriquecimento em ETRL e uma anomalia negativa de Eu no caso de fluidos derivados de rochas ígneas e um enriquecimento em terras raras de peso atômico médio no caso de salmouras bacinais. Nota-se uma distribuição quase planar combinada com uma pequena anomalia positiva de Eu, no caso de águas ácidas de baixa temperatura (Dominica e Valles Caldera) ou mesmo indicando anomalias positivas de Eu, no caso de águas hidrotermais de altas temperaturas e de pH médio (Salton Sea).

Nenhum dos tipos anteriores, de águas ou de fluidos, mostra porém uma anomalia de Ce, exceto as águas marinhas, as quais apresentam uma forte anomalia negativa deste elemento. Além disto, as águas marinhas possuem os valores de concentração e abundância mais baixos de todos variando de $X10^{-7}$ até $X10^{-6}$.

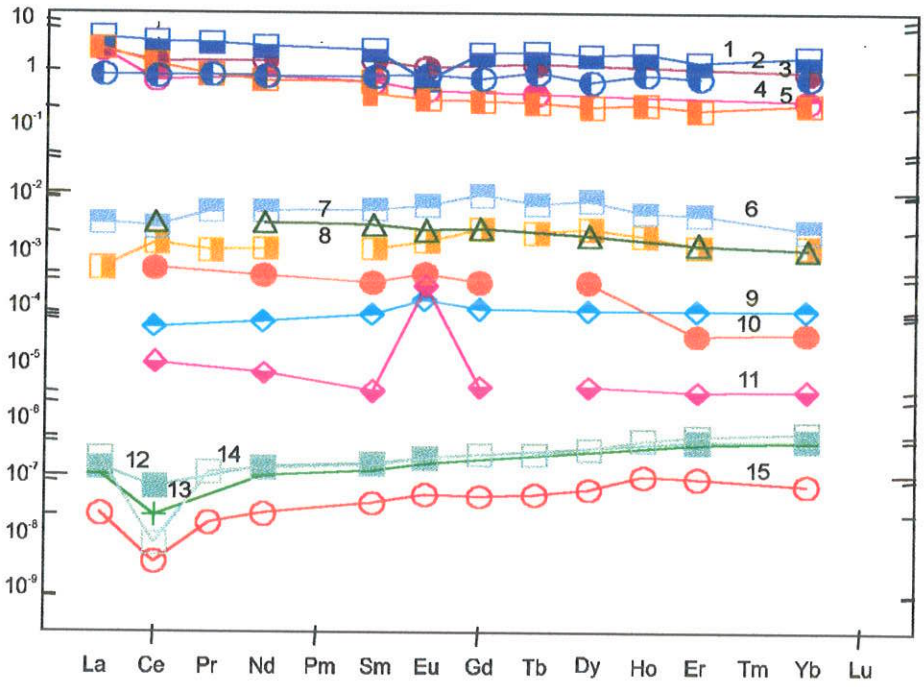


Figura 24 - Diagrama de distribuição dos ETR, normalizados segundo NASC, de diversos tipos de águas e fluidos (Tabela 10). Dados recalculados de Norman *et al.*, 1989; Michard, 1989; Schifj, 1992; Banks *et al.*, 1994; Gammons *et al.*, 1996 e Johannesson *et al.*, 1996.

Os fatores determinando a forma geral das abundâncias e as quantidades absolutas dos ETR nos meios aquosos, apresentados na tabela 10 e na figura 24, são difíceis de serem quantificados. Em primeiro lugar, existem poucos trabalhos experimentais que quantificam a solubilidade de minerais de ETR e as taxas de lixiviação destes elementos em função da pressão, temperatura, pH, Eh, quimismo total da rocha e presença de ânions formando complexos solúveis de ETR.

Em segundo lugar, os trabalhos, mesmo os mais recentes, versando sobre o quimismo dos ETR em fluidos muitas vezes não trazem nenhuma indicação sobre a abundância de ETR nas rochas hospedeiras, por exemplo, das salmouras investigadas, e se contentam com poucos dados no caso de investigações de rochas ígneas. E finalmente, os cálculos teóricos de forças de ligação de complexos de ETR

(Wood, 1992) em função de parâmetros físicos tais como temperatura e quimismo de fluidos mostram-se em conflito com os dados experimentais disponíveis em casos onde a temperatura é elevada (Gammons *et al.*, 1996).

Considerando todas as complexidades mencionadas anteriormente é gratificante uma comparação dos padrões de distribuição da abundância de ETR, mostrada na figura 24, com os das diversas litologias das figuras 17, 18, 19 e 20. É evidente que rochas com forte influência do ambiente marinho, como mostrado na figura 24, denotam grande semelhança de distribuição de ETR com aquela da água do mar, especificamente mostrando a anomalia negativa de cério e a positiva de európio. Pequenas diferenças no grau de enriquecimento de ETR, leves ou pesados, dependem de fatores de absorção e de incorporação dos íons de ETR em posições estruturais de minerais neoformados nestes sedimentos do fundo do mar (Erel & Stolper, 1993).

No caso de rochas ígneas ácidas (Figura 17c) e, possivelmente, de rochas metamórficas gnaíssicas, a semelhança entre os padrões de distribuição dos ETR com aqueles dos fluidos derivados (Figura 24) é também notável, evidenciada especialmente pela anomalia negativa de Eu. Neste caso, as diferenças individuais no enriquecimento ou empobrecimento podem ser explicadas pela formação de complexos aniônicos solúveis, tais como complexos de ETR com ânions de cloro, de sulfeto, de carbonato e de flúoro (Wood, 1990).

O quimismo dos ETR de águas hidrotermais, no que diz respeito às suas fortes anomalias positivas de Eu pode ser explicado pelas interações fluido/rocha em celas de convexão entre rochas ígneas e águas meteóricas ou mesmo de mar. Sob condições de alteração hidrotermal com a transformação subseqüente de feldspatos em argilo-minerais e micas, os fluidos podem ser enriquecidos em ETR, especialmente em Eu, impondo assim um traço característico no espectro dos ETR (Michard, 1989).

O espectro dos ETR das salmouras, mostrando empobrecimento em ETR leves e pesados, e conseqüentemente um enriquecimento em ETR de peso medio é mais difícil de explicar, já que pouco é sabido sobre a abundância de ETR nas rochas geradoras destes fluidos. Neste caso pode ter havido mistura de diversos fluidos com traços definidos de ETR, captação de ETRL por minerais neoformados e/ou comportamento menos móvel de ETRP (You *et al.*, 1996).

7.5 ETR em folhelhos negros e minerais das áreas esmeraldíferas colombianas mineralizadas e não mineralizadas

Como foi mencionado, a distribuição dos ETR tem sido usada como indicador geoquímico e também na determinação da origem da solução mineralizante (Möller *et al.*, 1984; McLennan, 1989; Sholkovitz, 1990; Bau & Möller, 1991; Cocherie *et al.*, 1991; Condie, 1991; Querol *et al.*, 1992; Bellanca *et al.*, 1997). Neste trabalho, foram analisados ETR presentes em carbonatos de veios mineralizados de berilo e sem mineralização, e também valores de ETR em folhelhos encontrados na região de Muzo (Beus & Mineev, 1972) com o objetivo de determinar a relação dos ETR nos processos de mineralização, bem como de tecer algumas considerações sobre a origem do fluido mineralizante.

Houve insucesso nas tentativas de analise de ETR em folhelhos da Formação Lutitas de Macanal, devido ao fato que apresentaram problemas na dissolução nos estudos via plasma induzido (ICP). No entanto, já que o fluido mineralizante de todas estas mineralizações foi o mesmo (Ordóñez, 1993), podem-se estender para os dois cinturões algumas considerações em comum.

Os estudos petrográficos e de difração de raios X mostraram que os folhelhos ao redor das áreas mineralizadas têm sido fortemente carbonatizados e albitizados. Os folhelhos albitizados são compostos principalmente por albita, muscovita, quartzo e pirita. Os carbonatizados são constituídos principalmente de calcita/dolomita, albita, quartzo e pirita, sendo que a fase de carbonatização é bem desenvolvida ao redor das brechas carbonatadas e dos veios mineralizados.

Os veios encontrados nos folhelhos negros apresentam quartzo, calcita e dolomita como principais minerais, podendo ocorrer grandes quantidades de pirita em certas áreas. Muitas vezes, em veios fortemente mineralizados de pirita encontra-se também esmeraldas. Albita, dolomita, muscovita e fluorita são minerais menos frequentes nos veios, como também outros sulfetos e minerais de terras raras (parisita).

Estes veios, os quais podem ser mineralizados com esmeraldas ou não, são o produto do preenchimento tanto de fraturas nas rochas, quanto de zonas de movimentos tectônicos ao longo de áreas de clivagem nos folhelhos negros e nas

outras rochas hospedeiras destes mesmos veios. Assim, a abundância de ETR tanto nas rochas como nos veios e nos minerais destes pode dar informações sobre o ambiente geoquímico reinante durante o tempo de preenchimento e da cristalização de minerais ocupando hoje o espaço de antigas fraturas.

7.5.1 ETR nos folhelhos de Muzo

Os folhelhos encontrados dentro da área mineralizada de Muzo apresentam alta concentração total de ETR (Tabela 11), sendo maior que a registrada para a maioria de folhelhos de outras localidades do mundo, os quais possuem valores entre 173 e 240 ppm (McLennan, 1989; Querol *et al.*, 1992), porém a quantidade de ETR é semelhante à descrita por Gavshin (1991) para folhelhos negros de algumas localidades da Ásia e da Europa (Tabela 9).

Localização	Amostra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Ce/Ce*	La_N/Yb_N
Fora da área mineralizada	1	70,8	135,2	16,8	52,9	11,0	10,3	14,8	3,0	4,4	4,9	0,92	9,7
	2	68,9	136,1	14,0	58,7	12,5	12,1	9,0	0,4	5,9	10,5	0,91	4,4
Dentro da área mineralizada	3	26,2	53,6	6,4	22,5	3,8	4,0	3,2	0,4	1,5	1,4	1,07	12,6
	4	57,0	117,9	15,8	50,0	11,2	10,2	12,6	2,0	9,0	9,4	0,95	4,0
	5	68,5	137,6	16,4	56,9	10,5	9,4	6,6	2,4	5,2	3,8	0,94	12,1
	6	9,3	18,6	2,3	9,0	2,5	2,2	2,1	1,5	1,2	1,1	0,88	5,7
Em contato com a esmeralda	7	16,9	39,6	6,4	20,3	5,0	6,1	4,7	1,3	4,3	5,4	1,00	2,1

Tabela 11 - Concentração de alguns ETR (ppm) presentes nos folhelhos da região de Muzo. Modificada de Beus & Mineev (1972). Análises realizadas por espectrometria de massa. N = Normalizado segundo condritos. Ce/Ce* = 3[(Ce NASC)]/[2(La NASC) + (Nd NASC)].

Os ETR normalizados destes folhelhos e seus diagramas de distribuição são mostrados nas figuras 25, 26 e 27.

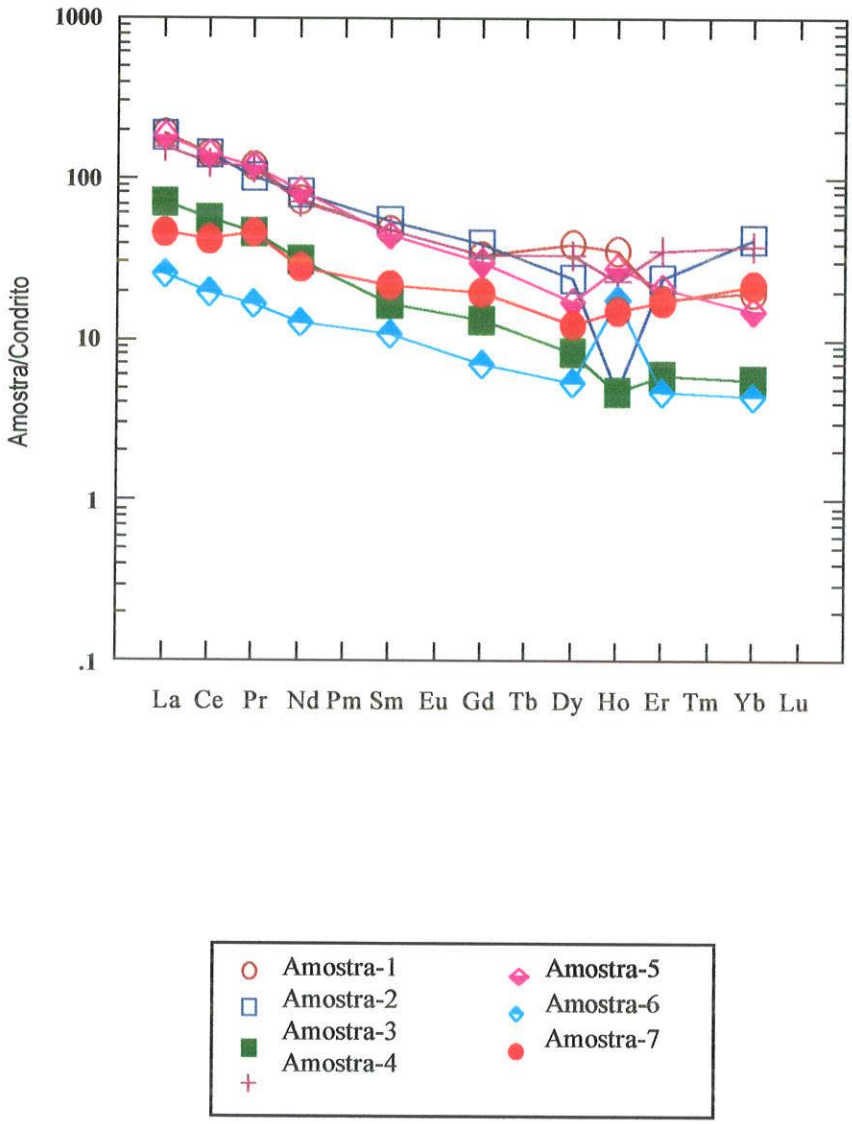


Figura 25 - Diagrama de distribuiçao dos ETR, normalizados segundo condritos, de folhelhos negros de Muzo (Formaçao Paja). Área não mineralizada (amostras 1 a 3), berilífera (amostras 4 e 5) e em contato com a esmeralda (amostras 6 e 7). Dados da tabela 11 extraída de Beus & Mineev, 1972.

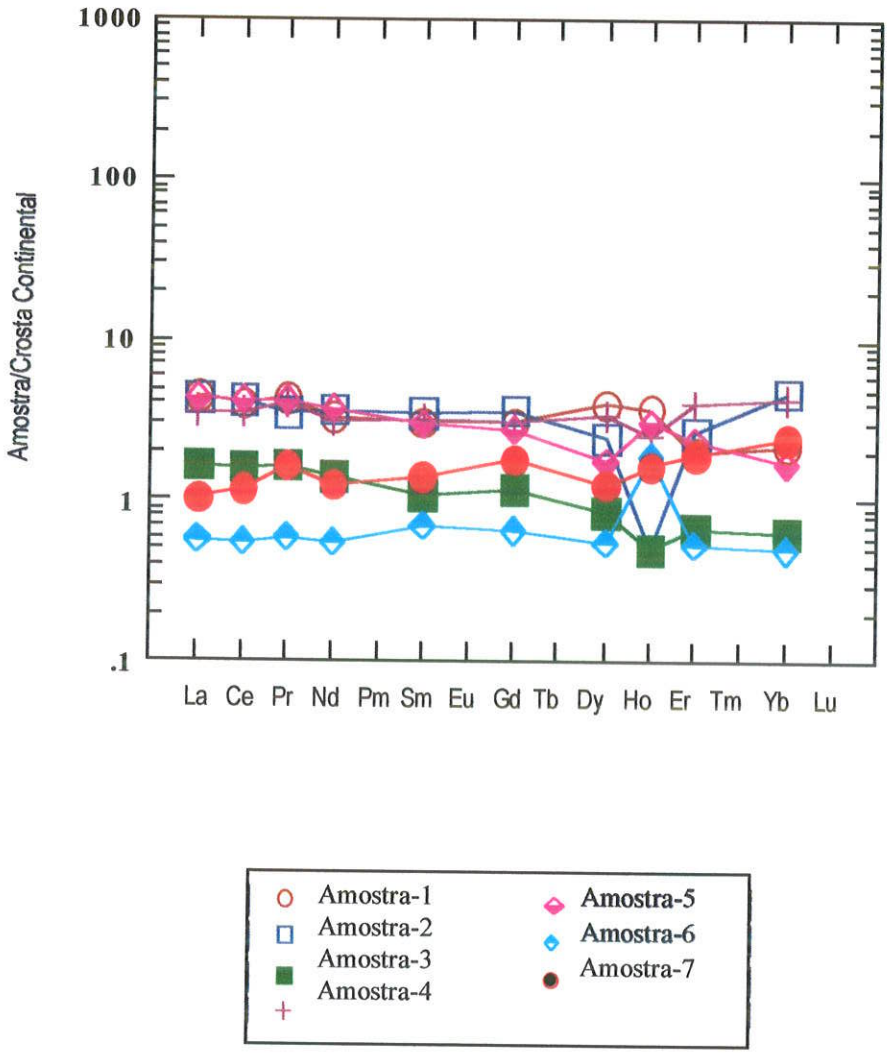


Figura 26 - Diagrama de distriuiçao dos ETR, normalizados segundo Crosta Continental, de folhelhos negros de Muzo (Formaçao Paja). Área não mineralizada (amostras 1 a 3), berilífera (amostras 4 e 5) e em contato com a esmeralda (amostras 6 e 7). Dados da tabela 11 extraída de Beus & Mineev, 1972.

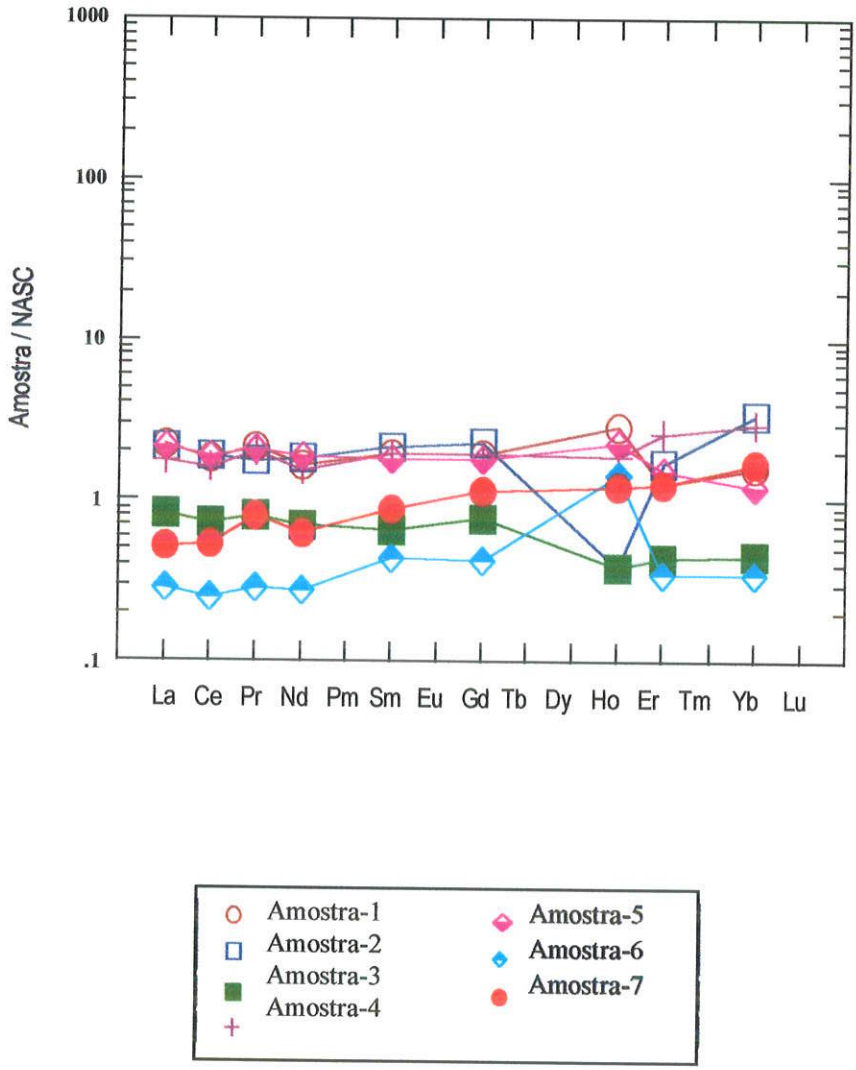


Figura 27 - Diagrama de distribuiçao dos ETR, normalizados segundo NASC, de folhelhos negros de Muzo (Formaçao Paja). Área não mineralizada (amostras 1 a 3), berilífera (amostras 4 e 5) e em contato com a esmeralda (amostras 6 e 7). Dados da tabela 11 extraída de Beus & Mineev, 1972.

No diagrama de distribuição dos ETR, normalizados segundo condritos (Figura 25), observa-se enriquecimento em ETRL e um comportamento quase planar para a parte dos ETRP (ETRL>ETRP). No entanto, mostram-se anomalias positivas e negativas de Ho, fato que poderia estar relacionado mais com técnicas analíticas usadas por Beus & Mineev (1972) do que com a concentração absoluta deste elemento nas amostras, pois não têm sido reportados na literatura este tipo de anomalia em folhelhos negros nem em outros tipos de rochas. Em termos gerais, o padrão de distribuição dos ETR nos folhelhos de Muzo é semelhante ao apresentado pelos folhelhos mostrados na figura 21.

Os diagramas de distribuição dos ETR, normalizados tanto segundo a abundância na crosta continental (Figura 26), quanto segundo NASC (Figura 27), mostram uma distribuição planar, além da anomalia de Ho mencionada anteriormente. Estes diagramas são semelhantes àqueles mostrados nas figuras 22 e 23, nas quais é representado o espectro dos ETR de folhelhos negros de diversas regiões mundiais. Pela comparação, pode-se concluir que o ambiente de formação dos folhelhos negros de Muzo poderia ter sido semelhante daqueles usados na comparação.

Nos folhelhos de Muzo, a concentração de ETR diminui em rochas hospedeiras de esmeralda comparado com amostras de rochas localizadas fora da área mineralizada. Todas as rochas apresentam a relação ETRL> ETRP (indicando que a matéria orgânica poderia ter concentrado os ETR) e razões $La_N/Yb_N > 1,0$ e $Ce/Ce^* \cong 1,0$.

Em todas as amostras de Muzo, a relação $Ce/Ce^* \cong 1.0$. O mesmo valor foi registrado para folhelhos de outras localidades do mundo (Gavshin, 1991). Ao comparar os diagramas de distribuição de ETR em folhelhos de Muzo com os de outras localidades do mundo, observa-se que a maioria das amostras de Muzo possuem uma leve anomalia negativa de Ce. A anomalia negativa de Ce é relacionada ás condições físico-químicas de formação dos sedimentos marinhos indicando uma oxidação no água de mar, quando o Ce^{3+} passa a Ce^{4+} (Fleet, 1984).

7.5.2 ETR em calcitas da região de Murca-La Palma

Na região de Murca-La Palma (Figura 16), distante 20 km ao sudoeste da principal mina do cinturão esmeraldífero Ocidental (Muzo), encontram-se folhelhos da Formação Paja (Etayo, 1968 e 1985). Estes folhelhos contêm veios mineralizados principalmente com calcita, dolomita e quartzo. Albita, pirita, azurita, malaquita, enxofre e ankerita são encontrados em pequenas quantidades. A presença de esmeralda nestes veios não foi registrada. Assim o quimismo de ETR destes veios pode servir como padrão para áreas isentas de mineralizações de berilo.

Amostras de calcita da região de Murca-La Palma apresentam altas concentrações de ETR (Tabela 12). Seus diagramas de distribuição, normalizados segundo a abundância nos condritos (Figura 28), Crosta continental (Figura 29) e NASC (Figura 30), são discutidas a seguir. A maioria das amostras caracteriza-se por apresentar ETRL>ETRP, $La_N/Yb_N >> 1$, além de anomalias negativas de Ce ($Ce/Ce^* < 1$) e positivas de Eu ($Eu/Eu^* >> 1$).

Observa-se uma forte anomalia negativa de Ce para várias amostras, ainda que algumas apresentem uma distribuição quase planar. Tal fato está relacionado com as condições de oxidação do Ce, o qual passa de Ce^{3+} a Ce^{4+} em ambientes marinhos. Como foi mencionado em capítulos anteriores, a Formação Paja é de ambiente marinho raso, abrindo a possibilidade que água do mar ficou presa nos poros dos sedimentos, migrou como fluido, gerando anomalias negativas de Ce, as quais passaram para as calcitas investigadas.

Mostra-se, igualmente, uma forte anomalia positiva de Eu para a maioria das calcitas, porém nas amostras Cal-15 e Cal-3, a anomalia é negativa, nas amostras Cal-2 e Cal-14 ela é ausente. Esta anomalia positiva de Eu poderia estar relacionada com o fato de que durante a mobilização de fluidos com ETR altas temperaturas geraram parcialmente uma redução termoquímica do európio (Lüders *et al.*, 1993).

Amostra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ca^{2+}	Eu/Eu* (1)	Eu/Eu* (2)	Ce/Ce*	La/Yb
Cal-1	8,3	16,8	2,95	16,2	8,59	7,81	10,0	1,28	6,25	0,95	2,08	0,21	0,90	0,12	37,7	2,55	1,87	0,69	6,2
Cal-2	2,1	1,7	0,51	3,0	1,75	0,62	1,79	0,34	2,21	0,48	1,40	0,21	1,27	0,22	39,9	1,07	0,17	0,28	1,12
Cal-3	3,3	4,2	1,14	8,2	6,05	1,71	7,07	0,93	4,89	0,89	2,46	0,39	2,92	0,52	39,1	0,79	0,43	0,34	0,76
Cal-4	9,0	20,6	3,59	18,3	8,72	7,68	9,66	1,25	6,08	0,96	2,03	0,22	1,12	0,14	38,7	2,55	1,83	0,75	5,43
Cal-5	2,3	1,8	0,54	2,7	1,95	4,19	2,49	0,42	2,74	0,60	1,61	0,23	1,35	0,18	39,4	5,33	1,24	0,27	1,15
Cal-6	4,4	15,1	3,70	21,9	10,3	12,0	9,87	1,38	6,86	1,10	2,28	0,23	0,96	0,10	38,2	3,63	2,75	0,65	3,09
Cal-7	12,8	31,4	4,83	20,6	5,49	3,22	4,60	0,68	3,82	0,68	1,56	0,17	0,90	0,11	39,1	1,95	0,83	0,90	9,63
Cal-8	7,7	13,3	2,29	11,7	5,24	13,0	5,65	0,71	3,44	0,57	1,29	0,15	0,89	0,12	29,2	7,30	3,41	0,65	5,86
Cal-9	7,2	13,7	2,07	8,6	2,38	1,11	2,45	0,40	2,51	0,47	1,29	0,16	1,00	0,16	39,5	1,40	0,31	0,77	4,86
Cal-10	10,0	25,6	4,83	22,9	6,63	30,0	4,93	0,56	2,72	0,40	0,76	0,09	0,31	0,04	39,6	16,03	7,55	0,80	21,7
Cal-11	15,20	43,3	7,69	39,1	18,5	22,2	22,4	0,37	19,1	3,29	8,16	1,06	5,80	0,78	38,85	3,33	4,24	0,83	1,77
Cal-12	18,7	38,3	5,91	25,4	7,98	6,07	8,95	1,38	8,44	1,62	4,26	0,57	3,29	0,45	37,41	2,19	1,48	0,81	3,84
Cal-13	7,2	13,7	2,07	8,06	2,38	1,11	2,45	0,40	2,51	0,47	1,29	0,16	1,00	0,16	39,64	1,40	0,31	0,79	4,86
Cal-14	20,1	43,3	6,44	30,8	11,4	4,88	16,0	2,46	13,9	2,41	5,17	0,57	2,94	0,34	39,66	1,10	1,09	0,81	4,62
Cal-15	4,9	21,1	5,45	38,7	22,9	3,21	24,5	4,15	24,4	4,41	10,8	1,30	7,55	1,00	35,32	0,41	0,56	0,57	0,43

Tabela 12 - Concentração dos ETR (ppm) e Ca^{2+} (porcentagem em peso) nas calcitas da região de Murca-La Palma e suas relações Eu/Eu*. Ce/Ce* e La/Yb. Determinações realizadas via plasma Induzido (ICP).

$Eu/Eu^* = Eu_N(Sm_N X Gd_N)^{0.5}$. (1)
$Eu/Eu^* = [2(Eu_{NASC})]/[(Sm_{NASC}) + (Gd/Gd_{NASC})]$. (2)
$Ce/Ce^* = [3(Ce_{NASC})]/ [2(La_{NASC}) + (Nd_{NASC})]$.
$La/Y = La_N/Yb_N$.
N = Normalizado segundo condritos.
NASC = Normalizado segundo North American Shale Composition.

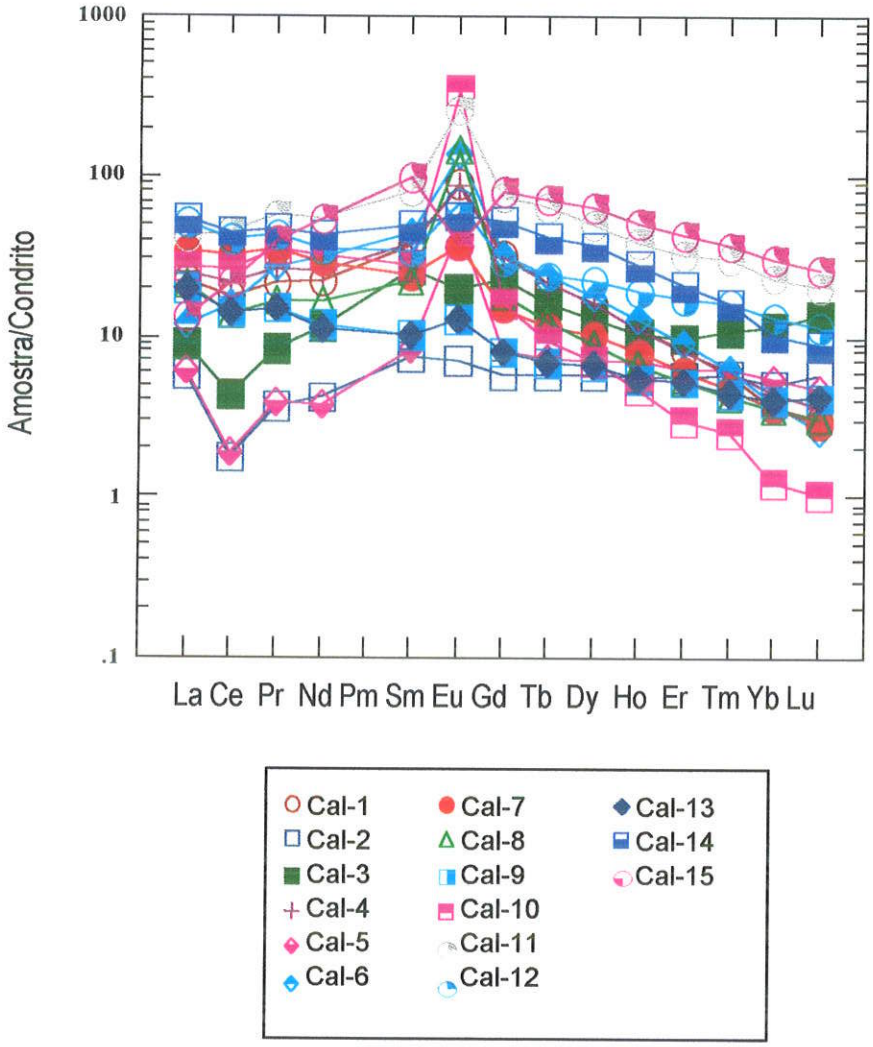


Figura 28 - Diagrama de distribuição dos ETR, normalizados segundo condritos, de calcitas de veios não mineralizados em berilo da região de Murca-La Palma. Dados extraídos da tabela 12.

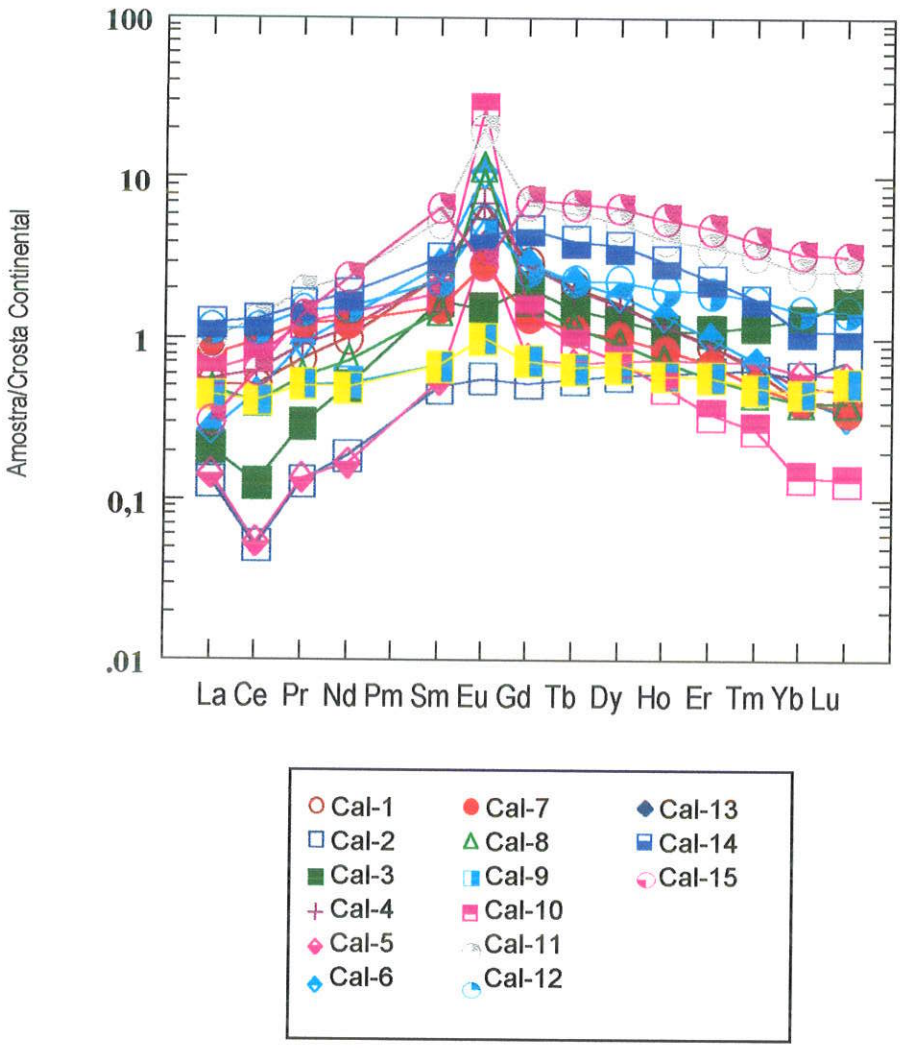


Figura 29 - Diagrama de distribuição dos ETR, normalizados segundo abundância na crosta continental, de calcitas de veios não mineralizados em berilo da região de Murca-La Palma. Dados extraídos da tabela 12.

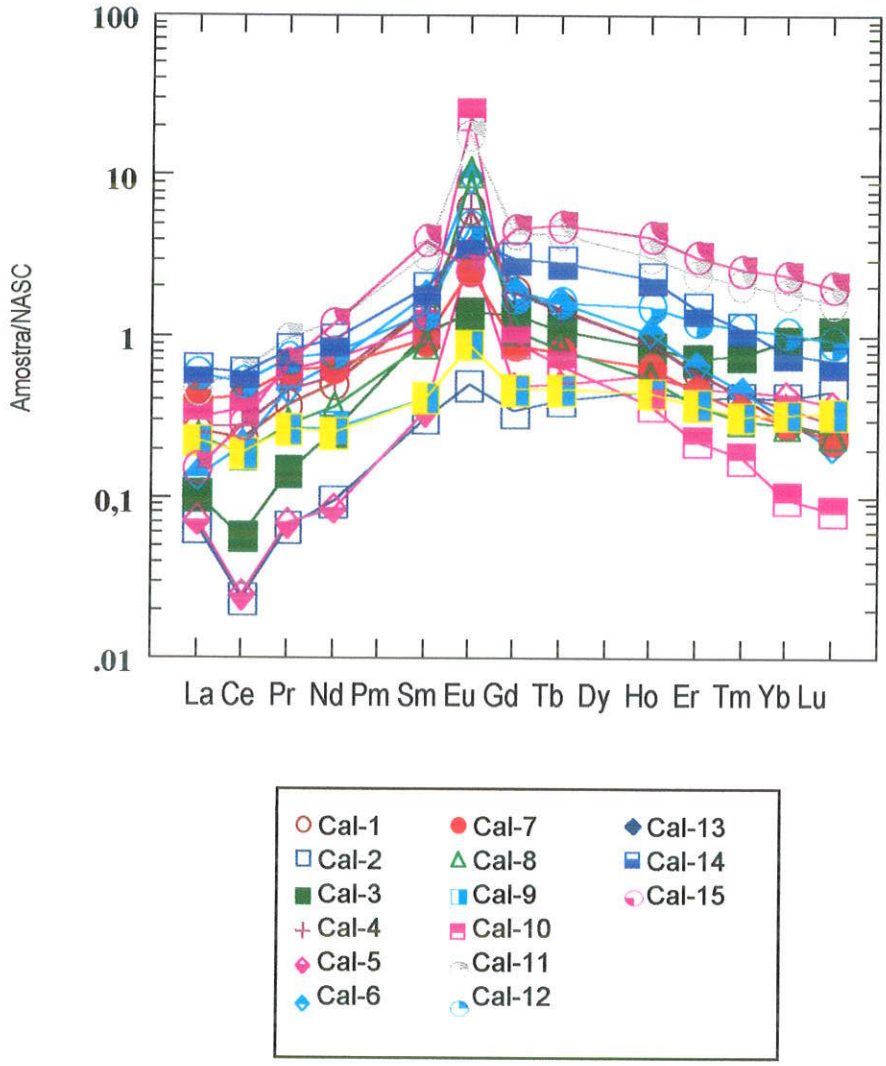


Figura 30 - Diagrama de distribuição dos ETR, normalizados segundo NASC, de calcitas de veios não mineralizados em berilo da região de Murca-La Palma. Dados extraídos da tabela 12.

Ele chegaria a ser enriquecido na solução durante a migração (o Eu^{2+} é menos absorvido que o Eu^{3+}) e, conseqüentemente, os minerais ricos em Ca, derivados dos fluidos que remobilizaram ETR em altas temperaturas, apresentam diagramas de distribuição com anomalias positivas de Eu, demonstrando que o Eu^{2+} foi re-oxidado durante a precipitação das amostras (Ca-1, Ca-4, Ca-5, Ca-6, Ca-7, Ca-8, Ca-9, Ca-10, Ca-11, Ca-12, Ca-13), pelas mudanças nas condições de Eh-pH.

Esta oxidação pode ocorrer em caso de decréscimo na temperatura e no pH, ou no incremento da fugacidade do oxigênio. Calcita hidrotermal, siderita, magnesita (Bau & Möller, 1992 *In*: Lüders *et al.*, 1993) e fluorita (Lüders *et al.*, 1993) mostram freqüentemente uma anomalia positiva de Eu, considerada indicador de deposição de minerais a partir de altas temperaturas. Este tipo de anomalia freqüentemente é associado também com fluidos sedimentares onde as condições de oxirredução, pH e Eh geraram uma predominância na quantidade de Eu^{3+} (Lüders *et al.*, 1993).

De inicio esperava-se que todas as anomalias de Eu fossem positivas na região de Murca-La Palma. Ainda assim, ocorrem leves anomalias negativas de Eu em algumas amostras (Cal-2, Cal-3 e Cal-15) as quais podem ser explicadas, pois onde o Eu^{3+} é a forma iônica predominante, pode-se supor que o ambiente apresenta uma fugacidade de oxigênio suficientemente alta para evitar a redução para Eu^{2+}. Neste caso só poderá ser evocado um fenômeno de hereditariedade para explicar as anomalias que sejam negativas (Méary *et al.*, 1985). É importante mencionar que nos veios desta região a presença de pirita é em geral modesta, assim evidenciando um caráter mais oxidante dos fluidos.

O estudo dos ETR na calcita desta região permite inferir uma origem a partir de um fluido mineralizante, com traços do espectro de ETR sedimentar para os carbonatos. Além disso, indica a ausência de uma fonte ígnea; já que não se cumpre a relação Eu/Eu* dos fluidos que interagem com magmas ($0,002 < Eu/Eu^* < 0,010$; Masuda & Akagi, 1989) ou daqueles que possuem uma origem granítica ($0,002 < Eu/Eu^* < 0,30$; Cocherie *et al.*, 1991), sendo esta relação nas calcitas estudadas muito maior que 1,0. Igualmente, a razão Ce/Ce* nas rochas graníticas está geralmente entre 1,10 e 1,25, enquanto para os carbonatos de Murca-La Palma ela é menor que 1,0. Um fluido de origem granítica caracteriza-se por apresentar diagramas de

distribuição dos seus ETR com pronunciadas anomalias negativas de Eu, caso contrário ao apresentado pelos materiais estudados.

7.5.3 ETR em carbonatos e fluorita associados com a esmeralda

Foram coletadas em algumas minas amostras de calcita e de dolomita, bem como uma fluorita, associadas com a esmeralda, as quais contém variadas concentrações de ETR (Tabela 13). Os diagramas de distribuição dos ETR normalizados segundo condritos, crosta continental e NASC destes carbonatos são apresentados nas figuras 31, 32 e 33, respectivamente.

Localidade	Material	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Ca^{2+}
Gachalá	Dolomita	2,14	6,59	5,03	2,22	0,58	0,62	1,81	0,19	23
La Palma	Dolomita	5,38	11,12	5,02	1,14	0,34	0,18	0,89	0,11	13
Somondoco	Dolomita	5,15	13,62	8,13	3,61	0,88	0,34	2,68	0,29	13
Guávio	Dolomita	2,26	7,86	6,44	3,88	2,01	1,54	12,03	1,4	12
Chivor-1	Fluorita	0,4	4,2	3,1	5,3	2,9	3,5	7,6	0,68	31
Pauna	Calcita	14,93	43,46	27,48	7,09	7,88	1,14	1,4	0,14	31
Coscuez	Calcita	31,83	87,86	64,57	21,49	7,87	4,87	8,31	0,72	31
Muzo-1	Calcita	16,74	46,58	53,47	20,88	6,0	8,78	36,86	3,47	31
Muzo-2	Calcita	30,4	59,4	26,3	3,7	0,66	0,28	1,6	0,24	26
Muzo-3	Calcita	10,3	20	9,3	1,61	0,4	0,33	2,0	0,29	30
Yacopí	Dolomita	30	56,4	35	10	2,2	3,0	4,4	0,5	20

Tabela 13 - Concentração de alguns ETR (ppm) e Ca^{2+} (porcentagem em peso) de minerais associados com a esmeralda. Determinações realizadas através de análise por ativação com nêutrons.

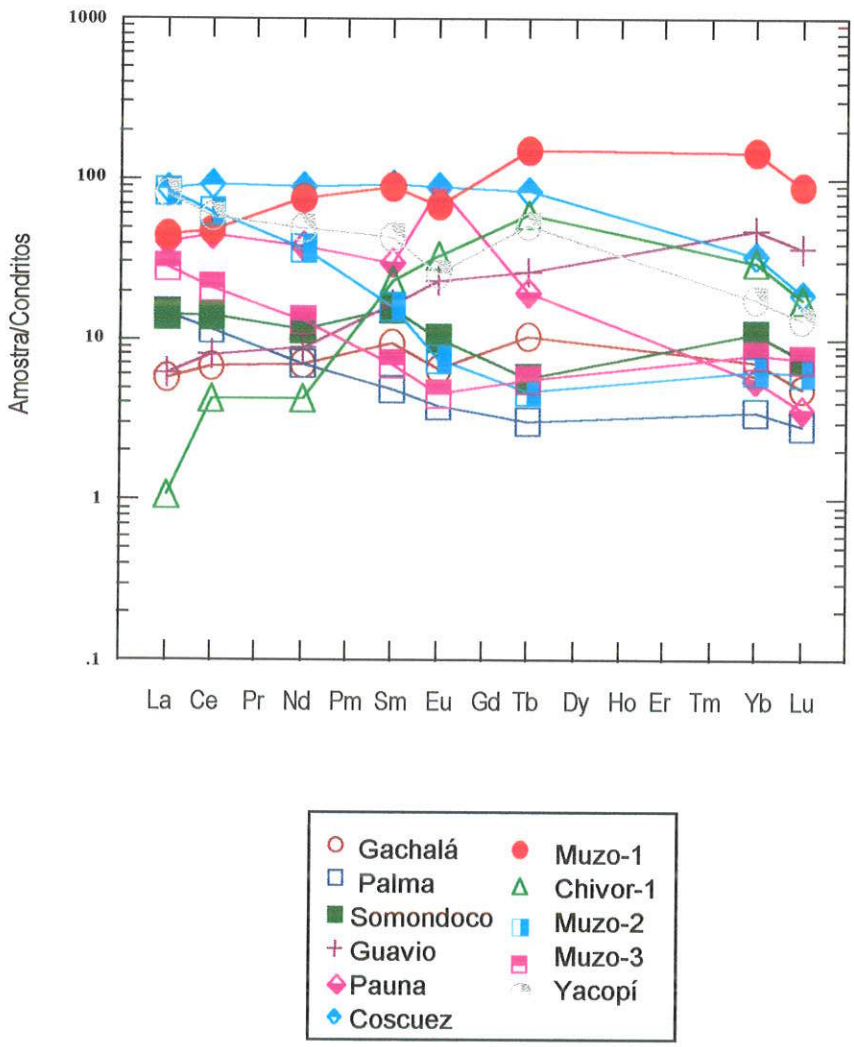


Figura 31 - Diagrama de distribuiçao dos ETR, normalizados segundo condritos, dos carbonatos associados com a esmeralda de algumas minas dos cinturões esmeraldíferos colombianos. As amostras das localidades de Gachalá, Somondoco e Guávio pertencem ao Cinturão Oriental, as outras amostras correspondem a localidades do Cinturão Ocidental.

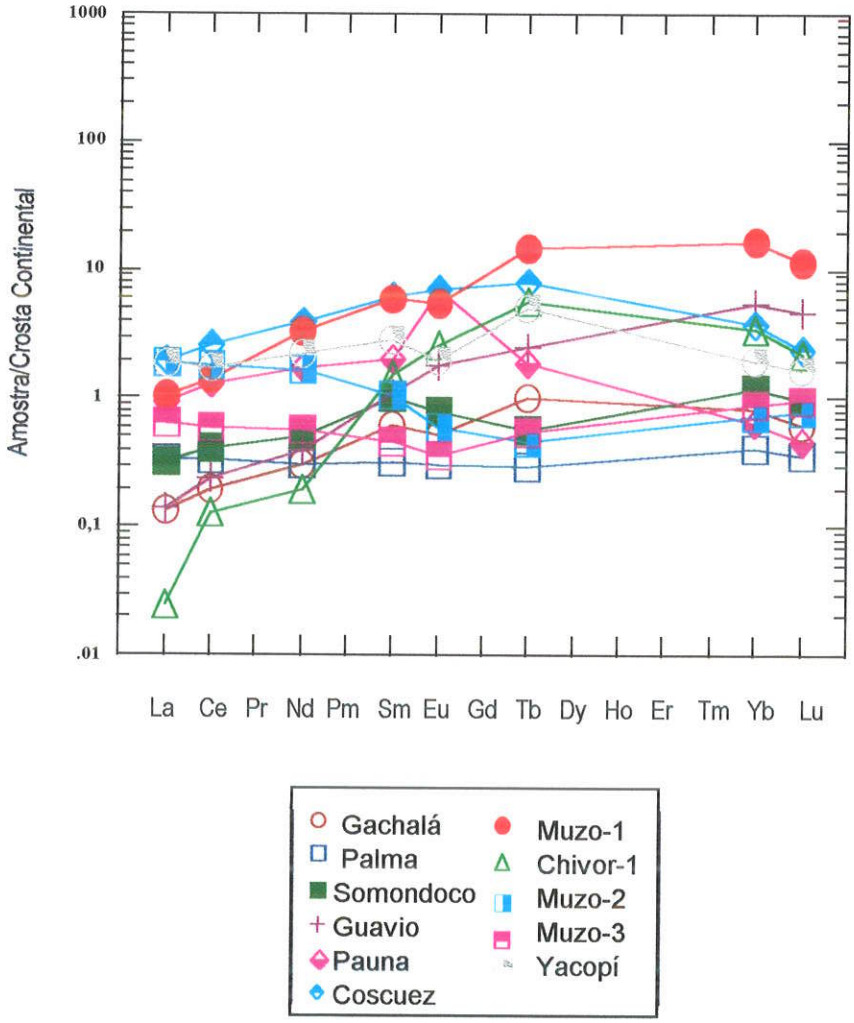


Figura 32 - Diagrama de distribuiçao dos ETR, normalizados segundo Crosta Continental, dos carbonatos associados com a esmeralda de algumas minas dos cinturões esmeraldíferos colombianos. As amostras das localidades de Gachalá, Somondoco e Guávio pertencem ao Cinturão Oriental, as outras amostras correspondem a localidades do Cinturão Ocidental

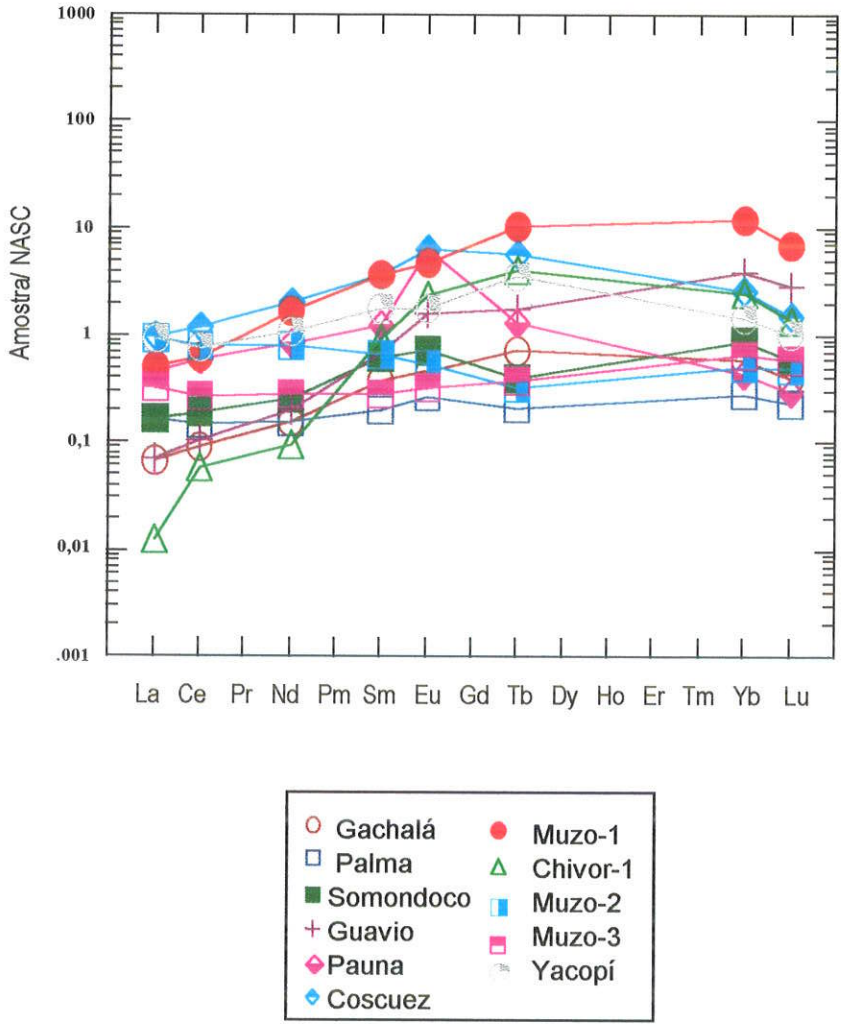


Figura 33 - Diagrama de distribuiçao dos ETR, normalizados segundo NASC, dos carbonatos associados com a esmeralda de algumas minas dos cinturões esmeraldíferos colombianos. As amostras das localidades de Gachalá, Somondoco e Guávio pertencem ao Cinturão Oriental, as outras amostras correspondem a localidades do Cinturão Ocidental.

De maneira geral todas as amostras contêm alta concentração de ETR, sendo esta maior nos minerais das minas do Cinturão Ocidental (Pauna, Coscuez, Muzo e Yacopí), do que nos minerais das minas do Cinturão Oriental (Gachalá, Somondoco e Guávio). Em geral, os diagramas de distribuição normalizados refletem um alto enriquecimento de tais elementos em algumas amostras. Algumas calcitas do Cinturão Oriental mostram diagramas de distribuição com anomalias positivas muito leves de Eu, em oposição às do outro cinturão. Anomalias positivas de Ce são encontradas nas amostras de Somondoco, Guávio e Gachalá (Cinturão Oriental) .

No entanto, os diagramas de distribuição não mostram um padrão definido, possivelmente relacionado com o fato que estas mineralizações encontram-se associadas com fenômenos de feldspatização e carbonitização, as quais são o reflexo de mudanças ocorridas depois da precipitação dos carbonatos. Estas mudanças, possivelmente, alteraram a concentração dos ETR nos materiais estudados, fato que não permite evidenciar a verdadeira distribuição normalizada dos ETR.

Um mineral precipitado em equilíbrio com uma fase aquosa poderá ter uma anomalia de Eu, se a solução já tiver esta anomalia, ou se uma significante quantidade de Eu^{2+} é incorporada ou não pelo mineral precipitado, dependendo da preferência ou não deste mineral pelo européio no estado bivalente. Assim, a anomalia pode ser positiva, negativa ou nula. Se o Eu^{2+} é a forma predominante, pode-se supor que o meio apresenta caráter redutor. O espectro dos ETR nas soluções deste meio apresentará uma forte anomalia negativa de Eu, mas, se o fracionamento entre a fase aquosa e o mineral for suficientemente forte, ele poderá mascarar o tamanho e o sinal de uma anomalia apresentada pela solução (Fleet, 1984).

As anomalias positivas de Eu nos materiais estudados indicam que este elemento esteve em estado trivalente durante a precipitação do mineral. Esta anomalia pode ser explicada por mudanças nas condições termodinâmicas do fluido mineralizante, originado a partir de níveis crustais profundos, que em seu processo de migração se enriqueceu em Eu^{3+}, e não em Eu^{2+} (menos absorvido que o Eu^{3+}).

Conseqüentemente, a calcita e outros minerais de cálcio, derivados de fluidos que mobilizaram ETR em temperaturas entre 200 e 600°C (Balashov *et al.*, 1964; Jarvis *et al.*, 1975), mostram padrões de distribuição dos ETR com anomalias positivas de Eu (denotando que o Eu^{2+} foi re-oxidado antes da precipitação da calcita ou que

existia H_2S neste lugar). Esta anomalia positiva de Eu sugere que as soluções hidrotermais mineralizantes possuem uma origem associada com rochas sedimentares, fato que nega uma relação com rochas ígneas ou fluidos pósmagmáticos para estes minerais e a esmeralda associada.

Algumas amostras contêm menor concentração de ETR que outras, fato que poderia ser explicado pela presença no veio amostrado de parisita, como no caso da mina de Muzo ou de outros minerais, os quais absorveram mais elementos de ETR do fluido mineralizante que a amostra coletada. Fenômenos posteriores à precipitação do carbonato podem também modificar o quimismo deste material estudado. Assim mesmo, algumas amostras do Cinturão Oriental contêm menor concentração de ETR que as do Ocidental, e diferentes anomalias de Eu e Ce, fatos que poderiam ser relacionados com as condições específicas do ambiente particular no momento da mineralização e da interação do fluido com a rocha encaixante.

A Formação Lutitas de Macanal, por exemplo, foi originada sob ambiente de sedimentação rápida, sobre um fundo não muito profundo e submetido a correntes fracas, sendo influenciada também por águas continentais num ambiente oxigenado (Fabre, 1985 e Ulloa, 1976). A Formação Calizas del Guávio representa um ambiente marinho profundo (Ulloa, 1976) e a Formação Paja reflete mudanças de ambientes marinhos, para um meio redutor, com pouca circulação de fundo, até chegar durante a evolução num ambiente de maior oxigenação.

Estes fatos refletem-se na concentração e distribuição dos ETR dos minerais dos veios. Enquanto no Cinturão Oriental a rocha encaixante das mineralizações (Lutitas de Macanal e Calizas de Guávio) corresponde a rochas sedimentares do tipo siltito e calcário, na sua maioria, e poucos folhelhos negros, no Cinturão Ocidental (Formação Paja) a rocha encaixante é quase que exclusivamente constituída por folhelhos (em Muzo e Pauna), ainda que em Coscuez, Yacopí e La Palma os folhelhos encontrem-se às vezes misturados com siltitos, em menor proporção. Desta maneira, explica-se facilmente o fato de que o material de Muzo contém uma maior concentração de ETR. O enriquecimento relativo em ETRL e Eu dos carbonatos estudados sugere que os fluidos mineralizantes originais poderiam ter uma origem a partir de água do mar e águas de formação como fontes de ETR.

Diagramas propostos por Möller *et al.* (1976 e 1984) são úteis na identificação, a partir da relação Yb/Ca Vs Yb/La, de possíveis modos de formação de fluoritas e de calcitas. Razões típicas para as relações Yb/La e Yb/Ca para campos de formação sedimentar, ígneo e hidrotermal permitem uma nítida distinção, onde as razões aumentam progressivamente desde valores baixos de rochas carbonatíticas até valores altos em sistemas de fluidos hidrotermais. O domínio da calcita biogênica, dos calcários e da água do mar possuem valores extremamente baixos, situando-se fora do "trend" definido anteriormente.

Na figura 34 foram lançados os valores da relação Yb/La versus Yb/Ca das amostras de calcita tanto da região Murca-La Palma (Tabela 12), quanto das minas de Pauna, Coscuez e Muzo (Tabela 13). Observa-se claramente que os valores dos carbonatos situam-se dentro do campo de formação a partir de fluidos hidrotermais, confirmando assim a sua origem. No diagrama de Parekh & Möller (1976), no qual os valores das mesmas amostras foram lançados, percebe-se igualmente, indicações de formação a partir de um fluido hidrotermal (Figura 35), confirmando a origem mencionada anteriormente.

7.5.4 ETR na parisita de Muzo

Na mina de Muzo encontra-se disperso o fluorocarbonato de ETR denominado parisita-[$Ca(Ce,La)_2 CO_3 F_2$], o qual sempre está junto com a esmeralda e é usada pelos garimpeiros como guia na exploração. Foram realizadas análises mineralógicas, via raios X (Prancha 9b), microscopia eletrônica de varredura (Prancha 9e) e via ICP, da concentração dos ETR em várias amostras deste mineral (Tabela 14), e logo comparados estes resultados com aqueles obtidos por Garcia & Bohorquez (1995). Os diagramas de distribuição dos ETR, normalizados segundo abundância ($X10^3$) nos condritos, na Crosta continental e NASC, são apresentados na figura 36.

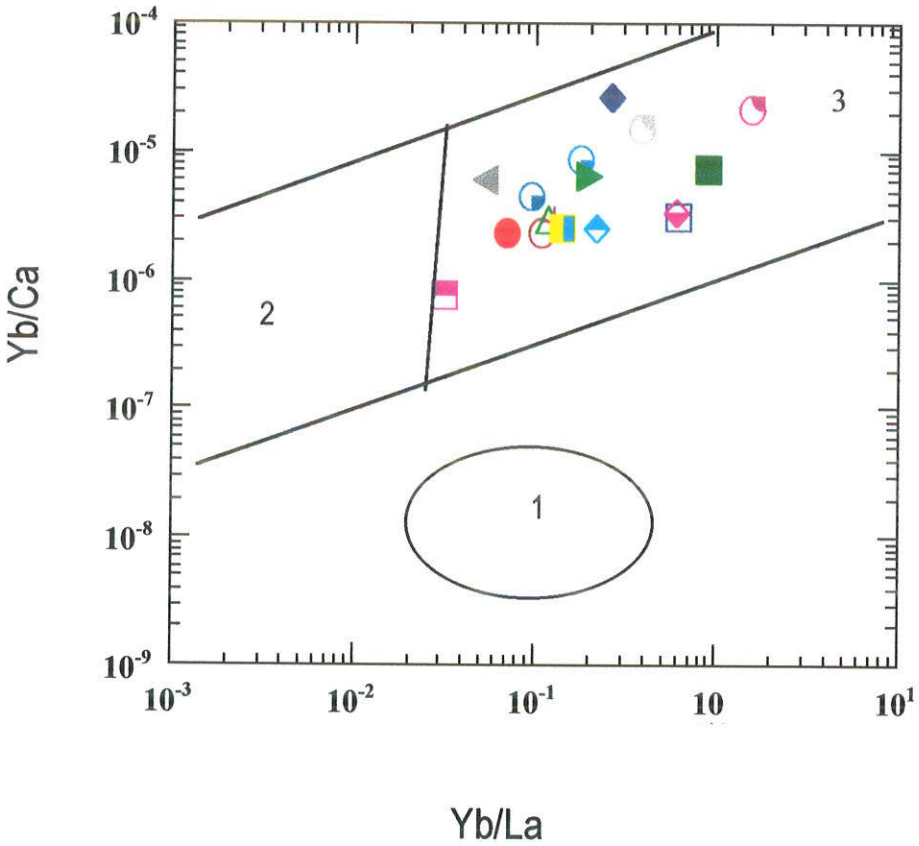


Figura 34 - Diagrama logarítmico da relação Yb/Ca versus Yb/La de calcitas de diversas origens. 1 = corais e conchas, 2 = carbonatitos, 3 = veios hidrotermais. Na figura foram lançados os valores de amostras de calcita da região da Murca- La Palma e das minas de Pauna, Coscuez e Muzo. A simbologia das amostras corresponde daquela das figuras 28 e 31. Modificada de Möller *et al.*, 1984.

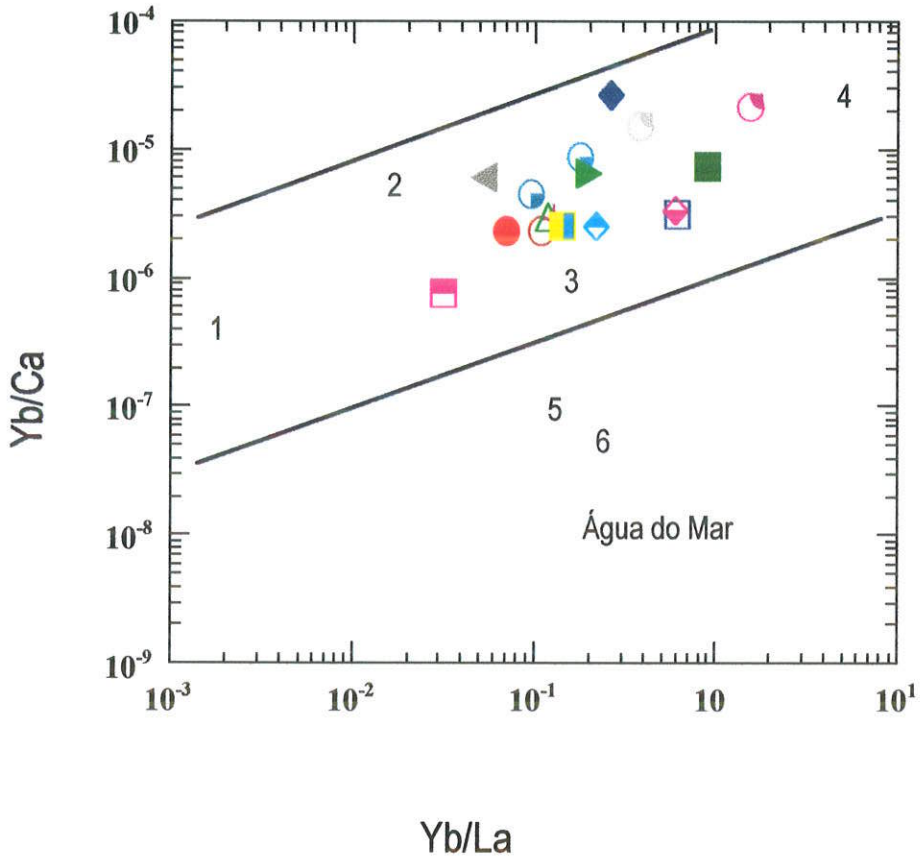
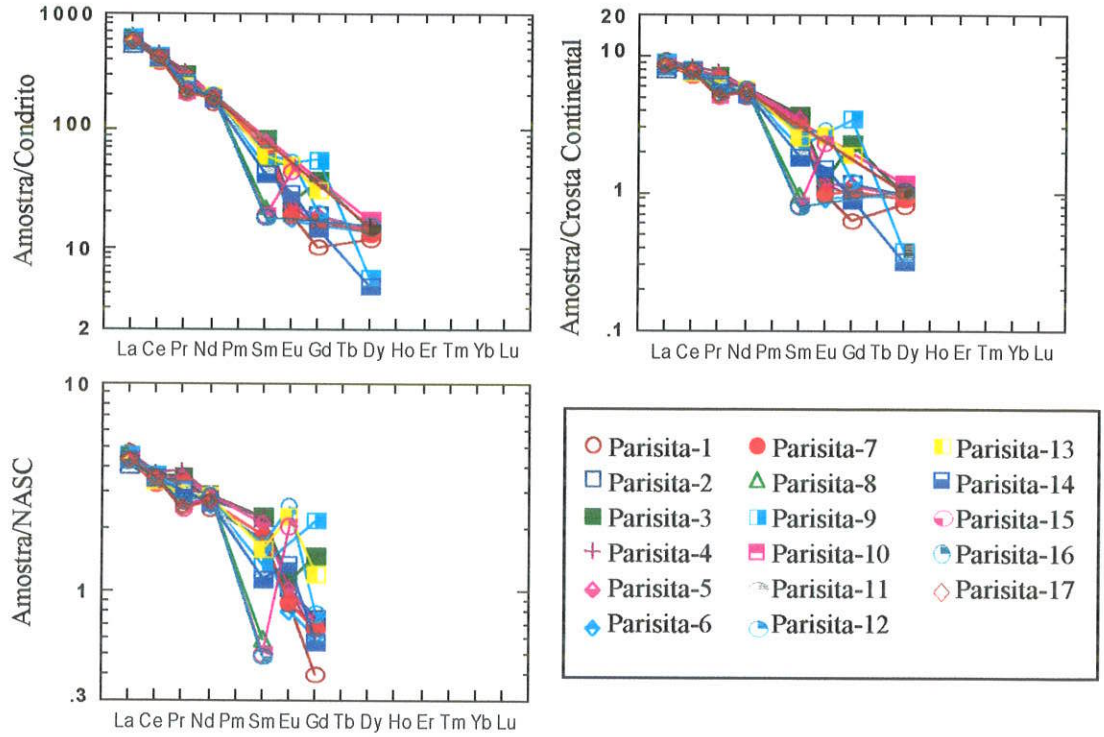


Figura 35 - Diagrama logarítmico da relação Yb/Ca versus Yb/La para calcitas de diversas origens. As razões Yb/La e Yb/Ca aumentam progressivamente desde os valores atribuídos aos carbonatitos (1) até calcários (2), veios hidrotermais (3) e fissuras alpinas (4), enquanto o domínio das calcitas biogênicas (6), dos calcários marinhos (5) e da água do mar possuem valores extremamente baixos, que situam-se fora do "trend" definido anteriormente. Nesta figura foram lançados os valores da relação Yb/Ca vs. Yb/La de calcitas da região Murca-La Palma (Tabela 12 e Figuras 28, 29 e 30) e das minas de Pauna, Coscuez e Muzo (Tabela 13 e Figuras 31, 32 e 33). Todas as amostras lançadas caem no campo das calcitas de origem hidrotermal. Modificada de Parekh & Möller, 1977.

Amostra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Ca^{2+}
Parisita-1	14,91	26,11	2,66	8,15	1,00	0,11	0,21	n.d.	0,31	0,02	7,20
Parisita-2	12,92	25,4	2,76	8,84	1,3	0,13	0,39	0,01	0,37	0,03	6,8
Parisita-3	14,41	26,43	2,87	9,35	1,32	0,14	0,78	0,01	0,37	0,03	7,0
Parisita-4	15,05	27,57	3,0	9,29	1,29	0,13	0,32	0,01	0,38	0,03	7,61
Parisita-5	14,36	25,64	2,82	9,31	1,23	0,13	0,38	0,01	0,36	0,03	7,14
Parisita-6	14,04	24,56	2,68	8,32	0,99	0,1	0,32	0,01	0,35	0,03	6,7
Parisita-7	13,70	24,24	2,64	8,63	1,07	0,11	0,35	0,01	0,34	0,03	6,6
Parisita-8	14,16	26,22	2,27	9,10	0,34	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	7,86
Parisita-9	14,57	26,6	2,46	8,66	0,77	n.d	1,15	0,29	0,14	n.d	7,76
Parisita-10	13,87	25,66	2,08	9,01	n.d	n.d	n.d	n.d	0,44	n.d	8,04
Parisita-11	13,62	25,88	2,36	9,39	0,65	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	8,67
Parisita-12	14,15	25,79	2,45	8,71	0,97	0,32	0,41	n.d	n.d	n.d	7,56
Parisita-13	13,78	24,92	2,32	9,20	0,92	0,29	0,64	0,37	n.d	n.d	7,59
Parisita-14	12,69	25,55	1,06	8,57	0,66	0,17	0,30	0,19	0,12	n.d	7,76
Parisita-15	13,77	25,95	2,0	9,1	0,29	0,26	n.d	n.d	n.d	n.d	7,71
Parisita-16	13,72	25,79	2,13	9,27	0,28	n.d	n.d	0,22	0,39	n.d	7,57
Parisita-17	13,91	25,84	1,99	8,76	n.d	n.d	n.d	n.d	0,38	n.d	7,74

Tabela 14 - Concentração de alguns ETR e Ca^{2+} (porcentagem em peso) da parisita-(Ce) de Muzo. Determinações realizadas através do plasma induzido (ICP). Os valores da concentração de ETR das amostras parisita-8 em diante, foram extraídos e modificados de Garcia & Bohorquez, 1995. Tais determinações foram realizadas via microscopia eletrônica de varredura. n.d = não determinado, pois a concentração do elemento é menor que o limite de detecção do MEV (0,01%).

Todas as amostras apresentam anomalias negativas de Ce, a maioria possui anomalias positivas de Eu. Ao comparar os dados da tabela 14 e a figura 36 com a concentração e distribuição dos ETR de outras amostras de parisita do mundo (Mariano, 1989; Henderson, 1996), denota-se que a parisita-(Ce) de Muzo contém distribuição e concentrações dos ETR semelhantes.



Figuras 36 - Diagramas de distribuição dos ETR normalizados segundo condritos, crosta continental e NASC das parisitas de Muzo, mostrando a relação ETR X 10^{-3}. Dados extraídos da tabela 14.

Os diagramas de distribuição dos ETR das amostras indicam que logo após o elemento Sm, os outros ETR não seguem um padrão definido. No entanto, ao comparar tais diagramas com os apresentados por Mariano (1989) para parisita de diferentes localidades, incluindo a de Muzo, nota-se que existe a possibilidade de erro analítico nas análises realizadas para os ETRP. Ainda assim, a parisita de Muzo mostra uma origem coerente com a dos demais minerais associados e dos folhelhos que a contêm.

A parisita possivelmente foi precipitada a partir de fluidos hidrotermais mencionados que, no seu processo de migração (a partir de níveis crustais profundos), tiveram um decréscimo na temperatura, solubilidade e pressão. Ao diminuir a pressão (espaços abertos, tais como fissuras, cavidades ou rochas brechadas), houve saída de

voláteis tais como H_2S e CO_2, que induziram à decomposição de complexos que, por sua vez, iniciaram a precipitação de minerais próprios de ETR.

Além do fato anterior, os folhelhos de Muzo já eram relativamente enriquecidos nestes elementos, e poderia ter havido interação entre soluções hidrotermais e rocha encaixante, todas ricas em ETR. Os possíveis efeitos desta interação fluido/rocha poderiam ter incluído mudanças nas condições do pH, ou de oxirredução, e na composição química da solução, tendo como resultado a geração de íons de ETR^{3+} e, seguidamente, a cristalização da parisita.

7.6 Origem dos ETR nos materiais estudados

O estudo do comportamento de ETR fornece importantes informações sobre o ambiente geoquímico na interação fluido/rocha e/ou fluido/mineral. Este fato ajuda no modelamento das condições termodinâmicas dos fluidos mineralizantes. Com base na interpretação destas condições, são propostos modelos genéticos.

No caso dos materiais da Colômbia, a alta concentração dos ETR, as anomalias positivas de Eu e as negativas de Ce, bem como as relações entre os ETR dos materiais estudados, poderiam permitir esclarecer a origem dos mesmos.

Antes de discutir o comportamento geral dos ETR nos materiais estudados, é importante ver a relação entre o fluido mineralizante das áreas esmeraldíferas e o de uma zona não produtora, geograficamente próxima, como é Murca-La Palma.

Ao se comparar os diagramas de distribuição dos ETR de carbonatos das areas de Murca-La Palma (Figuras 28, 29 e 30) e das regiões esmeraldíferas (Figuras 31, 32 e 33), denota-se a existência de diferentes tipos de distribuição. As curvas de abundância de ETR das calcitas de áreas esmeraldíferas não mostram mais as anomalias de Eu de Ce como é o caso das amostras de calcita estudadas da área de Murca-La Palma. Isto pode indicar que as condições de oxi-redução nos fluidos das duas áreas podem ter sido diferentes, permitindo a redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} e de Eu^{3+} para Eu^{2+} nas áreas esmeraldíferas. Uma indicação da maior ação redutora dos fluidos nas áreas mineralizadas de berilo é a presença abundante de pirita nas minas de Muzo e de Coscuez, enquanto a pirita é quase ausente nos veios da área de Murca-La Palma.

A existência de certas diferenças no comportamento e na composição dos fluidos da área de Murca-La Palma, em comparação com os dados das amostras de Muzo, pode ser constatada quando se analisam dados microtermométricos de inclusões fluidas contidas em quartzos desta área não berilífera.

A tabela 15 mostra os valores microtermométricos determinados em IF de quartzos encontrados nos veios mineralizados. As amostras IF-5, IF-9 e IF-64 pertencem às localidades mais próximas à região de Muzo e em níveis estratigráficos semelhantes da mesma formação. As outras foram amostradas em localidades distantes e níveis estratigráficos inferiores da mesma formação. As três primeiras amostras, mencionadas anteriormente, foram coletadas numa área fraturada e tectonizada, relacionada com o sistema de falhas inversas (falhas do rio Mineiro), correspondente ao "trend" principal de falhas que atravessa as regiões esmeraldíferas neste cinturão.

Amostra	Tipo de Inclusão	Temperatura de Homogeneização total (°C)	Concentração total de NaCl (mol %)	Pressão (bars)
IF-2	Bifásica	158-194	n.d	n.d.
IF-3	Bifásica	174-187	n.d	n.d
IF-5	Trifásica	260-271	35	280-1350
IF-9	Trifásica	225-252	32,5-34	700-800
IF-10	Bifásica	147-155	n.d	n.d
IF-13	Bifásica	187-196	n.d	n.d
IF-15	Bifásica	168-175	n.d	n.d
IF-62.2	Bifásica	126-174	n.d	n.d
IF-63	Bifásica	230-251	n.d	n.d
IF-64	Trifásica	232-237	33	540
IF-65	Bifásica	120-135	n.d	n.d
IF-66	Bifásica	143-149	n.d	n.d
IF-70	Bifásica	189-197	n.d	n.d
IF-79	Bifásica	233-235	n.d	n.d
IF-93.3	Bifásica	130-135	n.d	n.d

Tabela 15 - Dados microtermométricos das inclusões fluidas presentes nos cristais de quartzo da região Murca-La Palma. n.d = não determinado.

As inclusões fluidas das amostras IF-5, IF-9 e IF-64 apresentam um comportamento microtermométrico muito semelhante das IF de esmeraldas e minerais associados de Muzo e Coscuez (Ordóñez, 1993). São trifásicas, com temperaturas de homogeneização total para a fase líquida entre 220 e 250°C, concentração total de NaCl de 32 a 35 (mol %) e pressões máximas de aprisionamento entre 280 e 1350 bar ainda que na esmeralda de Muzo esta pressão esteja entre 900 e 1100 bar (Ordóñez, 1993). As outras amostras contêm inclusões fluidas bifásicas e temperaturas de homogeneização total mais baixas, entre 120 e 250°C.

O fluido mineralizante no seu processo de migração lixiviou ETR das rochas presentes, enriquecendo-se cada vez mais, transportando e precipitando minerais com diferentes concentrações em ETR, até chegar ao caso de precipitar minerais próprios de ETR, a parisita. Estes estágios de mineralização são confirmados pela presença de três fases de cristalização da calcita em algumas minas.

Existe uma relação direta entre as concentrações de ETR e as soluções mineralizantes as quais contêm altas concentrações de sais (Na+K), fato discutido por Norman *et al.* (1989). No caso das IF das esmeraldas colombianas e minerais associados, a concentração de sais, em porcentagem em peso, encontra-se entre 38 e 45% (Ordóñez, 1993) e nos minerais associados, por exemplo calcita e dolomita, ocorrem altas concentrações de ETR, confirmando esta relação mencionada.

Os fatos anteriores sugerem que na interação fluido/rocha os ETR poderiam ter sido transportados na forma de complexos químicos, possivelmente como complexos fluorocarbonatados trivalentes de ETR (Beus, 1966), principalmente em soluções ricas em cloreto.

Abundantes agentes complexantes dos ETR, tais como F, Cl e CO_2, nos fluidos hidrotermais favoreceram a mobilidade das terras raras. Nas áreas do Cinturão Esmeraldífero Ocidental, especialmente na mina de Muzo, os minerais de ETR (a parisita) contêm elevadas concentrações de CO_2 e F, sugerindo que a formação destes minerais ocorreu a partir de fluidos portadores destes íons.

Mostra-se que os ETR dos carbonatos estudados foram derivados a partir do pacote sedimentar, logo após as rochas serem aquecidos por aumento do gradiente térmico, em processos de subsidência ou por tectonismo.

Como conseqüência é válida a suposição de que as esmeraldas também foram derivadas a partir de fluidos que percolaram estes pacotes sedimentares, dado o fato que estudos microtermométricos, físicos e químicos realizados nelas, mostram a íntima associação entre estes cristais e a maioria dos minerais associados, denotando que o fluido mineralizante foi o mesmo para todos estes minerais.

Em Muzo, os ETR foram lixiviados dos folhelhos, transportados pelo fluido mineralizante e parcialmente precipitados nos veios carbonatados, como é sugerido pela presença de parisita ($\sum$ETR=60%), calcita e dolomita encontradas junto à esmeralda ($\sum$ETR 300 ppm). Estes folhelhos favoreceram a migração dos ETR, pois o alto conteúdo em matéria orgânica e o incremento da atividade do CO_3^{2-} (gerado pela decomposição da matéria orgânica) aumentaram a acidez do fluido mineralizante e removeram os ETR. Os dados sugerem que os fluidos no seu processo de migração foram empobrecendo cada vez mais o folhelho e levando os ETR aos lugares por onde percolavam, para logo precipitá-los em fissuras ou fraturas junto aos carbonatos ou formando minerais próprios (a parisita).

Comparando-se as abundâncias dos ETR nos carbonatos tanto do Cinturão Oriental como do Cinturão Ocidental (Figuras 31,32 e 33), percebe-se que as amostras do Cinturão Ocidental mostram relativamente maiores quantidades de ETR. Este fato pode ser explicado pela maio abundância de folhelhos negros ricos em ETR no pacote de rochas sedimentares no Cinturão Ocidental e, conseqüentemente, pelo acumulo maior de ETR.

8. ISÓTOPOS ESTÁVEIS EM MINERAIS E FLUIDOS

A origem dos fluidos mineralizantes em depósitos de minérios tem sido estimada através da comparação das composições isotópicas de H e O, em minerais ganga ou mesmo de fluidos em inclusões, com aquelas de outras águas naturais, tais como marinhas, meteóricas, magmáticas, conatas, e metamórficas e pela comparação das composições isotópicas de H e O em minerais e rochas afetados por hidrotermalismo com aqueles não afetados (Sheppard, 1986; Ohmoto, 1986; Mullis *et al.*, 1994).

Estudos isotópicos realizados por Ottaway (1991), na pirita de Muzo e por Giuliani *et al.* (1992, 1995 e 1997), na esmeralda e alguns minerais associados, por exemplo, calcita e dolomita, presentes em várias minas dos dois Cinturões esmeraldíferos, permitiram a estes pesquisadores, associar o fluido mineralizante das esmeraldas colombianas com águas derivadas de ambientes sedimentares.

Neste capítulo, serão apresentadas, de maneira geral, uma introdução ao estudo dos isótopos estáveis (IE) em ambientes geoquímicos, bem como algumas relações isotópicas das principais rochas envolvidas na gênese das esmeraldas, objetivando comparar tais características às do material da Colômbia. Desta maneira, pretende-se contribuir com a caracterização regional e genética da esmeralda, dos carbonatos e quartzos associados, assim como elucidar alguns problemas relacionados com os processos mineralizantes e, eventualmente, consubstanciar a origem dos fluidos.

8.1 Isótopos estáveis e sua geoquímica

Isótopos são átomos que contêm o mesmo número de prótons e diferente número de nêutrons. Na natureza, atualmente são conhecidos 264 isótopos estáveis ou não-radioativos e mais de 2000 radioativos, dos quais pelo menos 58 são naturais, e os demais artificiais, produto da fusão do Urânio e Tório. Dos 83 elementos estáveis (desde H até Bi), 62 possuem ao menos dois isótopos, onde na maioria das vezes um deles predomina e o outro encontra-se em mínimas quantidades (Anderson & Arthur, 1983).

Os isótopos têm um comportamento químico quase idêntico, uma vez que sua ação num ambiente geoquímico é governado pela estrutura eletrônica do átomo. As diferenças de massa atômica, no entanto, geram pequenas mas significantes mudanças, no comportamento isotópico de um elemento químico nos processos naturais. Esse fato é a base da geoquímica isotópica.

8.1.1 Mecanismos de fracionamento isotópico

O fracionamento isotópico é o processo de partição de isótopos, entre duas substâncias com diferentes razões isotópicas. Os principais fatores que controlam este fracionamento são: temperatura, força de ligação, composição química, estrutura cristalina, evaporacão, condensação, fusão, cristalização, difusão e processos cinéticos.

Desde a idéia inicial proposta por Urey (1947 *in* Kawashita, 1996) e trabalhos experimentais desenvolvidos por vários pesquisadores, de utilizar a razão $^{18}O/^{16}O$ ou o fracionamento observado no oxigênio como "escala de temperatura", um considerável número de trabalhos tem sido desenvolvido até hoje. No caso do carbono, por exemplo, este primeiramente foi empregado para tentar discriminar carbono biogênico de abiótico, enquanto que os isótopos de oxigênio foram empregados para determinar a paleotemperatura.

Desde a origem da vida no planeta, o carbono tem sido soterrado, principalmente na forma de minerais carbonáticos, com os sedimentos ou como carbono biogênico constituíndo a matéria orgânica. As razões isotópicas de carbono, tanto quanto as de oxigênio, relacionam-se com os ciclos geoquímicos globais envolvendo estes elementos, os quais estão intimamente ligados às mudanças ocorridas durante o tempo geológico (nas quais estão a temperatura, a atmosfera, a evolução biológica, etc.). Os principais mecanismos de fracionamento isotópico são: o efeito devido a reações de troca isotópica, o efeito cinético e o efeito vital além da temperatura .

O primeiro efeito inclui diferentes mecanismos. Basicamente é um processo que não envolve mudanças no sistema químico, mas reflete mudanças na distribuição dos isótopos entre as substâncias reagentes, entre diferentes fases ou entre moléculas

individuais. Constitui um caso especial de reação de equilíbrio químico, podendo ser definido assim:

$$aA1 + bB2 \Leftrightarrow aA2 + bB1 \qquad (8.1)$$

Onde A e B são espécies químicas que podem conter tanto a molécula leve 1 quanto a pesada 2. Trata-se de uma reação bidirecional ou reversível, em que um isótopo leve pode trocar de posição com outro mais pesado, entre as espécies moleculares A e B. A uma dada temperatura se estabelece o equilíbrio, ou seja, é registrado um fracionamento isotópico α onde as composições isotópicas nas espécies A e B são diferentes, porém definidas.

O fator de fracionamento (α) é definido como a razão isotópica observada no composto A, dividida pela observada no composto B, ou seja:

$$\alpha_{A/B} = R_A / R_B \quad \text{ou} \quad \alpha = K^{1/n} \qquad (8.2)$$

Onde R_A = Razão entre dois isótopos do composta A

R_B = Razão entre dois isótopos do composto B

K = Constante de equilíbrio

n = número de átomos trocados

Um segundo conjunto de fenômenos responsáveis pelo fracionamento isotópico na natureza pode ser consignado a efeitos cinéticos. O fracionamento ocorre quando a velocidade de reação química é sensível à massa atômica em uma posição particular de uma das espécies ou compostos reagentes. A este efeito podem ser atribuídos fracionamentos observados que fogem da interpretação dada e normalmente produzida por processos de equilíbrio nas reações. Os fundamentos sobre efeitos cinéticos e fracionamentos isotópicos são discutidos por Melander & Saunders (1980 *in* Kawashita, 1996).

Como efeitos vitais, qualificamos os fracionamentos por influência de organismos. É de longa data o conhecimento da existência de organismos que concentram isótopos mais leves em relação ao seu ambiente. A escala de concentração varia muito com o tipo específico de organismo e, dentro do próprio individuo, está sujeita a vários mecanismos de reação, dentre os quais encontramos a

fotossíntese e a difusão. Este último processo é também um dos princípios mais conhecidos no laboratório de química inorgânica na separação de isótopos na forma de gases.

Outro mecanismo que promove o fracionamento isotópico na natureza ocorre através dos processos de evaporação-condensação. Na evaporação os isótopos ou espécies leves passam, preferencialmente, para o estado gasoso deixando os resíduos mais pesados, enquanto que na condensação os mais pesados são favorecidos no processo.

8.2 Isótopos de hidrogênio, oxigênio, carbono e enxofre

A aplicação das variações dos isótopos estáveis nos processos geológicos é focalizada nos elementos de baixo peso atômico: H, C, N, O e S. Tais elementos ocorrem em altas proporções, participando da maioria das reações geoquímicas, e são os mais importantes nos sistemas biológicos (Anderson & Arthur, 1983).

Os padrões de referência internacional para o valores dos isótopos de C, O e H são o SMOW-Standard Mean Ocean Water- e o PDB-Bellemnitella Americana. A relação para isótopos de oxigênio entre os padrões SMOW e PDB é δSMOW = δPDB + 30,1 (Craig, 1963 *in* Sheppard, 1986).

A água é uma das substâncias envolvidas nos processos de transferência de massa e de calor. O conhecimento da sua origem é fundamental na formulação de teorias sobre a gênese das mineralizações, por exemplo, durante os processos mineralizantes e alterações hidrotermais. Para determinar a origem desta água é necessário estudar o comportamento químico e as características ou parâmetros baseados na sua molécula, dentre eles as relações D/H ou $^{18}O/^{16}O$.

Os princípios da geotermometria dos IE foram discutidos em detalhe por O'Neil (1986). Enquanto a geotermometria dos isótopos estáveis pode revelar a temperatura verdadeira da mineralização, a temperatura de homogeneização total de uma inclusão fluida geralmente fornece a temperatura mínima da mineralização. As verdadeiras condições de P e T da mineralização situam-se em algum lugar, sobre a isócora da inclusão fluida, determinada pela composição do fluido e pelas propriedades de P-V-T (Ohmoto, 1986).

A pressão correspondente à temperatura isotópica na isócora poderia, teoricamente, definir a pressão de deposição do minério. O valor da pressão pode então ser utilizado para estimar a profundidade original de formação deste minério. Porém, é difícil aplicar rigorosamente esta técnica de estimativa da pressão e temperatura, a sistemas naturais, porque a incerteza nas temperaturas isotópicas determinadas isotópicas é geralmente alta - tipicamente ± 30‰ ou mais. Tal dúvida na "verdadeira temperatura" é resultante da incerteza nas equações para fatores de fracionamento isotópico e dos erros analíticos, podendo resultar em incoerências na estimativa de pressão.

A aplicação bem sucedida da geotermometria dos IE em depósitos minerais requer que várias condições sejam satisfeitas por qualquer par destes minerais (e/ou inclusões fluidas):

(1) Os fatores de fracionamento entre eles são bem calibrados e fortemente dependentes da temperatura.

(2) Os minerais estavam em equilíbrio isotópico no tempo de formação do depósito.

(3) Elas retiveram sua composição isotópica desde a formação.

Poucas paragêneses em depósitos minerais satisfazem todos os requisitos e, os dados analíticos obtidos requerem sempre um acompanhamento petrográfico detalhado.

8.2.1 Sistemas de hidrogênio

A coexistência de dois ou mais minerais portadores de hidrogênio, tais como clorita e muscovita, é comum em minérios e rochas encaixantes ao redor dos corpos mineralizados. Contudo, isótopos de H não têm sido usados como geotermômetros na pesquisa de depósitos minerais, porque os fatores de fracionamento isotópico entre minerais hidratados são relativamente insensíveis à temperatura, como foi determinado por exemplo no caso da caulinita-muscovita (Taylor & Sheppard, 1986);

ou são sensíveis à composição química dos minerais, por exemplo no caso da biotita (Valley, 1986), e não são bem calibrados (na maioria dos minerais).

Outro problema para o sistema do H é a facilidade de troca isotópica entre fluidos e minerais mesmo a temperaturas relativamente baixas (Ohmoto, 1986). Minerais hidratados em depósitos minerais podem ter suas razões isotópicas de H mudadas por interação com fluidos de estágios tardios.

8.2. 2 Sistemas de oxigênio

Os melhores pares minerais para a aplicação da geotermometria isotópica são quartzo-óxidos de ferro (magnetita ou hematita). Estas são assembléias comuns numa variedade de depósitos, por exemplo tipo pórfiro, skarns, veios e depósitos de sulfetos maciços vulcanogênicos. Outros pares minerais envolvendo óxidos de ferro (calcita-magnetita, plagioclásio-magnetita, piroxênio-magnetita) são todos bons geotermômetros. Quartzo-scheelita (Wesolowski & Ohmoto, 1986), embora sua ocorrência seja mais rara; barita-H_2O (Kusakabe & Robinson, 1977) e SO_4^{2-} - H_2O (Chiba *et al.*, 1981) também podem ser úteis no estudo de sistemas geotermais.

8.2.3 Sistemas de carbono

Os isótopos de carbono têm uso limitado como geotermômetros, porque a formação de mais de uma fase mineral portadora de carbono é rara, especialmente durante os estágios principais do minério. Carbonatos são comuns em muitos depósitos, mas são geralmente formados depois dos estágios de sulfetos. Além disso, os fatores de fracionamento de equilíbrio entre carbonatos diferentes não são sensíveis à temperatura.

Dois pares possivelmente úteis são calcita e CO_2, contidos em inclusões fluidas de minerais e carbonato-grafita, em alguns depósitos metamórficos. O par CO_2-CH_4 tem sido largamente utilizado como geotermômetro para sistemas geotermais. Contudo, em quase todos os casos, as temperaturas isotópicas são mais altas que as estimadas por outros métodos, como por exemplo medições diretas de temperatura, geotermômetros de sílica, ou Na-K-Ca, e estimativa a partir do fluxo de calor.

8.2.4 Sistemas de enxofre

Os pares minerais que têm fatores de fracionamento isotópico de equilíbrio mais sensíveis à temperatura são aqueles envolvendo sulfatos (anidrita e barita) e sulfetos (pirita e esfalerita). A coexistência de sulfatos e sulfetos é mais ou menos comum em uma variedade de depósitos; contudo, em quase todos os casos, mesmo nos depósitos formados a temperaturas tão altas quanto 500°C, os fatores de fracionamento observados entre sulfatos e sulfetos não são os mesmos que os valores de equilíbrio nas temperaturas de deposição (Ohmoto, 1986). Como os fatores de fracionamento observados são geralmente menores que os valores de equilíbrio, o par sulfato-sulfeto não é adequado na obtenção de temperaturas de mineralização.

Entre os pares minerais de sulfetos mais comuns (por exemplo pirita, calcopirita, pirrotita, esfalerita e galena), a dependência dos fatores de fracionamento isotópico de equilíbrio da temperatura decresce nesta ordem: pirita-galena, esfalerita (ou pirrotita)-galena, calcopirita-galena, pirita-calcopirita, pirita-pirrotita (ou esfalerita), esfalerita-calcopirita, pirrotita-esfalerita. Os fatores de fracionamento de equilíbrio para os últimos dois pares são tão pequenos (menores que 0,2‰ a 100°C) que não são úteis como geotermômetros (Ohmoto, 1986).

Entre os primeiros cinco pares, o par esfalerita-galena é o mais útil; ele geralmente fornece temperaturas isotópicas muito próximas às temperaturas de inclusões fluidas em ambientes de baixa pressão, se a temperatura de formação foi maior que cerca de 120°C. Em depósitos formados a temperaturas inferiores, os fatores de fracionamento observados entre esfalerita e galena são geralmente menores que os valores de equilíbrio.

As temperaturas isotópicas baseadas em pares de sulfetos envolvendo pirita e/ou calcopirita não são geologicamente razoáveis em mais da metade dos casos; a ordem de enriquecimento do $\delta^{34}S$ entre sulfetos coexistentes é freqüentemente invertida (Eldridge *et al.*, 1975 *in* Ohmoto, 1986).

8.3 Geoquímica dos isótopos estáveis de H e O nos sistemas hidrotermais

A origem dos fluidos mineralizantes em depósitos de minérios tem sido estimada através da comparação das composições isotópicas de H e O de minerais ganga ou mesmo de fluidos inclusos com aquelas de outras águas naturais, tais como marinhas, meteóricas, magmáticas, conatas, e metamórficas e em caso de águas/salmouras encontradas em perfurações profundas, ou por comparação de relações isotópicas de minerais e rochas afetadas pela ação de fluidos mineralizantes (Sheppard, 1986; Ohmoto, 1986; Mullis *et al.*, 1994), como foi mencionado anteriormente.

A estratégia acima pode não ser bem sucedida. Alguns problemas, tais como a dificuldade na determinação das composições isotópicas dos fluidos mineralizantes, são de natureza técnica, mas outros são mais fundamentais. A maior parte dos depósitos minerais formou-se há milhões de anos atrás, mas os únicos tipos de água com fins comparativos e para os quais os valores de δD e $\delta^{18}O$ são conhecidos são águas atuais, superficiais e subsuperficiais (águas marinhas, meteóricas, geotermais e de bacias).

Os valores de δD e $\delta^{18}O$ das águas superficiais no passado, e aqueles de águas metamórficas e magmáticas, não podem ser determinados diretamente. Os valores de δD e de $\delta^{18}O$ para as águas de referência que aparecem na literatura são estimados a partir dos valores de minerais e rochas através da aceitação de algumas hipóteses. Entre as quais cabe mencionar o fato que a variação da composição isotópica do H e do O da água do mar tem mudado pouco na maior parte dos oceanos, através do tempo.

8.3.1 Características isotópicas do H e O de águas de referência

Água do mar, água meteórica, e água juvenil podem ser consideradas águas de referência, porque elas têm composições isotópicas singularmente definidas nas suas fontes (Sheppard, 1986). Todos os outros tipos de águas subsuperficiais (conatas, geotermais, metamórficas e magmáticas) podem ser considerados reciclados ou provenientes de uma fonte ou de mistura de águas de referência.

8.3.1.1 Água do mar

As composições isotópicas do H e do O da água do mar atual são relativamente constantes na maior parte dos oceanos ($\delta D = 0 \pm 10$ ‰ e $\delta^{18}O = 0 \pm 1$ ‰), exceto nas áreas com forte evaporação (Mar Vermelho) ou onde a água do mar está misturada com água meteórica. Valores confiáveis para a composição isotópica da agua dos oceanos antigos são contudo mais difícil de se obter. Um estudo da composição isotópica do O de cherts e fosfatos antigos de Karhu (Epstein, 1975 *in* Ohmoto, 1986), sugere que o $\delta^{18}O$ dos oceanos durante os últimos 3 bilhões de anos pode ter flutuado entre -5 e 5 ‰. O δD dos oceanos durante os últimos 2 bilhões de anos pode ter flutuado entre -40 e 10 ‰ (Ohmoto, 1986).

8.3.1.2 Água meteórica

Três características importantes das composições isotópicas da água meteórica atual são:

1. Os valores de δD e $\delta^{18}O$ variam juntos linearmente. Por exemplo, no continente norte-americano, a relação isotópica segue aproximadamente esta equação:

$$\delta D = 8\,\delta^{18}O + 10 \qquad (8.3)$$

2. Os valores de δD e $\delta^{18}O$ são negativos na maioria dos lugares. Os valores médios para todas as águas meteóricas estão provavelmente ao redor de -70‰ para δD e cerca de -10 ‰ para $\delta^{18}O$.
3. Os valores de δ são dependentes da localização geográfica. Em geral, eles tornam-se progressivamente mais leves com o aumento da distância das fontes de vapor de água da atmosfera, por exemplo, da região equatorial para as polares e da costeira em direção às áreas interiores.

A partir de análises de δD e $\delta^{18}O$ de argilas, Taylor (1979 *in* Ohmoto, 1986) sugeriu que águas meteóricas terciárias e do Cretáceo Superior na América do Norte também são adequadamente descritas pela Equação 8.1. Na maior parte dos lugares, os valores estimados de δ foram menos negativos (cerca de 1 a 3 ‰ no $\delta^{18}O$) que a água local atual, refletindo as condições climáticas mais quentes do passado.

Informações sobre as composições isotópicas de águas meteóricas antigas, de outras idades e locais, são extremamente limitadas. Como os valores de δD dependem, em parte, do δD e do $\delta^{18}O$ da água do mar, a qual, por sua vez, deve ter variado durante a história geológica, a linha da água meteórica do passado pode ter sido transladada da linha da água meteórica atual por tanto quanto $\pm$ 5 $^{o}/_{oo}$ no $\delta^{18}O$.

8.3.1.3 Água juvenil

Os termos "água juvenil" e "água magmática" têm sido usados como sinônimos por vários pesquisadores, mas eles não descrevem exatamente a mesma coisa. A água juvenil é derivada do manto e nunca existiu como água superficial. Água magmática é simplesmente água que coexistiu com magmas. Como a maior parte dos magmas granitóides parece ter-se formado por fusão parcial de rochas crustais que contêm água (como minerais hidratados) - que existiu previamente como água superficial, a composição isotópica de algumas águas magmáticas pode ser bem diferente daquelas da água juvenil.

A água juvenil é, em um certo sentido, hipotética, porque é difícil provar que tenha sido alguma vez amostrada. Ela é definida como água em equilíbrio isotópico com magmas máficos normais (δD = 75 $\pm$ 10 $^{o}/_{oo}$, $\delta^{18}O$ = 6 $\pm$ 0,5 $^{o}/_{oo}$), em temperaturas da ordem de 1200°C. Os valores de δ estimados para águas juvenis são δD = -65 $\pm$ 20 $^{o}/_{oo}$ e $\delta^{18}O$ = 6 $\pm$ 1 $^{o}/_{oo}$ (Sheppard, 1986).

8.4 Características isotópicas do H e O de águas recicladas

Os δD e os $\delta^{18}O$ das águas subsuperficiais (fluidos geotermais e águas salobras de bacias) com freqüência se diferenciam significativamente daqueles das "águas de referência". Estes desvios podem resultar de processos como por exemplo, equilíbrio com minerais hidratados neoformados, filtragem por membrana de folhelhos, mistura e mudanças de estado do fluido, e trocas isotópicas com rochas.

8.4.1 Fluidos geotermais

A maioria dos fluidos geotermais em ambientes subaéreos tem valores de δD que são essencialmente idênticos àqueles das águas meteóricas locais, mas seus valores de $\delta^{18}O$ são maiores que aqueles destas águas. A magnitude desta variação de ^{18}O geralmente aumenta com a temperatura e a salinidade do fluido. Tais características são interpretadas por Craig, 1963 (*in* Sheppard, 1986), como águas meteóricas locais, recicladas, que adquiriram calor e sais, e trocaram isótopos de O com rochas soterradas profundamente. Esta sugestão tem sido sustentada pelo fato de que rochas em muitas áreas geotermais são altamente empobrecidas em ^{18}O, em comparação a rochas normais.

A razão provável para a pequena variação nos valores de δD destes fluidos geotermais, em contraste com a grande variação de ^{18}O, é que o montante de H em rochas (menos que 1% em massa) é muito menor que aquele do O (cerca de 50% em massa).

Dados isotópicos e químicos de fontes termais em regiões costeiras sugerem que muitas fontes são misturas de água do mar reciclada e águas meteóricas, enquanto os dados de fontes termais submarinas em oceanos profundos sugerem que elas representam meramente água marinha reciclada.

O primeiro depósito mineral, com participação de água meteórica reciclada comprovada, é sugerido por Ohmoto & Rye (1970 *in* Ohmoto, 1986), no depósito de Pb-Zn-Cu da mina Bluebell, Colúmbia Britânica. Este depósito foi formado pela dissolução de calcário a profundidades ao redor de 5 km, a partir de soluções de T = 300-500°C, salinidade entre 2 e 15 % em peso de NaCl equiv., δD e $\delta^{18}O$ similares àquelas das fontes termais subsuperficiais modernas.

Posteriormente, um grande número de depósitos minerais hidrotermais, incluindo vários de ouro e muitos de metais base e preciosos do tipo veios, skarns, e disseminado, sugeriram ser de origem a partir de água meteórica. Há uma sugestão, com base em suas características de δD e $\delta^{18}O$, de que Kuroko e muitos outros depósitos de sulfetos maciços vulcanogênicos foram formados por água do mar reciclada (Ohmoto, 1986).

8.4.2 Fluidos dos poros e água conata

Os fluidos de poros de sedimentos e rochas, recuperados de sítios de furos na plataforma submarina, exibem um decréscimo contínuo no $\delta^{18}O$, com aumento da profundidade. Este decréscimo, da ordem de 6 ‰ , a uma profundidade de cerca de 800 m abaixo do fundo do mar, não pode ser atribuído à infiltração de água meteórica, porque todos estes sítios estão a centenas de quilômetros distantes dos continentes, e estão a mais de 2 km da superfície do mar. O decréscimo no $\delta^{18}O$ do fluido dos poros é adicionalmente acompanhado por um aumento na concentração de sais dissolvidos nos fluidos, bem como por um aumento no conteúdo de água nos basaltos perfurados (Ohmoto, 1986).

Os dados sugerem que a hidratação dos basaltos é o mecanismo principal de alteração das características isotópicas e químicas destes fluidos de poros. Como os fatores de fracionamento isotópico de O, entre minerais hidratados e água, são valores variáveis, a remoção preferencial de H_2O isotopicamente pesado dos fluidos dos poros durante a formação de argilas, resulta em um aumento contínuo na salinidade e diminuição no $\delta^{18}O$ do fluido residual. Este modelo de hidratação implica que o δD do fluido do poro deveria aumentar à medida em que o $\delta^{18}O$ diminui.

Nenhuma informação direta está disponível sobre as composições isotópicas de águas marinhas soterradas (águas conatas) a T > 30°C (Ohmoto, 1986). Se o fluido dos poros é continuamente consumido na hidratação de rocha fresca, a tendência de aumento do δD e diminuição do $\delta^{18}O$ do fluido residual pode continuar até que toda a água seja consumida. Contudo, tal tendência pode ser revertida, se as taxas de troca isotópica entre fluido e minerais - por exemplo, os processos que operam sem ganho ou perda de H_2O das rochas - tornam-se suficientemente altas, como resultado do aumento da temperatura.

As mudanças no δD e $\delta^{18}O$ dos fluidos dos poros depende obviamente do tipo de fluido inicial (água do mar x água meteórica), da litologia das rochas ou sedimentos através dos quais os fluidos passaram da relação rocha/fluido, e de outros parâmetros geoquímicos. Por exemplo, fluidos de poros de origem da água do mar, em sedimentos ricos em carbonato, podem aumentar seus valores de $\delta^{18}O$ para cerca de 5 ‰ .

enquanto os valores de δD permanecem essencialmente os mesmos que o valor da água do mar .

8.4.3 Água salobra de bacias sedimentares

Fluidos recuperados de campos de petróleo tipicamente apresentam alta salinidade (10 a 40 % em peso de sais dissolvidos) e temperaturas moderadas, geralmente entre 30 e 100°C (Sheppard, 1986). Os valores de δD e $\delta^{18}O$ destes fluidos exibem amplas variações: δD = -150 a 20 ‰ e $\delta^{18}O$ = -20 a 10 ‰. Contudo, entre as águas salobras em uma dada bacia sedimentar existem correlações positivas entre δD, $\delta^{18}O$, salinidade e temperatura (Sheppard, 1986).

Geralmente, águas salobras com temperatura e salinidade mais baixas mostram valores mais baixos de δD e $\delta^{18}O$, aproximando-se daqueles da água meteórica atual. Águas salobras de temperatura e salinidade mais alta, de diferentes bacias sedimentares, entretanto, parecem ter composições isotópicas similares, caindo dentro do intervalo de $\delta D = -10 \pm 30$ ‰ e $\delta^{18}O = 7 \pm 3$ ‰. Estes valores são idênticos àqueles dos fluidos dos poros hipotéticos em sedimentos ricos em carbonato, discutidos acima, e de água do mar altamente evaporada.

As características isotópicas e químicas das águas de formação indicam que a água meteórica atual é um componente da água salobre sedimentar. Permanece a questão: a água meteórica foi a única fonte desta água - tendo a variação total dos valores de δD e $\delta^{18}O$ sido produzida por reações entre água meteórica e sedimentos - ou a água salobre de bacias representa misturas de "águas conatas" verdadeiras e água meteórica. Tem-se constatado que as características químicas e isotópicas dos fluidos mineralizantes, responsáveis pelos depósitos do tipo Mississipi Valley, são muito similares às das águas salobras de bacias .

8.4.4 Fluidos metamórficos

Fluidos metamórficos referem-se a fluidos gerados pela desidratação de minerais durante o metamorfismo regional. As variações dos valores de δD e $\delta^{18}O$ de

fluidos metamórficos têm sido estimadas em δD = 0 a -70 ‰ e $\delta^{18}O$ = 3 a 20 ‰ (Sheppard, 1986).

A composição isotópica de fluidos metamórficos varia de uma área para outra, dependendo dos tipos de rochas iniciais e de sua história de interação água-rocha. Por exemplo: se rochas vulcânicas foram alteradas por grandes quantidades de água do mar, a temperaturas abaixo de 200°C, e posteriormente submetidas a temperaturas e pressões mais altas, os valores de $\delta^{18}O$ das metavulcânicas e do "fluido metamórfico" poderiam ser tão altos quanto 25 ‰.

Por outro lado, rochas vulcânicas que foram alteradas hidrotermalmente por águas meteóricas, e então submetidas a um grau maior de metamorfismo, podem ter valores muito baixos de δD e $\delta^{18}O$.

8.4.5 Água magmática

Um desenvolvimento importante na petrologia ígnea, durante os últimos 30 anos, é o reconhecimento de que a maior parte dos magmas granitóides formou-se por fusão parcial, de rochas previamente existentes, tais como metavulcânicas e metasedimentos, no ambiente da crosta terrestre, mais do que por fusão parcial de materiais mantélicos.

A química de elementos maiores, de traços, e as composições isotópicas (Nd, Sr, Pb, O) dos granitóides sugerem que alguns destes formaram-se por fusão parcial de metabasaltos (granitóides tipo I), enquanto outros formaram-se pela fusão parcial de metapelitos e metagrauvacas (granitóides tipo S). Valores típicos de $\delta^{18}O$ para granitóides tipo I estão entre 6 e 8 ‰ , enquanto granitóides tipo S variam de 8 a 12 ‰ (Ohmoto,1986). A distinção em valores de δD, entre granitóides tipo I e S, entretanto, é menos clara. Ambos variam tipicamente de -85 a -40 ‰ .

Uma prática comum para estimar os valores de δD e $\delta^{18}O$ de água magmática tem sido adicionar cerca de 10 ‰ e cerca de 1 ‰, respectivamente, aos valores de δD e $\delta^{18}O$ de granitóides. Este recurso é baseado nos fatores de fracionamento de equilíbrio, a temperaturas ao redor de 800°C, para hornblenda-H_2O (para δD) e plagioclásio-H_2O (para $\delta^{18}O$). A variação típica para a composição isotópica de fluidos magmáticos, assim calculada, é δD = -75 a -30 ‰ e $\delta^{18}O$ = 7 a 13 ‰.

Há muitos exemplos de depósitos minerais que exibem associação temporal e espacial próxima com granitóides e têm valores de δD e $\delta^{18}O$ de H_2O no intervalo das águas magmáticas normais. O primeiro destes depósitos identificado foi o de Zn-Pb, no México (Rye, 1982 *in* Ohmoto,1986). Os fluidos responsáveis pelos minérios dos principais estágios, em muitos depósitos tipo pórfiro e skarn, também mostram composições isotópicas similares àquelas da "água magmática normal"

8.4.6 Representação gráfica

A discussão dos ítems anteriores, tratando das relações isotópicas de tipos de águas responsáveis de diversas categorias de formação de depósitos minerais, tem mostrado as características isotópicas típicas para cinco variedades de águas de comparação em estudos metalogéneticos. Estas águas são: meteóricas, oceânicas, em equilíbrio com sedimentos, em equilíbrio com rochas metamórficas e, em equilíbrio com rochas ígneas.

Os campos das relações isotópicas de todos os tipos são mostrados nos diagramas 8.1, 8.2 e 8.3 para fins de comparação com dados isotópicos de minerais dos Cinturões Esmeraldíferos.

8.5 Composição isotópica das esmeraldas colombianas

Antes de discutir os valores dos isótopos determinados em esmeraldas colombianas, é importante indicar de maneira geral seu contexto geológico especial. Igualmente com fins comparativos, é mostrado de uma maneira geral o contexto geológico das esmeraldas brasileiras, afegãs e de paquistão.

As esmeraldas da Colômbia encontram-se localizadas em rochas sedimentares marinhas cretáceas, nos flancos da Cordilheira Oriental, cujo embasamento é constituído principalmente por rochas metamórficas. Estes flancos foram afetados por fenômenos tectônicos que geraram planos de desprendimento, cavalgamento e dobramento relacionados com falhas de cavalgamento (Dengo & Covey, 1993). Comparando o fato mencionado anteriormente com outras ocorrências de esmeralda, percebe-se notáveis diferenças nos ambientes geológicos.

As esmeraldas brasileiras, por exemplo, estão localizadas em séries vulcanosedimentares do Proterozóico Inferior a Médio, as quais contêm rochas básicas e/ou ultrabásicas (RBU). Tais mineralizações encontram-se associadas com pegmatitos, que intrudem as RBU e zonas dúcteis de cisalhamento, afetando formações RBU. As primeiras mineralizações encontram-se em depósitos típicos de berilo em micaxistos, sendo que a fonte do berílio e elementos cromóforos é associada com pegmatitos e RUB. Já nas segundas, os veios pegmatíticos estão ausentes, e as mineralizações encontram-se: em flogopititos e xistos carbonatíticos-talcosos flogopitizados e em lentes carbonatíticas com flogopita (Mendes, 1989; Machado, 1993).

As esmeraldas afegãs, do outro lado, são encontradas em zonas de cisalhamento, afetando rochas metasedimentares paleozóicas, siltitos, arenitos e xistos do Ordovícico-Siluriano, sills gabróides cretáceos e diques quartzo-porfiríticos. As esmeraldas encontram-se em veios de quartzo-ankerita-pirita relacionados com zonas de cisalhamento. Não têm sido encontrados pegmatitos. As esmeraldas estão associadas com flogopita, albita e turmalina (Seal, 1989). É bem provável que os diversos ambientes geológicos mostrem-se tambem nas relações isotópicas.

Os resultados dos estudos isotópicos, realizados em esmeraldas colombianas e alguns minerais associados, e a sua comparação com valores reportados por Giuliani *et al.* (1997) são mostrados na tabela 16. Na tabela 17, encontram-se os resultados isotópicos para esmeraldas de outras localidades do mundo usadas na comparação. Estes valores foram lançados no diagrama extraído de Sheppard (1986) para a relação $\delta^{18}O$ vs δD nas figuras 37, 38 e 39.

Os estudos permitiram diferenciar a água das inclusões fluidas daquelas dos canais. A água das inclusões fluidas nas esmeraldas colombianas mostra teores entre 0,05-0,12%, em peso, sob temperaturas inferiores a 600°C, enquanto a água dos canais se situa entre 1,31 e 1,62%, em peso, nos cristais do Cinturão Oriental. Já nos cristais do Cinturão Ocidental, essa relação varia entre 1,31 e 1,96%, em peso, em temperaturas acima de 600°C. O teor de água presente nas inclusões, comparada com a quantidade de água nos canais está entre 4 e 8% do total, no Cinturão Oriental, e de 1 -6% do total, no Ocidental.

O δD nas IF nas esmeraldas do Cinturão Oriental varia entre -58,1 e -31,1‰, e de -53,2 a -40,7‰ nas IF das esmeraldas do Ocidental. O δD da água dos canais mostra valores entre -27,9 e -7,1‰, no Cinturão Oriental, sendo que no Ocidental varia de -27,2 a 0‰.

Os estudos isotópicos em esmeraldas colombianas do Cinturão Ocidental (Figuras 37 e 38) mostram enriquecimento em $\delta^{18}O$ (‰), quando comparadas com as esmeraldas das outras localidades usadas na comparação (Figura 39). Já as esmeraldas do Cinturão Oriental mostram-se enriquecidas em $\delta^{18}O$ (‰) ao serem comparadas com as esmeraldas brasileiras e afegãs, no entanto, mostram valores quase semelhantes com o material de Paquistão.

Localidade	$\delta^{18}O$ no berilo (%SMOW)	δD nos Canais (% SMOW)	H2O nos Canais (% em peso)	δD em IF (%SMOW)	H_2O nas IF (% em peso)
Cinturão Esmeraldífero Oriental					
Oriente	+ 18,30	- 28,60	1,39	- 36,60	0,11
Klein	+ 17,20	- 20,30	1,50	- 31,10	0,10
Palo Arañado	+ 17,10	- 15,50	1,34	- 32,00	0,05
Guala	+ 16,80	- 21,90	1,37	nd	nd
Gualí	+ 16, 60	- 11,00	1,62	nd	nd
Vega	+ 18,10	- 7,10	1,33	nd	nd
El Pulpito	+ 17,40	- 27,90	1,31	nd	nd
Cinturão Esmeraldífero Ocidental					
Pava	+ 18,70	- 25,70	1,44	- 45,30	0,04
Cincho	+ 22,70	- 18,20	1,63	- 50,60	0,04
Coscuez	+ 24,75	- 17,70	1,94	nd	nd
Yacopí	+ 21,40	- 19,20	1,89	nd	nd
Tequendama	+ 21,95	- 28,60	1,89	nd	nd
Peñas Blancas	+ 19,70	- 8,40	1,96	nd	nd
Guaquimay	+ 21,10	- 27,20	1,64	- 40,70	0,02
Repollal	+ 18,70	- 23,80	1,31	- 53,20	0,08
Yacopí-1	+ 20,60	- 18,00	1,60	nd	nd
Coscuez-1	+ 20,80	+ 0	1,75	nd	nd

Tabela 16 - Relação isotópica de hidrogênio e oxigênio da esmeralda de várias minas dos cinturões esmeraldíferos da Colômbia. O δD das esmeraldas (temperatura > 600°C) representa o δD da água extraída em temperaturas maiores, aos 600°C, presente nas inclusões fluidas. Os valores de δD em temperaturas < 600°C representa o δD da água das inclusões, extraída a temperaturas inferiores de 600°C. As amostras Yacopí-1 e Coscuez-1 foram analisadas neste estudo, enquanto os demais dados foram extraídos de Giuliani *et al.*, 1997. nd = não determinado.

Os valores isotópicos composicionais do δD (□) nas esmeraldas colombianas (Figuras 37 e 38), são menos negativos (indicando um enriquecimento em deutério) do que os de todas as esmeraldas usadas na comparação (Figura 39).

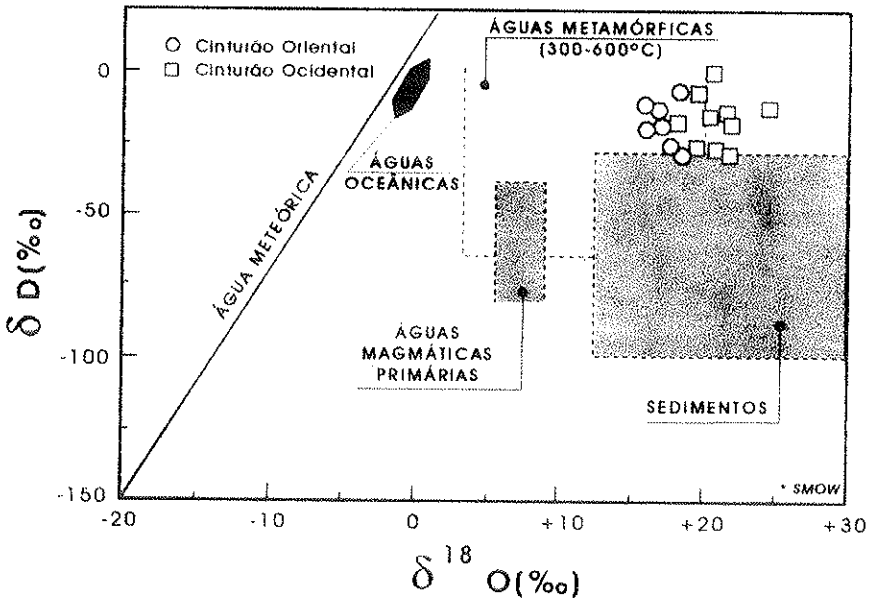


Figura 37 - Localização da relação isotópica composicional δD(□) e $\delta^{18}O$ (□) de algumas esmeraldas colombianas, mostrada no diagrama proposto por Sheppard (1986). As amostras do Cinturão Oriental (o) localizam-se no campo de águas metamórficas e algumas no limite das águas dos sedimentos. Várias esmeraldas do Cinturão Ocidental (□) estão no limite do campo das águas metamórficas, ainda que a maioria localize-se fora destes campos.

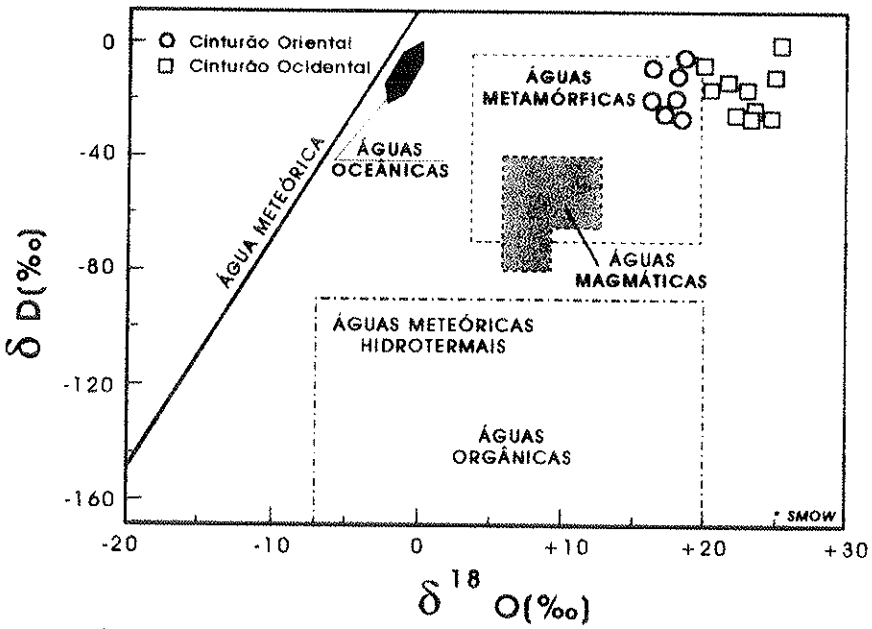


Figura 38 – Diagrama dos campos isotópicos de águas meteóricas, oceânicas, orgânicas, metamórficas, magmáticas e meteóricas hidrotermais, onde foram lançados os valores calculados para δD(□) e $\delta^{18}O$ (□) de águas contidas em algumas esmeraldas colombianas. As amostras do Cinturão Oriental (o) encontram-se dentro do campo de águas metamórficas. Já as do Cinturão Ocidental (□) localizam-se fora do mesmo. Modificada de Sheppard (1986).

Localidade	$\delta^{18}O$ (%SMOW)	δD nos Canais (% SMOW)	H2O nos Canais (% em peso)	Referência
Kendjt (Afeganistão)	+ 13,60	- 45,50	1,93	Giuliani *et al.* (1997)
Khalat (Afeganistão)	+ 13,35	-45,50	2,04	Giuliani *et al.* (1997)
Gujari (Afeganistão)	+ 13,25	- 47,80	2,17	Giuliani *et al.* (1997)
Carnaíba (Brasil)	+ 10,90	- 33,00	n.d	Capovilla, 1995
Carnaíba (Brasil)	+ 10,00	- 40,00	n.d	Capovilla, 1995
Carnaíba (Brasil)	+ 8,50	- 42,00	n.d	Capovilla, 1995
Carnaíba (Brasil)	+ 7,40	- 36,00	n.d	Capovilla, 1995
Sta Teresinha (Brasil)	+ 12,40	- 36,10	3,13	Giuliani *et al.* (1997)
Sta Teresinha (Brasil)	+ 12,00	- 29,80	2,90	Giuliani *et al.* (1997)
Sta Teresinha (Brasil)	+ 12,40	- 30,00	2,95	Giuliani *et al.* (1997)
Sta Teresinha (Brasil)	+ 12,10	- 34,00	3,00	Giuliani *et al.* (1997)
Swat (Paquistão)	+ 15,40	- 51,00	n.d	Ari *et al.* (1996)
Swat (Paquistão)	+ 15,8	- 48,00	n.d	Ari *et al.* (1996)
Swat (Paquistão)	+ 15,10	- 42,00	n.d	Ari *et al.* (1996)
Swat (Paquistão)	+ 15,90	- 32,00	n.d	Ari *et al.* (1996)
Swat (Paquistão)	+ 15,40	- 37,00	n.d	Ari *et al.* (1996)
Swat (Paquistão)	+ 15,70	- 44,00	n.d	Ari *et al.* (1996)
Swat (Paquistão)	+ 16,20	- 39,00	n.d	Ari *et al.* (1996)

Tabela 17 - Composição isotópica de hidrogênio e oxigênio de esmeralda de algumas localidades do mundo, usadas na comparação, Afeganistão, Brasil, e Paquistão. O δD das esmeraldas (temperatura > 600°C) representa o δD da água extraída em temperaturas maiores que 600°C, presente nas inclusões fluidas. Os valores de δD em temperaturas < 600°C representa o δD da água das inclusões, extraída a temperaturas inferiores a 600°C. n. d = não determinado.

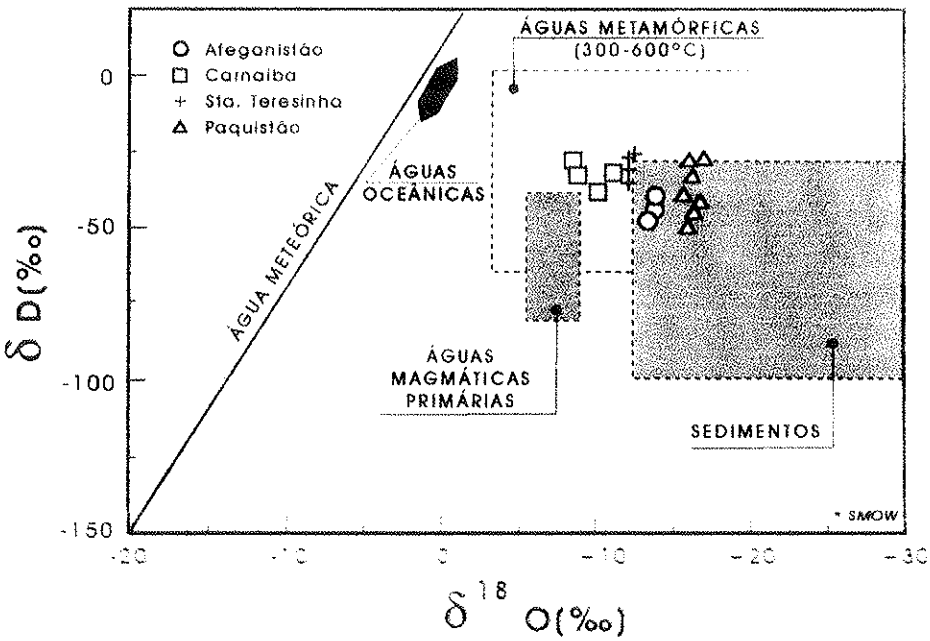


Figura 39 - Localização da relação isotópica composicional δD(□) e $\delta^{18}O$ (□) de algumas esmeraldas, para efeito comparativo, do Afeganistão (o), Paquistão (Δ) e Brasil, Santa Teresinha(+) e Carnaíba (□), usando o diagrama isotópico composicional, proposto por Sheppard (1986). As esmeraldas brasileiras caem no campo de águas metamórficas, as do Paquistão e Afeganistão no campo dos sedimentos.

O cálculo de $\delta^{18}O$ para água coexistente com as esmeraldas dos cinturões esmeraldíferos colombianos mostra valores isotópicos nos campos de águas metamórficas. No entanto, percebe-se além do mais, que muitos valores estão fora de campos típicos de águas até agora delimitados.

8.5.1 Composição isotópica de minerais associados

A composição isotópica de oxigênio em diferentes esmeraldas mostra valores de $\delta^{18}O$ variando entre +16,6 e + 24,75, com valores mais elevados para $\delta^{18}O$ nos cristais do Cinturão Oriental. Estudos isotópicos de $\delta^{18}O$ em cristais de quartzo associados à esmeralda, de algumas minas do Cinturão Ocidental, indicam valores entre +20,50 e +21,60. Já o δD dos fluidos nas IF do quartzo mostram valores entre - 40 e -99‰, para conteúdos de água entre 0,07 e 0,14%, em peso, valor inferior ao encontrado nas esmeraldas. Os dados isotópicos da calcita de algumas minas (Giuliani *et al.*, 1992) mostram valores do $\delta^{18}O$ entre +18 e +22, semelhantes aos da esmeralda (Tabela 18).

Localidade	Mineral	$\delta^{18}O$ (%SMOW)	δD (% SMOW)	H2O% em peso)	$\delta^{13}C$ (%PDB)	$\delta^{18}O$ (%PDB)
Peñas Blancas	quartzo	+ 20,50	- 40,00	0,14	nd	-9,97
Muzo	quartzo	+ 20,80	- 72,00	0,07	nd	-9,68
Utica	quartzo	+ 21,30	- 99,00	0,29	nd	-9,20
Coscuez	quartzo	+ 21,60	- 42,00	0,16	nd	-8,91
Chivor	calcita	+ 18,00	nd	nd	- 4,50	- 12,38
Coscuez	calcita	+ 18,00	nd	nd	- 3,70	- 12,38
Coscuez	calcita	+ 18,70	nd	nd	- 3,70	- 11,70
Coscuez	calcita	+ 18,50	nd	nd	- 4,00	- 11,90
Yacopí	calcita	+ 19,50	nd	nd	- 7,70	- 10,93
Yacopí	calcita	+ 22,00	nd	nd	- 3,70	- 8,53
Muzo	calcita	+ 19,70	nd	nd	- 8,00	- 10,47
Chivor	dolomita	+ 18,50	nd	nd	- 12,30	- 11,90
Chivor	dolomita	+ 18,30	nd	nd	- 4,50	- 12,09

Tabela 18 - Composição isotópica de hidrogênio, oxigênio e carbono, de algumas amostras de quartzo e carbonato, associados com a esmeralda de várias minas dos cinturões esmeraldíferos da Colômbia. As amostras de quartzo foram analisadas neste estudo. Os dados de carbonatos foram extraídos e modificados de Giuliani *et al.*, 1992. O δD do quartzo (temperatura > 600°C) representa o δD da água extraída. $\delta PDB = \delta SMOW - 30,86 / 1,0386$. nd = não determinado

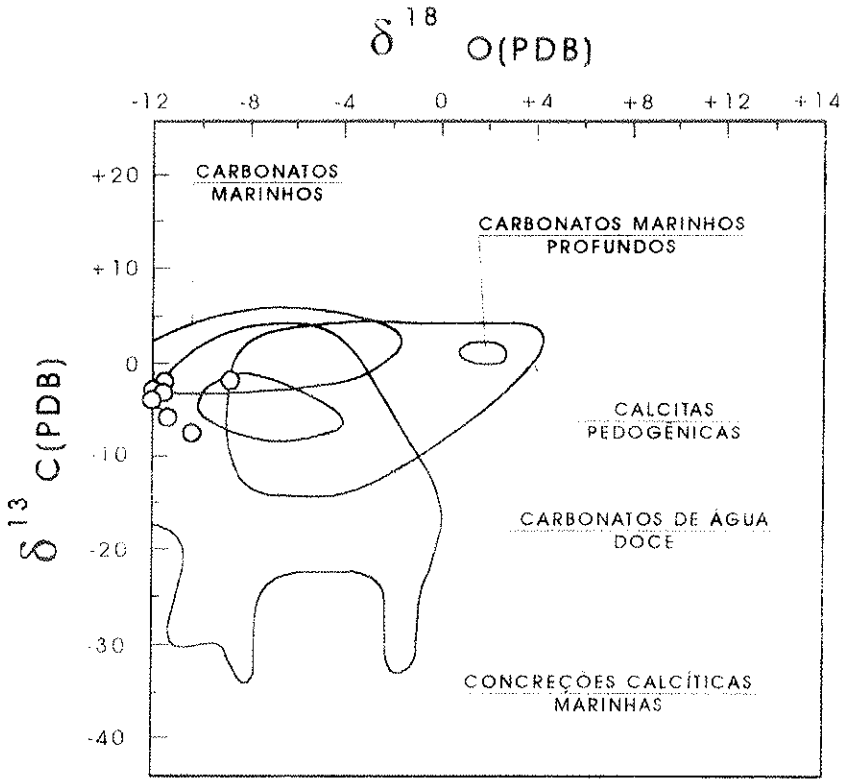


Figura 40 - Diagrama isotópico composicional de $\delta^{13}C$ (PDB) e $\delta^{18}O$ (PDB), que mostra o campo da calcita conforme o ambiente formacional. . Neste diagrama, as calcitas associadas à esmeralda localizam-se no campo das concreções calcíticas marinhas. Adaptada de Shimazaki *et al.*, 1986.

Os valores isotópicos de algumas calcitas associadas à esmeralda foram lançados no diagrama isotópico composicional de $\delta^{13}C$ (PDB) e $\delta^{18}O$ (PDB), que mostra diversos campos de formação de calcitas sedimentares (Figura 40). Neste diagrama as calcitas associadas com a esmeralda localizam-se no campo dos carbonatos e concreções calcíticas marinhas, confirmando a importância do paleoambiente geológico discutido no capítulo 4.

É importante mencionar que os valores apresentados pelo quartzo estudado refletem provavelmente a verdadeira composição isotópica do fluido mineralizante, pois nele, ao contrário do berilo, não existem canais estruturais, os quais podem conter fluidos aprisionados de diversas gerações. Além disto, todas as inclusões fluidas destes minerais estudados são primárias (Ordóñez, 1993). Sendo assim, a água presente dentro deste mineral, poderia apresentar a verdadeira composição isotópica do fluido mineralizante.

Dado este fato, foram lançados os valores de δD(‰) e $\delta^{18}O$ (‰) de algumas amostras de quartzo (Tabela 18), associado com a esmeralda, no diagrama contendo

os campos isotópicos de águas meteóricas, oceânicas, metamórficas, magmáticas primárias e de sedimentos (Figura 41). Uma comparação dos pontos representativos com os campos dos diferentes ambientes delimitados, permite inferir que os fluidos aprisionados no quartzo podem ser derivados de ambientes sedimentares.

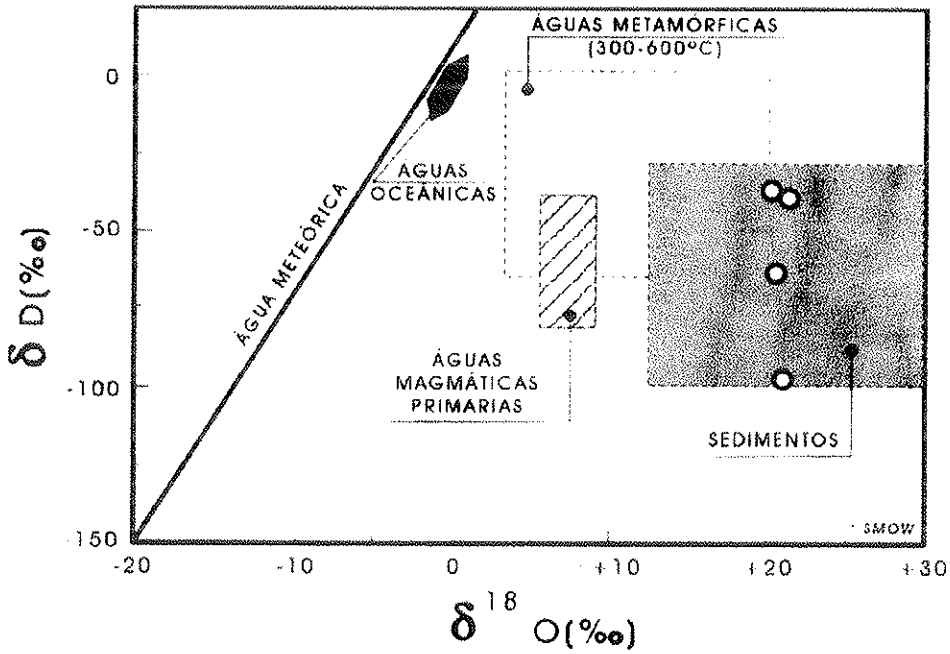


Figura 41 - Campo isotópico composicional de águas meteóricas, oceânicas, metamórficas, magmáticas primárias e de sedimentos, onde foram lançados os valores de δD(□) e $\delta^{18}O$ (□) de algumas amostras de quartzo associado à esmeralda. Este material localiza-se no campo de sedimentos. Modificada de Sheppard, 1986.

8.5.2 Composição isotópica de sulfetos associados

Para este estudo não foram realizados estudos isotópicos nos sulfetos associados com a esmeralda. No entanto, estudos isotópicos realizados por Ottaway (1991) e Giuliani *et al.* (1995), na pirita de Muzo, associada com os folhelhos ($\delta^{34}S$ = média de - 20,0□), na região albitizada, dentro da mina ($\delta^{34}S$ = média de + 6,8) e junto com as esmeraldas (média = + 17,0□), sugerem que houve provavelmente uma única fonte de sulfetos, que não houve participação de uma fonte magmática, bem como que o SO_4 inicial foi enriquecido em isótopos $\delta^{34}S$, enquanto que a matéria orgânica inicial foi empobrecida.

8.6 Composição dos fluidos

As inclusões fluidas das esmeraldas estudadas crepitaram entre 200 e 450°C, sendo que a maioria crepitou sob temperaturas máximas de 300°C (Ordóñez, 1993). A abertura dos canais no berilo ocorre a temperaturas superiores a 600°C. A maior parte da água dos canais é liberada a 720°C e, principalmente, 900°C. Acima destas temperaturas, a liberação da água é constante e em pequenas quantidades (Aines & Rossman, 1984; Giuliani *et al.*, 1996 e 1997).

As esmeraldas colombianas contêm baixo conteúdo de água nos canais (1,31 < H2O < 1,96% em peso), enquanto nas brasileiras o conteúdo é superior a 2,69%, em peso, especialmente para aquelas de zonas de cisalhamento (Giuliani *et al.*, 1996). Taylor *et al.* (1992), correlacionaram o incremento nas concentrações de água, nos canais de berilo pegmatítico, com a diminuição na relação K/Rb do feldspato potássico coexistente com o berilo.

No caso das esmeraldas cristalizadas em sistemas hidrotermais abertos, o maior conteúdo de água nos canais poderia ser relacionado com substituições isomórficas no berilo, especialmente onde ocorre coordenação octaédrica ($Al^{3+} \rightarrow +Mg^{2+}, Fe^{2+}$), a qual requer uma substituição com Na^{+} para manter a carga eletrica neutra.

A Tabela 16 mostra que o valor de δD da água das IF é isotopicamente diferente do δD da água presente nos canais das esmeraldas dos dois cinturões. Os fluidos das IF primárias apresentam alto conteúdo de halita sendo, em geral, relativamente pobres em deutério (média δD = -39,4‰ no Cinturão Oriental e -47,5‰ no Ocidental), quando comparadas com os fluidos de canais (média δD = -18,5 para o Oriental e -20,5 no Ocidental). Portanto, há uma diferença de 21 e 29‰, respetivamente, para os dois tipos de água, no Cinturão Oriental e no Ocidental. Nos berilos graníticos do distrito de Swat estas diferenças em δD estão entre 20 e 100‰ (Taylor *et al.*, 1992). Já para as esmeraldas brasileiras de Porangatu, são superiores a130‰ (Fallick & Barros, 1987).

Geralmente, a marcada carência de deutério na água das IF primárias tem sido interpretada em função de uma mistura de fluidos de IF primárias com gerações secundárias contendo água de origem meteórica (Giuliani *et al.*, 1996). No entanto

Ordóñez (1993) mostrou que nas esmeraldas colombianas todas as IF são primárias e não existem inclusões secundárias contendo fluidos de origem meteórica.

As diferenças encontradas nas esmeraldas colombianas, entre os valores de δD da água nos canais e fora destes (que normalmente tende a ser a mesma, dado o fato que as IF são primárias), poderiam ser interpretadas em função de trocas isotópicas de hidrogênio com moléculas orgânicas, contidas nas rochas encaixantes e tradicionalmente mais empobrecidas em deutério, abaixando o valor de δD.

O fato mencionado pode ter certo suporte já que nos garimpos de esmeralda estudados a matéria orgânica teve um papel importante na redução termoquímica de sulfatos nos depósitos (Ottaway *et al.*, 1994) sendo que esta reação produz altas quantidades de H_2S (ver ETR e sua relação com anomalias de Eu). No intercâmbio com H_2S, relativamente pobre em deutério (Schoell, 1984), a água poderia ajudar na formação de fluidos com baixa concentração neste elemento. Tal processo induz à presença de fluidos com valores isotópicos diferentes os quais ficaram presos nas IF e canais estruturais. Este argumento seria válido, pois Giuliani *et al.* (1995) mostraram que os valores para o δD, de fluidos das IF em esmeralda, encontram-se no mesmo intervalo que os encontrados para carbonatos, em associações de esmeralda-calcita-dolomita-pirita (nos dois cinturões).

O $\delta^{18}O$, das esmeraldas estudadas e das usadas na comparação, apresenta uma média de + 17,4‰, para o Cinturão Oriental, e + 21,1‰, no Ocidental, mostrando um forte enriquecimento no isótopo de oxigênio mais pesado (^{18}O), quando comparado com os valores apresentados em berilo pegmatítico (+10‰, Taylor *et al.*, 1992; +10,8‰, Giuliani *et al.*, 1997), em esmeraldas brasileiras (média de +10,4‰, Giuliani *et al.*, 1997), no distrito de Swat (+15,6‰, Arif *et al.*, 1996) e nas esmeraldas de Afeganistão (+13,4‰, Giuliani *et al.*, 1997).

Os dados de $\delta^{18}O$ em esmeraldas colombianas apresentam valores semelhantes aos de carbonatos (Giuliani *et al.*, 1995) e quartzos associados (Tabela 18). Os altos valores do $\delta^{18}O$ podem estar relacionados com o intercâmbio isotópico, a temperaturas superiores a 300°C, com os folhelhos e siltitos encaixantes, bem com águas contidas nos corpos evaporíticos, estes últimos amplamente distribuídos em localidades próximas às minas de esmeralda (Figura 15). As figuras onde foram

lançados os valores isotópicos da esmeralda (Figuras 37 e 38), permitem deduzir uma estreita relação entre esses minerais e as águas "metamórficas".

É importante esclarecer que o termo "metamórfico" neste caso é relacionado a condições de P e T de diagênese alta e/ou de metamorfismo de muito baixo grau, pois as áreas estudadas, como foi mencionado em capítulos anteriores, encontram-se rochas sedimentares com minerais indicadores de uma diagênese em altas condições ou baixo grau metamórfico, tais como clorita, formação de epídoto e pirofilita. Isto não quer dizer que o fluido mineralizante no seu processo de migração, não poderia ter interagido com rochas do embasamento de idade paleozóica e precambriana.

Dado o fato que, as temperaturas mínimas de formação para a maioria destas esmeraldas foi de 300-330°C e, com base na equação estimada por Taylor *et al.* (1992), para o par berilo-fluido, entre 250-500°C, podemos calcular o fracionamento mineral-água para estas esmeraldas:

$$10^3 \ln\alpha_{berilo\text{-}água}\ (250\text{-}500°C) = 1{,}579\ (10^6/T^2) - 0{,}645\ (10^3/T) - 2{,}522 \qquad (8.4)$$

Onde T é a temperatura de formação em °K.

$$10^3 \ln\alpha_{berilo\text{-}água} = \delta^{18}O_{berilo}\text{-}\delta^{18}O_{água} = 1{,}579(10^6/573^2) - 0{,}645(10^3/573) - 2{,}522$$

$$\delta^{18}O_{berilo}\text{-}\delta^{18}O_{água} = 4{,}80 - 1{,}12 - 2{,}522 = 1{,}158$$

$$\delta^{18}O_{água} = \delta^{18}O_{berilo} - 1{,}158. \qquad (8.5)$$

A tabela 16, apresenta os valores de $\delta^{18}O$ de oxigênio da estrutura das esmeraldas de várias minas, nos dois cinturões. Ao calcular, com a equação 8.5, o valor de $\delta^{18}O$ da água nos canais destes materiais, encontramos valores no Cinturão Oriental entre 17,1 (Oriente) e 15, 4 (Gualí), com uma media de **16,2**. Já no Cinturão Ocidental o valor de $\delta^{18}O$ da água dos canais varia entre 17,5 (Pava) e 23,6 (Coscuez), sendo que a media é de **19,8**. Tais resultados, não tão diferentes, sugerem que o fluido original destas mineralizações poderia estar em equilíbrio isotópico, ainda que fenômenos locais como interação fluido-rocha, poderiam ter modificado a sua composição isotópica original.

Na tabela 18, apresenta-se os valores de $\delta^{18}O$ para quartzos, associados com a esmeralda, das minas de Peñas Blancas, Muzo e Coscuez. Para o cálculo do valor de

$\delta^{18}O$ da água mineralizante destes materiais, usamos a equação proposta por Matsuhisa (1979 *In* Field & Fifarek, 1985):

$$10^3 \ln\alpha_{quartzo\text{-}água} (250–500°C) = 3,34 (10^6/T^2) - 3,31 \qquad (8.6)$$

Onde T é a temperatura de formação em °K.

$\delta^{18}O_{quartzo}$-$\delta^{18}O_{água}$ = 3,34 (3,04) – 3,31 = 6,84

$\delta^{18}O_{água}$ = $\delta^{18}O_{quartzo}$ – 6,84.

O valor calculado para $\delta^{18}O$ da água, supostamente coexistente com o quartzo, encontra-se entre 13,6 (Peñas Blancas) e 14,7 (Coscuez), com uma media para estas amostras de 14,1. Comparando-se este valor com o calculado para as esmeraldas, constata-se que é inferior; fato que poderia estar relacionado com reequilíbrio a temperaturas menores ou com problemas relacionados ao geotermómetro berilo-água.

Na tabela 18, apresenta-se os valores de $\delta^{18}O$ para a calcita de várias minas dos cinturões. Para o cálculo do valor de $\delta^{18}O$ da água, supostamente coexistente com estes minerais, usamos a equação proposta por Friedman & O'Neil ((1977 *In* Field & Fifarek, 1985):

$$10^3 \ln\alpha_{calcita\text{-}água} (0–500°C) = 2,78 (10^6/T^2) - 2,89 \qquad (8.7)$$

Onde T é a temperatura de formação em °K.

$\delta^{18}O_{calcita}$-$\delta^{18}O_{água}$ = 2,78 (3,04) – 2,89 = 5,56

$\delta^{18}O_{água}$ = $\delta^{18}O_{quartzo}$ – 5,56.

Ao calcular o valor de $\delta^{18}O$ da água, supostamente coexistente, encontramos valores no Cinturão Oriental entre 12,4 (Chivor) e 16,4 (Yacopí) com uma media de 14,2. Estes resultados não são muito diferentes dos valores isotópicos anteriormente mencionados.

8.7 Implicações genéticas

Os estudos de microtermometria, espectrometria micro Raman, plasma induzido e microscopia eletrônica de varredura nas IF das esmeraldas e de alguns minerais associados das minas de esmeralda da Colômbia permitiram definir a presença de salmouras ricas em H_2O-NaCl-KCl-$CaCl_2$-CO_2-N_2 (Giuliani *et al.*, 1992; Ordóñez, 1993; Cheilletz *et al.*, 1994; Ottaway *et al.*, 1994).

A composição isotópica de oxigênio e hidrogênio, determinado nos canais e fluidos das IF, nestas esmeraldas, e nos fluidos de IF de minerais associados indica para o fluido mineralizante rico em ^{18}O (+10‰ <$\delta^{18}O$ H_2O< +18‰) uma origem de águas formacionais.

Os valores de ^{34}S do H_2S, em equilíbrio com a pirita dos depósitos esmeraldíferos estudados, mostram uma origem evaporítica para a salmoura mineralizante (Ottaway, 1991; Giuliani *et al.*, 1995). Os estudos realizados por Banks *et al.* (1995) mostraram que os fluidos nestas esmeraldas e em alguns minerais associados são derivados da dissolução de halita primária, bem como confirmam a presença de Na-Cl-Fe-K no fluido mineralizante.

As pequenas diferenças, nas composições isotópicas de carbono da calcita (Tabela 18), podem estar relacionadas com o fato que houve vários estágios de cristalização da mesma (Hall, 1976; Blanco & Rojas, 1993; Garcia & Bohórquez, 1995). Outra explicação, seria o fato que o carbono orgânico, que é isotopicamente leve, foi capturado nos últimos estágios do fluido mineralizante para produzir as composições isotópicas de carbonos leves. Durante esta última fase, água meteórica ou subterrânea misturou-se com fluido mineralizante, salino e quente (Ordóñez, 1993), podendo-se assim, explicar o espalhamento das composições isotópicas de carbono.

As pequenas diferenças na relação de δO^{18} e de δC^{13} dos minerais estudados, podem ser interpretadas como resultado do fracionamento menor destes isótopos, entre o fluido mineralizante e a rocha hospedeira, com o aumento da temperatura em direção do veio mineralizado.

Os dados apresentados mostram que houve um forte enriquecimento em ^{18}O, no sistema água-esmeralda (+15,5‰ < $\delta^{18}O$ H_2O < + 17,1‰ no Cinturão Oriental, e no Ocidental de + 17,5‰ < $\delta^{18}O$ H_2O < +23,6‰). O valor calculado de $\delta^{18}O$ e H_2O nos

diferentes depósitos corresponde a valores para águas "metamórficas", ou melhor, águas que interagiram com formações submetidas a uma alta diagênese, fenômenos diapíricos salinares e tectonismo como é o caso das formações que contêm as esmeraldas colombianas.

Em contraste, o valor para $\delta^{18}O$ e δD é maior que os obtidos para temperaturas inferiores a 150°C (Sheppard & Charef, 1990) . No entanto, altas temperaturas de formação, como as determinadas para estas esmeraldas, podem gerar $\delta^{18}O$ e δD com valores maiores a +12‰, os quais representariam o valor para as águas formacionais em bacias sedimentares, submetidas a condições de subsidência com gradientes geotermais altos.

Nestas condições, os fluidos são considerados como de origem "metamórfica" com registro geoquímico marcado pela dissolução de evaporitos. A origem magmática proposta por vários autores para as esmeraldas colombianas (Scheibe, 1933; Burgl, 1955; Beus, 1972; Hall, 1976; Sinkankas, 1981; Fabre & Delaloye, 1983) é totalmente descartada pelos dados isotópicos apresentados.

Tais esmeraldas formaram-se num ambiente de folhelhos negros, marinhos, geradas pela redução de uma salmoura rica em sulfatos, quando houve interação de águas formacionais e matéria orgânica que liberaram o berílio e elementos cromóforos para cristalizar esta gema.

9. GEOQUÍMICA DO Rb-Sr E IDADE DAS ESMERALDAS

Geralmente, a idade de uma esmeralda estará estritamente relacionada àquela do ambiente do seu crescimento, a qual pode ser, em princípio, datada por geocronologia isotópica. Entre os métodos comumente utilizados em geocronologia (Faure, 1986), o rubídio-estrôncio (Rb-Sr) é o único que oferece a maior parte das perspectivas no estudo de esmeraldas e de suas rochas hospedeiras (Vidal *et al.*, 1992). De fato, é sabido que algumas esmeraldas naturais podem conter quantidades mensuráveis de rubídio, companheiro geoquímico do potássio.

O berilo pode conter na sua composição quimica metais alcalinos, incluindo o rubídio, em pequena concentração. A posição exata destes metais, dentro dos sítios da estrutura do mineral, é bastante discutida (Beus, 1956 e Aurisicchio *et al.*, 1988). Em geral, considera-se que os íons metálicos, alcalinos, podem ocorrer em duas posições distintas dentro da estrutura do berilo; substituíndo os íons Be e Al ou ocupando os canais estruturais (Gerling *et al.*, 1962; Shatskiy *et al.*; 1981; Aurisicchio *et al.*, 1988). Os íons Rb, K e Cs ocorrem na segunda posição. Já o Na e o Li podem ocorrer nas duas.

O método de análise Rb-Sr normal não pode ser rotineiramente aplicado a gemas lapidadas, sendo um método destrutivo. Pequenas quantias de pó obtidas a partir do espécimen devem ser dissolvidas para a determinação. Entretanto, apenas uns poucos miligramas (50-200) são necessários para a análise, e a escolha de uma pequena amostra de um lote de pedras pode ser considerada aceitável (Vidal *et al.*, 1992).

Estudos isotópicos realizados por Vidal *et al.* (1992) permitem definir dois tipos de ambientes geocronológicos para as esmeraldas de diversas localidades (Tabela 19).

1) As esmeraldas em rochas pré-cambrianas (Brasil, Madagáscar e Zâmbia) têm enriquecimento significativamente alto em estrôncio radiogênico. Razões principais para isto são suas idades e seus altos conteúdos de rubídio. Quando estrôncio altamente radiogênico está presente em um mineral com baixo estrôncio inicial (não radiogênico), as condições são favoráveis para se calcular uma "idade convencional" (assumindo-se uma razão inicial $^{87}Sr/^{86}Sr$, aproximada). Isto pode ser feito para

esmeraldas neste grupo, sendo que as idades são obtidas com aproximadamente 2% de precisão. Elas se enquadram na evolução conhecida destes escudos pré-cambrianos.

Localidade e número da amostra analisada	peso (mg)	Rb (μg/g)	Sr Primário (μg/g) (1)	$^{87}Rb/^{86}Sr$ (2)	$^{87}Sr/^{86}Sr$	Idade convencional com $^{87}Sr/^{86}Sr$ inicial=0,705. Milhões de anos (Ma)
Brasil:						
Santa Teresinha-1	169,7	11,8	162,8	0,210	0,72036	n.d
Santa Teresinha-2	92,8	21,9	3,48	18,49	0,8357	496
Socotó-1	234,4	51,3	1,24	119,4	2,717	1180
Itaberaí-1	76,4	14,3	1,02	38,64	0,98805	514
Itaberaí-2	46,9	17,0	1,77	26,33	0,88830	489
Madagáscar-1	179,7	76,0	2,26	96,9	1,5578	618
Madagáscar-2	142,9	93,7	2,85	94,9	1,3744	497
Zâmbia-1	91,4	28,1	0,029	1627,0	12,309	500
Zâmbia-2	94,1	94,4	0,005	10934,0	65,65	598
Colômbia:						
Peñas Blancas-1	195,3	1,0	0,45	6,29	0,7197	61±5
Peñas Blancas-2	161,6	2,26	0,28	22,6	0,7324	61±5
Peñas Blancas-3	108,1	1,42	0,20	18,61	0,7316	61±5
Peñas Blancas-4	114,1	1,80	0,17	27,43	0,7380	61±5
Paquistão-1	130,7	5,0	0,85	16,83	0,71599	n.d
Afeganistão-1	151,1	16,5	7,15	6,69	0,71388	n.d

Tabela 19 - Análises Rb/Sr de esmeraldas de várias localidades do mundo. (1) Conteúdo de estrôncio primário determinado pela subtração do branco de estrôncio, do laboratório (1,8 ng) do estrôncio analisado na amostra. (2) ^{86}Sr = ^{86}Sr primário + ^{86}Sr do branco. n.d = não determinada. Extraída de Vidal *et al.*, 1992.

A razão da diferença das idades das esmeraldas pré-cambrianas, além do erro analítico, é provavelmente atribuível à perda variável do estrôncio radiogênico que é mantido frouxamente na estrutura cristalina (Vidal *et al.*, 1992). Este fenômeno é amplamente conhecido em minerais ricos em rubídio e pobres em estrôncio primário, tais como micas, ao sofrerem um evento térmico depois da cristalização. Além disso,

parece que as esmeraldas seriam mais sensíveis à perda do estrôncio radiogênico do que as micas associadas.

2) As esmeraldas em rochas mais "jovens" (Colômbia, Paquistão e Afeganistão) não apresentaram dispersão suficiente das relações de Rb/Sr, pois têm baixo enriquecimento de estrôncio radiogênico, em função das suas idades mais jovens e dos seus baixos conteúdos de rubídio.

Estes fatores não permitem o uso do modelo de idades convencionais. Entretanto, o uso de várias amostras do mesmo depósito possibilitou a utilização de outra técnica para obter a idade: o chamado método isocrônico, onde quatro esmeraldas e uma calcita de Peñas Blancas, Colômbia, Cinturão Esmeraldífero Ocidental, foram lançadas num diagrama $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs $^{87}Rb/^{86}Sr$, indicando uma idade de aproximadamente 61±5Ma (Paleoceno).

O uso de valores isotópicos de uma calcita de Peñas Blancas (que apresenta, geralmente, uma relação Rb/Sr próxima de zero) era necessário para a obtenção de um valor de $^{87}Sr/^{86}Sr$ próximo do valor inicial. Isto torna a idade determinada questionável, já que a calcita usada na "isócrona" poderia ser cogenética ou não, assim prejudicando a interpretação.

É importante mencionar que na literatura consultada e pesquisada somente Vidal *et al.* (1992) realizaram estudos geocronológicos de Rb/Sr em esmeralda. E no caso das esmeraldas colombianas, foi a primeira vez que se determinou uma idade aproximada.

Outros dados sobre idades de ocorrências esmeraldíferas na Colômbia, encontrados na literatura, referem-se a estudos geocronológicos pelo método $^{40}Ar/^{39}Ar$, efetuados somente em minerais associados, tais como micas, tipo muscovita e brammallita, encontradas em algumas regiões esmeraldíferas, como por exemplo Coscuez, Quípama-Muzo (Cinturão Ocidental) e Chivor (Cinturão Oriental). Os dados geocronológicos destes autores indicam idades para as micas do Cinturão Ocidental, de 32-38Ma, Oligoceno (Cheilletz *et al.*, 1994), e para as da região de Chivor, de 65±3Ma, Cretáceo Superior (Cheilletz *et al.*, 1995; Cheilletz *et al.*, 1997).

Os dados anteriores sugerem a existência de dois eventos geológicos de mineralização, fato contrastante com os estudos microtermométricos de inclusões fluidas contidas nestas esmeraldas- que indicam uma origem a partir do mesmo fluido

mineralizante (Roedder, 1984; Kozlowski *et al.*, 1988; Bosshart, 1991; Schwarz, 1992; Ordóñez, 1993). Para se ter mais elementos de análise e discussão, no que diz respeito à origem de formação desta gema, foram realizadas, durante esta pesquisa, análises Rb/Sr na própria esmeralda. Antes de discutir os dados propriamente ditos, será feita uma breve introdução da geoquímica isotópica em ambientes geológicos do Rb e do Sr.

9.1 Geoquímica do Rubídio e do Estrôncio

Embora a radioatividade natural do rubídio tenha sido demonstrada em 1906, por Campbell e Wood, mais de 30 anos se passaram antes que o ^{87}Rb tivesse sido identificado como o isótopo radioativo que ocorre naturalmente (Hahn *et al.*, 1937; Mattauch, 1937 *in* Faure, 1986). A exeqüibilidade da datação de minerais portadores de Rb, pelo decaimento do ^{87}Rb para ^{87}Sr, foi discutida por Hahn e Walling (1938), sendo que a primeira determinação de idade por este método veio anos mais tarde (Hahn *et al.*, 1943 *in* Faure, 1986).

Entretanto, o método de datação Rb-Sr não se tornou de uso amplo até os anos 50, quando espectrômetros de massa tornaram-se disponíveis para análises quantitativas- em que as concentrações de rubídio e estrôncio puderam ser medidas por diluição isotópica, após a separação destes elementos por cromatografia de troca catiônica. O assunto completo do método de datação Rb-Sr, incluindo sua história, base teórica e aplicabilidade, aparece detalhado em Faure (1986).

O rubídio é um metal alcalino pertencente ao Grupo 1A da tabela periódica. Seu raio iônico (1,48 Å) é relativamente próximo ao do potássio (1,33 Å), fato que pode permitir a substituição do potássio pelo rubídio em todos os minerais portadores de K. O rubídio é um elemento disperso que não forma nenhum mineral próprio, mas pode ocorrer em quantidades facilmente detectáveis, em minerais portadores de K, tais como as micas (muscovita, biotita, flogopita e lepidolita), K-feldspato (ortoclásio e microclínio), certos argilo-minerais, e em minerais de evaporitos, tais como a silvita e a carnallita.

O rubídio tem dois isótopos que ocorrem na natureza, o $^{85}Rb_{37}$ e o $^{87}Rb_{37}$, cujas abundâncias são 72,1654% e 27,8346%, respectivamente. O ^{87}Rb é radioativo e decai

para o ^{87}Sr estável, pela emissão de uma partícula beta negativa, como mostrado pela equação 9.1:

$$^{87}Rb_{37} \rightarrow {}^{87}Sr_{38} + \beta^{-} + \upsilon + Q \qquad (9.1)$$

Onde β^{-} é a partícula beta, υ é um antineutrino, e Q é a energia de decaimento. A energia de decaimento é de somente 0,275 MeV, o que tem causado problemas na determinação da taxa de decaimento radioativo de desintegração, por unidade de tempo. O valor usado hoje em dia para este decaimento é $1{,}42X10^{-11}$/ano.

O estrôncio é um membro dos alcalino-terrosos do Grupo IIA. Seu raio iônico (1,13 Å) é ligeiramente maior que o do cálcio (0,99 Å), indicando que o Sr pode substituí-lo em muitos minerais cálcicos. Assim, o estrôncio é também um elemento relativamente disperso que ocorre em minerais portadores de Ca, tais como plagioclásio, apatita, carbonato de cálcio e especialmente aragonita; e raramente forma minerais próprios. O estrôncio é o principal cátion na estroncianita ($SrCO_3$) e na celestita ($SrSO_4$), os quais ocorrem em certos depósitos hidrotermais e em rochas carbonáticas.

A capacidade do estrôncio de substituir o cálcio é um pouco restringida, pelo fato de que os íons de estrôncio (Sr^{2+}) preferem sítios de redes de coordenação cúbica, enquanto que os íons de cálcio (Ca^{2+}) podem ser acomodados em sítios de redes cristalinas de coordenação, tanto octaédrica quanto cúbica, em função do seu tamanho menor. Além disso, os íons Sr^{2+} podem ser capturados, em lugar dos íons K^{+}, pelo feldspato-K. Mas a substituição do K^{+} pelo Sr^{2+} deve ser acompanhada pela substituição do Si^{4+} pelo Al^{3+}, para preservar a neutralidade eletrônica.

O estrôncio tem quatro isótopos que ocorrem naturalmente (^{88}Sr, ^{87}Sr, ^{86}Sr e ^{84}Sr), todos estáveis. Suas abundâncias isotópicas são aproximadamente 82,53%; 7,04%; 9,86% e 0,56%; respectivamente. A abundância dos isótopos de estrôncio é variável, em função da formação do ^{87}Sr radiogênico pelo decaimento do ^{87}Rb que existe na natureza. Por esta razão, a composição isotópica do estrôncio em uma rocha ou mineral que contém rubídio depende da idade e da razão Rb/Sr desta rocha ou mineral.

Para uma comparação compatível entre valores de isótopos radiogênicos, de origens litológicas e de épocas geológicas variadas, usam-se razões normalizadas, em que isótopos de Sr são assumidos em proporções fixas ou calculáveis. Assim, razões

isotópicas como $^{87}Sr/^{86}Sr$ e $^{88}Sr/^{84}Sr$ são normalizadas, assumindo-se $^{86}Sr/^{88}Sr$ = 0,1194, como é discutido mais adiante.

As concentrações médias de rubídio, potássio, estrôncio e cálcio, em diferentes tipos de rochas ígneas e sedimentares, são mostradas na tabela 20. Estes dados ilustram a coerência geoquímica geral do rubídio e potássio e do estrôncio e cálcio. As concentrações médias de rubídio de rochas ígneas e sedimentares comuns variam de uma parte por milhão (rochas ultramáficas e carbonatos), a mais de 170 ppm em rochas graníticas de baixo teor de potássio.

As concentrações médias de estrôncio variam de umas poucas partes por milhão (rochas ultramáficas), até cerca de 465 ppm em rochas basálticas, atingindo valores muito altos em rochas carbonáticas (até 2000 ppm ou mais). Evidentemente, as rochas mais comuns contêm concentrações apreciáveis de rubídio e estrôncio da ordem de dezenas a várias centenas de partes por milhão.

As razões Rb/Sr de rochas ígneas comuns variam entre amplos limites de 0,06 (rochas basálticas) a 1,7 ou mais, por exemplo, em rochas graníticas altamente diferenciadas que têm baixas concentrações de cálcio.

Tipo de Rocha	Rb (ppm)	K (ppm)	Sr (ppm)	Ca (ppm)
Ultrabásica	0,2	40	1	25.000
Basáltica	30	8.300	465	76.000
Granítica, baixo teor de K	170	25.200	440	25.300
Granítica, alto teor de K	110	48.000	200	18.000
Sienito	110	42.000	100	5.100
Folhelho	140	26.600	300	22.100
Arenito	60	10.700	20	39.100
Carbonato	3	2.700	610	302.300
Carbonato de mar profundo	10	2.900	2000	312.400
Argila de mar profundo	110	25.000	180	29.000

Tabela 20 - Concentração média de rubídio, potássio, estrôncio e cálcio, em rochas ígneas e sedimentares. Extraída de Faure, 1986.

O comportamento geoquímico do Rb e do Sr em rochas ígneas será considerado de uma maneira muito sumária.

Durante a cristalização fracionada do magma, o estrôncio tende a ser concentrado no plagioclásio, enquanto que o rubídio permanece na fase líquida. Conseqüentemente, a razão Rb/Sr do magma residual pode aumentar gradualmente no curso da cristalização progressiva. Suítes de rochas ígneas diferenciadas, portanto, tendem a ter razões Rb/Sr crescentes com o aumento do grau de diferenciação. As mais altas razões Rb/Sr, atingindo 10 ou mais, ocorrem nos diferenciados de estágios tardios, incluindo pegmatitos.

O fato mencionado, da separação do Rb e do Sr, pela preferência de substituições em classes de minerais distintos, também se mostra em rochas metamórficas. Os detalhes do comportamento geoquímico de Rb e de Sr nestas são descritos por Faure (1986), e não serão discutidos aqui, já que isto não contribui na nossa pesquisa.

O comportamento do Rb e do Sr nos ambientes sedimentares e diagenéticos, no entanto, é de importancia fundamental neste trabalho. É por esta razão que a geoquímica de Rb/Sr nestes ambientes será exposta detalhadamente, em seguida.

9.2 Rb-Sr em rochas sedimentares e oceanos

Dado o fato de que as mineralizações esmeraldíferas em estudo encontram-se em rochas sedimentares, é necessário fazer uma breve introdução do comportamento do Rb e do Sr neste ambiente geológico.

Inicialmente, a geoquímica do estrôncio nos oceanos foi estudada por Odum (1957 *in* Faure, 1986), Lowenstam (1964) e Turekian (1964). O volume do estrôncio que entra nos oceanos é derivado de rochas sedimentares, ígneas e metamórficas, que sofreram interperismo químico nos continentes. A concentração média do Sr nos oceanos é de cerca de 8 ppm/litro, fazendo dele um dos elementos-traço mais abundantes. O tempo de residência do estrôncio nos oceanos é de aproximadamente 2Ma, de acordo com Goldberg (1965). Um tempo longo, comparado com a taxa de mistura das águas dos oceanos (aproximadamente 10^3 anos).

O estrôncio é removido dos oceanos primeiramente pela co-precipitação de íons de Sr^{2+} com o carbonato de cálcio. A concentração do estrôncio no carbonato de cálcio depende da mineralogia da fase em precipitação, da razão molar do Sr^{2+} para Ca^{2+} na água, da temperatura, e de outros fatores tais como a concentração de sais dissolvidos e efeitos biológicos. A razão molar de Sr^{2+} para Ca^{2+} na fase sólida está relacionada àquela da fase líquida pelo coeficiente de distribuição *k*:

$$k = \frac{(Sr^{2+}/Ca^{2+})^{m}_{\text{sólido}}}{(Sr^{2+}/Ca^{2+})^{m}_{\text{líquido}}} \qquad (9.2)$$

A influência da mineralogia no balanço do Sr na água do mar fica evidente quando se considera que a aragonita, um componente importante de carapaças de seres marinhos, concentra Sr^{2+} a temperaturas menores que cerca de 50°C, enquanto que a calcita discrimina o elemento em todas as temperaturas. Conseqüentemente, a precipitação de calcita tenderá a aumentar à razão Sr/Ca dos oceanos, enquanto que a precipitação de aragonita a baixas temperaturas pode causar seu decréscimo.

De acordo com dados revisados por Kinsman (1969), a razão molar de estrôncio para cálcio nos oceanos modernos é aproximadamente constante e com um valor de $(0,86 \pm 0,04) \times 10^{-2}$. É possível que a razão Sr/Ca dos oceanos possa ter variado no passado geológico dependendo, pelo menos em parte, da mineralogia dos esqueletos carbonáticos e do carbonato de cálcio precipitado inorganicamente.

Este problema foi considerado por vários cientistas, entre eles Kulp, Turekian e Boyd (1952 *in* Faure, 1986), Odum (1957), Lowenstam (1964) e Turekian (1964). Até agora, não tem sido possível medir a razão Sr/Ca dos oceanos no passado geológico, porque as rochas carbonáticas e as conchas fósseis são sujeitas a alteração cristaloquímica, por exemplo, transformação de aragonita para calcita ou dolomita, que muda suas razões Sr/Ca.

A composição isotópica de estrôncio na água oceânica foi medida por Faure, Hurley e Powell (1965 *in* Faure, 1986), que analisaram água superficial do Oceano Atlântico Norte e concluíram que o estrôncio neste oceano é isotopicamente homogêneo e tem uma razão média $^{87}Sr/^{86}Sr$ de $0,7093 \pm 0,0005$. Análises do estrôncio de localidades marinhas diferentes são compiladas na tabela 21, a partir de dados de Cox & Faure (1972) e Faure (1986).

Os resultados sugerem que a composição isotópica atual de estrôncio nos oceanos varia pouco. Esta conclusão é consistente, considerando-se o longo tempo de residência do estrôncio (2Ma) e a taxa de mistura das águas dos oceanos (10^3 anos). A única exceção foi reportada por Faure e Jones (1969), que encontraram uma razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ de 0,7080 em águas salobras quentes no Atlantis II e nas profundezas do lugar denominado Discovery, no vale médio do Mar Vermelho. Estas salmouras parecem ter sido descarregadas por fontes no fundo do Atlantis II e podem conter algum estrôncio de origem profunda que tenha uma razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ mais baixa que o estrôncio marinho normal.

Wickman (1948 *in* Anderson & Arthur, 1983) publicou um artigo no qual postulou que as composições isotópicas dos elementos em água do mar podem aproximar-se da média crustal. Especificamente, ele sugeriu que o decaimento do ^{87}Rb na crosta continental pode ter aumentado à razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ dos oceanos, a uma taxa suficiente para fazer a esta razão um indicador útil do tempo.

Localidade e número das amostras	$^{87}Sr/^{86}Sr$	Referência
Oceano Atlântico Norte, água superficial (10)	0,709187±0,005	Elderfield (1986)
Oceano Atlântico, diferentes profundidades (7)	0,70923±0,0006	Derry (1992)
Baia Hudson, água e conchas (8)	0,7093±0,0003	Faure, Crocket e Hurley (1967)
Golfo Arábico(2)	0,70922±0,0001	Elderfield (1986)
Água marinha, localização não fornecida (1)	0,709198±0,0005	Hess *et al.* (1986)
Oceano Pacífico	0,709183±0,0006	Derry *et al.* (1992)
Plataforma continental (Ne-USA) (1)	0,709200±0,0004	Elderfield (1986)
Carapaças e sedimentos (41)	0,709070±0,0003	Burke *et al.* (1982)
Água marinha, localização não fornecida (1)	0,70916±0,00002	Hess *et al.* (1996)
Foraminíferos (25)	0,7092±0,0009	Ikpeama (1971)
Mar Negro (1)	0,709238±0,0007	Palmer & Elderfield (1985)
Composição de conchas de moluscos modernos de diferentes localidades (7)	0,7090±0,00006	DePaolo & Ingram (1985)

Tabela 21 - Sumário das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ nos oceanos e carbonatos biogênicos modernos. Extraída de Faure & Powell, 1972; Faure, 1986 e Kawashita, 1996.

Wickman (1948 *in* Anderson & Arthur, 1983) afirmou que o rubídio é excluído das estruturas de carbonatos e sulfatos que precipitam nos oceanos, fazendo as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ de minerais neoformados invariáveis, em relação ao tempo, e dependentes unicamente da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ da água do mar no tempo da deposição. Utilizando dados disponíveis naquela época, prognosticou que as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ dos calcários marinhos de diferentes idades geológicas deveriam variar até 6,8% da razão isotópica, por bilhão de anos. Tal taxa de variação deveria tornar possível a datação de calcários marinhos e rochas sulfáticas com alto grau de precisão.

O geocronômetro de Wickman baseado na composição isotópica do Sr em calcários foi testado por Herzog *et al.* (1953), Gast (1955 *in* Faure & Powell, 1972) e Hedge e Walthall (1963 *in* Faure, 1986). Descobriu-se que a variação das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ dos calcários de diferentes idades é significativamente menor do que a prognosticada por Wickman. Uma das várias razões para isto é que Wickman superestimou grandemente a razão Rb/Sr da crosta continental. Em adição, ele não levou em consideração a reciclagem predominante do estrôncio marinho pelo intemperismo de rochas carbonáticas marinhas e a introdução de estrôncio primário a partir do manto superior, como resultado da atividade vulcânica nas bacias oceânicas e ao longo das margens continentais (Anderson & Arthur, 1983).

A composição isotópica do estrôncio nos oceanos atuais pode ser considerada como uma mistura de três ou quatro variedades isotópicas diferentes de estrôncio, derivadas do intemperismo de rochas vulcânicas jovens ($^{87}Sr/^{86}Sr \sim 0,704$), rochas carbonáticas marinhas ($^{87}Sr/^{86}Sr \sim 0,7092$) e rochas graníticas antigas, bem como rochas sedimentares derivadas delas ($^{87}Sr/^{86}Sr > 0,715$). Estas fontes teriam contribuído com proporções variáveis no aporte total de estrôncio nos oceanos através do tempo geológico. Conseqüentemente, a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ nos oceanos teria variado no passado.

Peterman *et al.* (1970 *in* Faure, 1986) demonstraram que mudanças significativas na razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ dos oceanos ocorreram no tempo fanerozóico. Esta conclusão é baseada em análises de estrôncio extraído de carbonato de aragonitas de fósseis. Os resultados mostram que a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ dos oceanos durante a era mesozóica foi significativamente menor do que é agora. A diminuição desta razão pode ter sido causada por um aporte crescente de estrôncio derivado de atividade

vulcânica, a qual parece ter sido extraordinariamente difundida durante a era mesozóica.

Os dados de Peterman e seus colegas também sugerem que flutuações notáveis da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ podem ter ocorrido durante os períodos Carbonífero e Triássico. O significado destas flutuações ainda não foi explicado, embora Armstrong (1971 *in* Faure, 1986) sugira que elas estão relacionadas com a intensidade das glaciações continentais. O aumento relativamente rápido da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ nos oceanos, do período cretáceo até o presente, foi confirmado por Dasch e Biscaye (1971 *in* Faure, 1986).

A questão em relação à homogeneidade isotópica do estrôncio nos oceanos do passado geológico ainda não está completamente respondida. Peterman *et al.* (1970 *in* Faure, 1986), ao analisar campos isotópicos do estrôncio em conchas fósseis de idade cretácea, de localidades largamente espaçadas na América do Norte, descobriram que a composição isotópica de todas as amostras era a mesma dentro do erro experimental. Com base neste e em resultados similares para outros períodos, eles sugeriram que os oceanos no passado foram tão bem misturados quanto são agora.

Por outro lado, Brookins *et al.* (1969 *in* Faure & Powell, 1972) analisaram estrôncio de calcários permianos no leste do Kansas e encontraram variações da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ entre 0,7070 e 0,7091. Eles acharam possível que esta diferença fosse um indicador de que variações locais poderiam ocorrer em bacias marinhas restritas. Entretanto, é também possível que a variação observada seja devido à remoção do ^{87}Sr radiogênico dos argilo-minerais durante a solução das amostras de calcário.

Faure *et al.* (1967) relataram uma razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ normal de $0,7093 \pm 0,0003$ para a água da Baía de Hudson, o que certamente qualifica uma bacia marinha restrita. As indicações atuais são, portanto, de que o estrôncio nos oceanos tem estado isotopicamente homogêneo durante o tempo fanerozóico.

Enquanto o estrôncio nos oceanos parece ser isotopicamente homogêneo, em cada instante, o estrôncio de sedimentos marinhos profundos não-carbonáticos tem uma composição isotópica variável e não se equilibra, isotopicamente, com o estrôncio da água. Dasch *et al.* (1966 *in* Faure & Powell, 1972) mediram as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ da fração aluminossilicatada detrítica de sedimentos do Oceano Atlântico. Eles

encontraram importantes variações regionais que refletem a proveniência do sedimento.

Desequilíbrio isotópico similar entre estrôncio em sedimento e água foi reportado por Hart & Tilton (1966 *in* Anderson & Arthur, 1983) para o Lago Superior. Suas medidas mostraram que o sedimento detrítico no fundo do lago tinha uma razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ média de cerca de 0,740, enquanto que a água tinha uma razão de somente 0,718. A maior parte dos dados sugeriu que o estrôncio em sedimentos depositados nos oceanos ou em lagos não se equilibrava isotopicamente com o estrôncio na água.

9.3 Equações para o cálculo da idade Rb/Sr

O decaimento radioativo do isótopo Rb^{87}, com vida média de 46 a 50 X 10^9 anos (Dickins, 1995), transformação de 50% dos átomos do Rb^{87} para Sr^{87}, tem se revelado desde a década de 60 como um sistema isotópico capaz de medir a idade de sistemas químicos (de rochas ou minerais) contendo rubídio, determinando-se a quantidade de Sr^{87} produzido pelo Sr^{87}. A equação principal é a seguinte:

$$Sr^{87} = Sr_i^{87} + Rb^{87} (e^{\lambda t} - 1) \qquad (9.3)$$

Onde λ é a constante de decaimento, t é o tempo decorrido pelo sistema, Rb^{87} e Sr^{87} são as concentrações dos isótopos de Rb^{87} e Sr^{87}, e ^{87}Sr o valor do isótopo Sr^{87} presente no início do fechamento isotópico do sistema.

Para o cálculo da idade específica se usam as seguintes expressões matemáticas:

$$\{^{87}Sr/^{86}Sr\}_{total} = {}^{87}Rb/^{86}Sr \ . \ (e^{\lambda t} - 1) + \{^{87}Sr/^{86}Sr\}_{inicial} \qquad (9.4)$$

Com uma boa aproximação, para idades em torno de 10^7 a 10^8 anos, também pode-se considerar $e^{\lambda.t} \cong 1 + \lambda.t$

$$\{(^{87}Sr/^{86}Sr)\}_t = \{(^{87}Sr/^{86}Sr)\}_{inicial} + \lambda.t \ . \ (^{87}Rb/^{86}Sr) \qquad (9.5)$$

$$t = 1 / \lambda \ [(\{(^{87}Sr/^{86}Sr) - \{(^{87}Sr/^{86}Sr)_i] \ / \ ^{87}Sr/^{86}Sr$$

Onde $\{(^{87}Sr/^{86}Sr)\}_{inicial} = R_i = a$

$\{(^{87}Sr/^{86}Sr)\}_i$ = relação medida da amostra = y
$(^{87}Rb/^{86}Sr)$ = relação calculada da amostra = x

Para o sistema $^{87}Rb/^{86}Sr$, a fórmula aplicada para o cálculo da idade segundo Hayden (1949 *in* Sales, 1997) é a seguinte:

$$t = 1 / \lambda \ . \ \ln [1 + \{ ^{87}Sr_{total} - ^{87}Sr_{inicial} \} / ^{87}Rb] \qquad (9.6)$$

O valor usado hoje em dia para λ é de $1{,}42X10^{-11}$/ano, correspondendo para $t_{1/2}$ = 48,8 Ga. A equação (9.3) é normalmente dividida por ^{86}Sr (um isótopo estável), por envolver normalização e medida de razões isotópicas com espectrômetro de massa, o que resulta na seguinte expressão para o cálculo de t:

$$t = 1 / \lambda \ . \ln \{ 1 + [(^{87}Sr/^{86}Sr)_m - (^{87}Sr/^{86}Sr)_i\} / (^{87}Rb/^{86}Sr)_m \} \qquad (9.7)$$

Onde "m" representa a relação medida na amostra, e "i" a relação inicial da amostra no momento de cristalização e do fechamento isotópico do sistema.

No momento de cristalização e do fechamento isotópico, sempre existe Sr comum que deve ser considerado. Este deve ser sustraído do $^{87}Sr_{total}$ (ver equação 9.3), para se determinar o ^{87}Sr radiogênico, ou então se conhecer a razão $^{87}Sr/^{86}Sr_{inicial}$. Esta razão inicial pode ser determinada desde que se usem métodos gráficos e/ou matemáticos, chamados diagramas isocrônicos.

Para obter-se o diagrama isocrônico, são lançadas em coordenadas (x,y) as razões isotópicas e as razões entre o radionucleído e um isótopo estável de amostras cogenéticas ou supostamente cogenéticas. No método isocrônico Rb/Sr, as razões respectivas são $^{87}Sr/^{86}Sr$ e $^{87}Rb/^{86}Sr$ (Nicolaysen, 1961). Quando existe cogeneticidade e o sistema se manteve fechado, deve resultar uma relação linear do tipo y = a + b . x: onde "y" indica o valor de $^{87}Sr/^{86}Sr$, "a" o valor de $^{87}Sr/^{86}Sr$ inicial, "x" o valor de $^{87}Rb/^{86}Sr$ e "b" é a inclinação da reta.

Os parâmetros da reta permitem calcular a idade (relacionada a b) e a razão inicial (dada pela intersecção a).

Uma reta que une os pontos de igual idade é considerada como isócrona. Várias amostras, cogenéticas, em rocha total ou minerais separados, teoricamente

devem se alinhar segundo uma reta, dentro dos erros experimentais de medida. Recorre-se à regressão linear para obter-se os parâmetros da reta e seus erros. Se por acaso foram coletadas amostras não cogenéticas ou nas quais houve perda de quantidades variáveis de isótopos radiogênicos, por exemplo Sr^{87}, os pontos podem não alinhar-se dentro de uma reta, mas apresentarem certo espalhamento. Neste caso, denomina-se este comportamento como "errócrona", o que não indica necessariamente que ele não tenha um significado geológico. Esta dispersão pode ocorrer em sistemas com pouca homogeneização isotópica no ambiente todo, como por exemplo em rochas sedimentares, diagenéticas e/ou de baixo grau metamórfico.

9.4 Datação de rochas sedimentares detríticas

Está bem estabelecido que suítes de rochas ígneas comagmáticas com histórias geológicas simples satisfazem as premissas do método de datação Rb-Sr. Especificamente, tais rochas inicialmente têm todas a mesma razão $^{87}Sr/^{86}Sr$, tornam-se sistemas fechados aproximadamente ao mesmo tempo, e não perdem ou ganham rubídio ou estrôncio. A idade comum de tais suítes de rochas pode ser determinada a partir da inclinação da sua isócrona.

Enquanto é plausível que rochas cristalizadas a partir de um magma possam satisfazer as condições para a datação listada no parágrafo 9.2, parece improvável que rochas sedimentares detríticas satisfaçam também todas estas condições. Entretanto, Compston & Pidgeon (1962) descobriram que amostras de folhelhos paleozóicos geraram linhas retas em diagramas isocrônicos, porém com certo grau de dispersão. Os dados calculados a partir destas isócronas estavam em concordância com as idades conhecidas das rochas, ou apenas ligeiramente maiores que estas.

Aparentemente, o estrôncio de rochas sedimentares pelíticas pode atingir uma certa homogeneidade isotópica em um certo tempo na história das rochas, as quais, tornando-se então fechadas para rubídio e estrôncio, satisfazem as condições para datação pelo método Rb-Sr. Dasch (1969 *in* Faure & Powell, 1972) discutiu os mecanismos que conduzem à homogeneização isotópica do estrôncio em rochas sedimentares depositadas em ambientes geológicos diferentes.

Faure & Powell (1972) mostram um diagrama com uma isócrona para amostras de folhelho de Figtree Series, da África do Sul, relatada por Allsopp, Ulrich e Nicolaysen (1968 *in* Faure & Powell, 1972). A inclinação desta isócrona é consistente e corresponde a uma idade de 2,98±0,02 bilhões de anos.

Estas rochas estão entre as sedimentares fossilíferas mais antigas conhecidas. A qualidade do ajuste das amostras de folhelho à isócrona indica um alto grau de homogeneização isotópica, que pode ter resultado da diagênese ou do metamorfismo, de baixo grau, subseqüente. Tal incerteza com relação à causa da homogeneização isotópica do estrôncio em rochas sedimentares dificulta a interpretação das suas idades isocrônicas.

9.5 Métodos de regressão linear

Os dados experimentais da maioria dos métodos geocronológicos são interpretados mediante a utilização de representações diagramáticas conhecidas como isócronas. Um dos mais métodos conhecidos e utilizados é o isocrônico Rb/Sr, onde as razões são Sr^{87}/Sr^{86} e Rb^{87}/Sr^{86}. Nesta metodologia, usualmente as razões isotópicas (Yi) e as razões entre o radionuclídeo e um isótopo estável (Xi), são lançadas em coordenadas (X, Y).

Na maioria dos casos, os parâmetros desta reta são calculados usando-se o modelo isocrônico proposto por Williamson (1968) ou York (1969). No entanto, existem outros modelos que, para certas particularidades, podem ser mais adequados. Um dos casos é aquele em que os dados foram afetados por erros induzidos por processos geológicos, por exemplo, abrindo o sistema e tornando os erros maiores do que os experimentais de medida.

Em geocronologia, geralmente nanogramas de nuclídeos radiogênicos, como o Sr^{87}, acumulados a partir do decaimento do ^{87}Rb, são medidos após uma cuidadosa separação química, usando-se padrões de razões isotópicas $^{87}Sr/^{86}Sr$ bastante precisas, com um espectrômetro de massa, de fonte sólida. Geralmente é atribuído um erro de 0, 01% para efeitos de ponderação. No caso de relações (Xi) Rb^{87}/Sr^{86}, obtidas pelo método de diluição isotópica em que se utiliza também o espectrômetro de massa, os erros são maiores, entre 0,30 e 1,0%, dependendendo do instrumento, do

método de análise (diluição isotópica ou fluorescência de raios X) e da própria razão Rb/Sr.

Especificamente, no método Rb/Sr, os erros nas razões Rb^{87}/Sr^{86} obtidas por diluição isotópica mostram-se proporcionais ao valor absoluto desta razão Rb^{87}/Sr^{86}. Quando a razão Rb/Sr apresenta uma variação muita ampla, os erros ou as precisões admitidas podem, assim, ser falsas, sem levar em conta erros grosseiros ou acidentais, desde a coleta até a análise isotópica, incluindo a manipulação das amostras.

Como principais tratamentos estatísticos abordados na literatura geocronológica, Kawashita *et al.* (1990) relaciona os seguintes métodos:

1. Regressões simples, Y em X ou X em Y, ou média das duas técnicas (Shields, 1963);
2. Modelo York 1 e Williamson (York, 1966; Williamson, 1968);
3. Modelo 1, 2, 3 e 4 de McIntyre *et al.* (1966);
4. Modelo York 2 (York, 1969);
5. Modelo Wendt 1 (*In* Brooks et al., 1968) e Wendt 2 (*In* Brooks et al., 1972);
6. Modelo de Cameron e outros (Cameron et al., 1981);
7. Modelo de Vugrinovich (Vugrinovich, 1981);
8. Modelo de Monte Carlo (Amaral, 1990).

A regressão simples é a mais utilizada para se estimar os parâmetros da melhor reta que se ajusta aos dados experimentais. Na regressão de Y em X, as abscissas são assumidas como sem erros, enquanto que na regressão de X em Y, as ordenadas são assumidas como sem erros. Os parâmetros da melhor reta são obtidos a partir de equações derivadas, assumindo, conforme um caso ou outro, que a somatória do quadrados do desvio dos pontos experimentais, em relação à melhor reta, é mínima. E daí são conhecidos como método dos mínimos quadrados.

Os modelos e os tratamentos mais adequados para isócronas foram sendo propostos com o decorrer do tempo. O princípio dos mínimos quadrados foi adaptado para isócronas Rb/Sr por York, 1961; Williamson, 1968 e McIntyre *et al.*,1966 (*In* Kawashita *et al.*, 1990). Estes últimos pesquisadores derivaram a equação cúbica dos mínimos quadrados (Least Squares Cubic, ou abreviadamente LSC), propondo não só

novas formas de ponderação como também três outros modelos alternativos, para o caso onde não é verificado o perfeito alinhamento dos pontos (errócronas ao invés de isócronas), ou seja, quando o parâmetro, proposto como: MSWD (Mean Square of Weighted Deviates) = Σ (Wi * (Yi – a – b * Xi)^2/ (N – 2), revelasse um valor maior do que 1,0.

No modelo 2, de McIntyre *et al.* (1966), a dispersão dos pontos em relação à melhor reta é admitida como sendo conseqüência de uma "variação geológica" ou um erro de natureza geológica superior à experimental. O modelo 3, que assume ser a variação em Y independente de X, seria aplicável para sistemas que não se homogeneizaram isotopicamente e/ou são portadores variáveis de nuclídeos radiogênicos herdados. O modelo 4 é aplicável para casos em que os dois últimos modelos não se enquadram.

No modelo de York 2 é introduzido o fator de correlação (r) entre os erros de Y e X, sendo proposta a utilização de uma equação quadrática obtida por redução algébrica da equação cúbica dos mínimos quadrados.

O modelo Wendt 1 é comparável ao de York, se tomarmos o fator de correlação r = –1, o que seria formalmente inválido. Wendt-2 é essencialmente idêntico ao de McIntyre. A única diferença reside na existência de um fator de ponderação misto que não aparece no de McIntyre. É importante mencionar aqui, que no cálculo da errócrona, de algumas esmeraldas estudadas, foi usado o modelo de Wendt-2.

Quando são verificadas isócronas secundárias por trocas isotópicas locais, de estrôncio, por uma ação metamórfica, permanecendo porém a rocha, químicamente fechada, em termos de escala regional, deve-se usar modelos propostos por Cameron *et al.* (1981 *In* Kawashita *et al.*, 1990) Tais autores, tendo como suporte determinações de Rb/Sr através da técnica de fatiamento, propõem três modelos. No modelo 1 (equilíbrio isotópico local), as amostras resultam em isócronas secundárias paralelas e com erros individuais dos pontos, que são assumidos como desprezíveis quando comparados com a dispersão induzida por metamorfismo, sendo assim sugerida uma técnica especial de regressão.

O modelo 2 é sugerido para casos em que o melhor parâmetro das isócronas secundárias e o fator de correlação são conhecidos e a reta, por considerações de ordem geológica, passaria por um ponto fixo de coordenadas Xo = 0,0856 e Yo =

0,7047, que é tomado como valor aproximado para a Terra Global. Nesse conceito, todas as isócronas, atuais para rochas derivadas diretamente de uma fonte de estrôncio não fracionado, tomado aqui como Terra Global, deverão passar por esse ponto. Sendo que este modelo seria razoável para várias rochas antigas e para uma suite de rochas que, coletivamente, representam a sua fonte mantélica em escala regional.

O modelo 3, é praticamente igual ao modelo 1, exceto pela introdução do ponto fixo (Xo, Yo). As somatorias dos quadrados e produtos ponderados são agora calculados como desvios em relação a este ponto fixo (Xo, Yo) e não em relação às médias ponderadas.

Todos os tratamentos estatísticos abordados aqui requerem ou postulam, uma distribuição normal para erros. São todos baseados no princípio dos mínimos quadrados, admitindo que os erros experimentais em torno de um par fixo (X,Y) formam uma distribuição normal bivariada. No entanto, não há um consenso geral entre os pesquisadores que usam estas técnicas, uma delas é gerada pelo tamanho da população ou número de amostras analisadas. Um modelo isocrónico alternativo interesante é o de Montecarlo (Amaral, 1990), em que problemas ligados ao número de amostras e de erros de distribuição normal ou não, dos valores, são superados .

Neste modelo o número de pontos é gerado ou aumentado dentro dos intervalos de incerteza. Por exemplo, a cada ponto experimental (Xi, Yi), com suas respectivas estimativas de erros, atribuir-se-ia um certo número adicional de pontos, limitados ao retângulo de erros. Os parâmetros, bem como os erros, neste caso seriam determinados a partir de regressão simples, para um conjunto de pontos, seleccionados aleatoriamente em cada retângulo de incerteza. Este modelo isocrónico considera também uma estimativa da distribuição livre de valores resultantes, de populações com distribuições assimétricas para os parâmetros e, limites de confiança não-simétricos com relação à mediana. Com este artificialismo, até isócronas de três pontos, podem encontrar suporte na clásica teoria do intervalo de confiança.

9.5.1 Isócronas e errócronas

Uma "isócrona" pode ser inferida quando o número de pontos é pequeno e os erros analíticos são relativamente altos. Com o aumento do número de dados e a precisão maior na medida dos mesmos, torna-se difícil fazer uma avaliação, sem recorrer a um índice estatístico apropriado.

O primeiro índice proposto é conhecido abreviadamente por MSWD, conforme abordado anteriormente. No modelo de Wendt-2 é utlizada a expressão $\{\Sigma X^2 / (N-2)\}^{1/2}$ que é o desvio médio dos pontos experimentais relativo à melhor reta. Estes índices serão, no máximo, igual a 1 se a dispersão dos pontos em relação à melhor reta é atribuível somente aos erros experimentais. Teoricamente, para um número muito grande de pontos, e se os erros assinalados forem baseados em um número também muito grande de análises em duplicatas ou repetidas, o valor esperado é 1.

Conforme visto, o índice MSWD é indicador do grau de espalhamento dos pontos experimentais em relação à melhor reta. Em principio, um valor maior do que 1, calculado para um número muito grande de pontos, é indicativo de que há uma dispersão dos mesmos em relação à melhor reta e que os erros experimentais não seriam a única explicação para o não alinhamento dos pontos. Mas como na prática o número de amostras participantes é bastante limitado, este limite de 1 pode ser ampliado conforme o número de amostras participantes da isócrona e número de análises em duplicata ou repetição; neste caso nem sempre podemos considerar a reta calculada como uma errócrona.

No caso das errócronas, em que os erros das medidas fogem dos conceitos estatísticos baseados em distribuição normal, os parâmetros e os erros respectivos, obtidos usando os modelos estatísticos convencionais, podem ser totalmente irreais. Em geral deve prevalecer um bom senso crítico na interpretação da errócrona, considerando além do mais, dados geológicos disponíveis, mais do que a preocupação de se saber o melhor formalismo estatístico.

9.6 Análises semi-quantitativas por fluorescência de raios X das esmeraldas colombianas

Esta técnica foi usada com o objetivo de determinar as concentrações, em níveis semi-quantitativos, de Rb e de Sr, bem como as razões Rb/Sr, nas esmeraldas

colombianas. Igualmente foram selecionadas amostras com a maior dispersão nas relações Rb/Sr, para posterior construção das isócronas. Estes dados foram obtidos a partir de 15 cristais de esmeralda e, adicionalmente, um de euclásio associado à esmeralda de Gachalá.

Número de Separação	Número de Campo	Amostra	Sr (ppm)	Rb (ppm)	Rb/Sr
30870	2	Coscuez-1	1,05	0,0	0,0
32012	2	Coscuez-2	0,0	0,0	0,0
32020	2	Coscuez-3	20,81	1,53	0,21
32024	2	Coscuez-4	0,0	1,13	0,0
30871	2	Chivor-1	1,87	8,81	13,61
32014	2	Yacopí-1	0,0	0,73	0,00
32022	2	Yacopí-2	23,41	0,29	0,040
32023	2	Yacopí-3	18,03	0,30	0,05
32011	2	Muzo-1	0,0	2,61	0,0
32016	2	Muzo-2	1,6	2,53	4,58
32019	2	Muzo-3	7,61	5,05	1,92
32021	2	Muzo-4	18,07	2,14	0,34
32017	2	Somondoco-1	2,79	0,0	0,0
32018	2	Somondoco-2	0,42	0,70	4,86

Tabela 22 - Análises de Rb e Sr, bem como da relação Rb/Sr, de algumas amostras de esmeralda colombianas. Dados semi-quantitativos obtidos por fluorescência de raios X.

Foram selecionados quatro cristais de esmeralda das minas de Muzo, Coscuez e Yacopí, bem como dois de Somondoco e um de Chivor, respectivamente. Os resultados das concentrações do Rb e do Sr, bem como as relações Rb/Sr, são apresentados na tabela 22. Nota-se em geral baixos teores de estrôncio e de rubídio, e mesmo a ausência de um ou de outro elemento nas esmeraldas analizadas.

9.7 Relações isotópicas das esmeraldas colombianas

Os pormenores da técnica de determinação quantitativa dos elementos Rb e Sr por diluição isotópica utilizando "Spike" combinado $^{87}Rb/^{84}Sr$, são amplamente discutidos por Sales (1997). Todas as análises de estrôncio foram normalizadas admitindo-se Sr^{86}/Sr^{88} = 0,1194. Na experiência com lixiviação foi usado aproximadamente 0,5 grama de amostra pulverizada, e dissolvida com HCl (0,1N), durante 15 minutos. Tanto o Rb como o Sr foram determinados pela técnica de diluição isotópica, adicionando-se cerca de 50 μl de "Spike" combinado $^{87}Rb/^{84}Sr$, na proporção aproximada de 2ppm/0,43ppm dos isótopos respectivos.

Foram selecionadas algumas amostras para lixiviação com HCl: com o objetivo de estender os pontos no diagrama isocrônico. Tanto nos lixiviados, como nos resíduos e análises em amostra total, o Rb e o Sr foram determinados pela técnica de diluição isotópica.

A experiência com lixiviação teve como objetivo estender a variação na razão Rb/Sr, eliminando carbonatos cuja composição isotópica poderia ser distinta da razão inicial de Sr, incorporado durante a mineralização, bem como testar a validade do procedimento.

Os resultados analíticos de todas as amostras, incluíndo aquelas submetidas a estudos de lixiviação são apresentados na tabela 23. As amostras Somondoco 1 e 2; Coscuez 2, 3 e 4; não foram analisadas por diluição isotópica, devido à baixa concentração e/ou ausência de Rb e de Sr, nestes materiais.

Os resultados apresentados na tabela 23, quando comparados com os valores da tabela 19, indicam que os dados de Rb e de Sr, agora determinados por diluição isotópica de esmeraldas colombianas, realmente são muito baixos (entre 0,1 e 18 ppm), comparados com aqueles da esmeralda de áreas geológicas com idade precambriana, com dezenas até centenas de ppm. Do outro lado, percebe-se que existe uma boa dispersão dos valores de $^{87}Rb/^{86}Sr$, variando entre 0,3 e 23,6 e, de $^{87}Sr/^{86}Sr$ entre 0,708 e 0,764.

Amostra	Material Analisado	Rb-DI (ppm)	Sr-DI (ppm)	$^{87}Rb/^{86}Sr$ (calculado)	Erro	$^{87}Sr/^{86}Sr$ (calculado)	Erro
Coscuez-1	Lixiviado	0,10	0,93	0,32210	0,0010	0,71379	0,00009
Chivor-1	Total	7,91	2,13	10,7700	0,1000	0,75176	0,00030
Chivor-1	Lixiviado	1,82	1,09	4,8600	0,0300	0,75207	0,00010
Chivor-1	Residuo	6,28	1,17	15,5900	0,1500	0,76179	0,00035
Muzo-2	Total	2,14	5,28	1,17600	0,0090	0,71557	0,00065
Muzo-3	Lixiviado	0,33	4,76	0,19810	0,0008	0,70843	0,00009
Muzo-3	Resíduo	2,94	0,37	23,6500	0,9400	0,737460	0,00088
Muzo-4	Total	2,15	18,81	0,3310	0,0020	0,71232	0,00017
Yacopí-1	Total	2,07	0,70	8,5040	0,0700	0,721730	0,00052
Yacopí-2	Resíduo	1,03	9,02	0,3300	0,0050	0,710370	0,00021

Tabela 23 - Resultados analíticos de análises parciais (lixiviados e resíduos) e totais de algumas amostras de esmeraldas colombianas. Análises determinadas pela técnica de diluição isotópica (DI).

Os valores absolutos de Rb e de Sr são comparáveis com os determinados por Vidal *et al.* (1992), bem como as razões isotópicas. Ao contrario da investigação destes autores, neste trabalho foram determinados valores da relação Rb/Sr baixos, da ordem de 0,3, cujos valores de $^{87}Sr/^{86}Sr$ são bem próximos de possíveis razões iniciais. Assim, não é necessário o uso de razões isotópicas de outros minerais, como por exemplo calcita, para balizar as razões iniciais em representações gráficas de isócronas.

Quatro amostras da tabela 23 mostram valores de Rb/Sr próximos (Muzo-3, Muzo-4, Coscuez-1 e Yacopí-2), em torno de 0,2 até 0,33, com valores de $^{87}Sr/^{86}Sr$ variando de 0,708 até 0,713. Este fato mostra a possibilidade de uma certa dispersão nos valores iniciais de $^{87}Sr/^{86}Sr$, como será discutido mais adiante.

9.8 Interpretação dos resultados e conclusões

Como foi mostrado anteriormente, há compatibilidade entre os valores isotópicos, tanto os de Sr^{87}/Sr^{86} quanto os de Rb^{87}/Sr^{86}, da presente investigação com os valores determinados por Vidal *et al.* (1992). Este fato permite combinar os dois

grupos de dados para formar um conjunto mais representativo, já que a maioria das amostras analisadas neste trabalho são do mesmo Cinturão Esmeraldífero (Ocidental) investigado por Vidal *et al.*, (1992) e, além do mais, são de ocorrências próximas. Assim, a possibilidade de todas as amostras serem contemporâneas é muito grande.

Igualmente, percebe-se que no grupo dos nossos dados não há muitas amostras com valores elevados da razão Rb^{87}/Sr^{86}, o que torna uma interpretação correta de idades calculadas um pouco difícil.

Como foi dito, existe uma certa dispersão dos valores de Sr^{87}/Sr^{86} para valores similares de Rb^{87}/Sr^{86} dentro das determinações realizadas no Centro de Pesquisas Geocronológicas da USP. Este fato poderia dificultar as conclusões, como será mostrado mais adiante.

A combinação dos dois grupos vai aumentar, num certo grau, esta dispersão, devido à questão analítica, já que uma parte de determinações foi efetuada nos laboratórios de geocronologia da USP e outra parte em Clermont-Ferrand, França. No entanto, mesmo nas amostras usadas por Vidal *et al.*, (1992), percebe-se nas razões isotópicas a mesma dispersão como nas amostras analisadas neste trabalho o que, em principio, validaria o nosso procedimento.

Como contrapartida, obtem-se pela combinação dos dois grupos de análises uma ponderação melhor, cobrindo um amplo intervalo de valores Rb^{87}/Sr^{86} e de Sr^{87}/Sr^{86}.

O conjunto de valores isotópicos deste trabalho e os dados de Vidal *et al.*, (1992), é mostrado na figura 42, num grafico Sr^{87}/Sr^{86} versus Rb^{87}/Sr^{86}. A dispersão dos dados mencionados indicava desde o inicio que os valores não representariam uma isócrona verdadeira, mas sim uma "errócrona". Assim, foi calculado pelo método de Monte Carlo (Amaral, 1990), a idade da errócrona, tanto para o conjunto de dados de amostras do Cinturão Ocidental (Figura 42B), como para os dados disponíveis de amostras do Cinturão Oriental (Figura 42A).

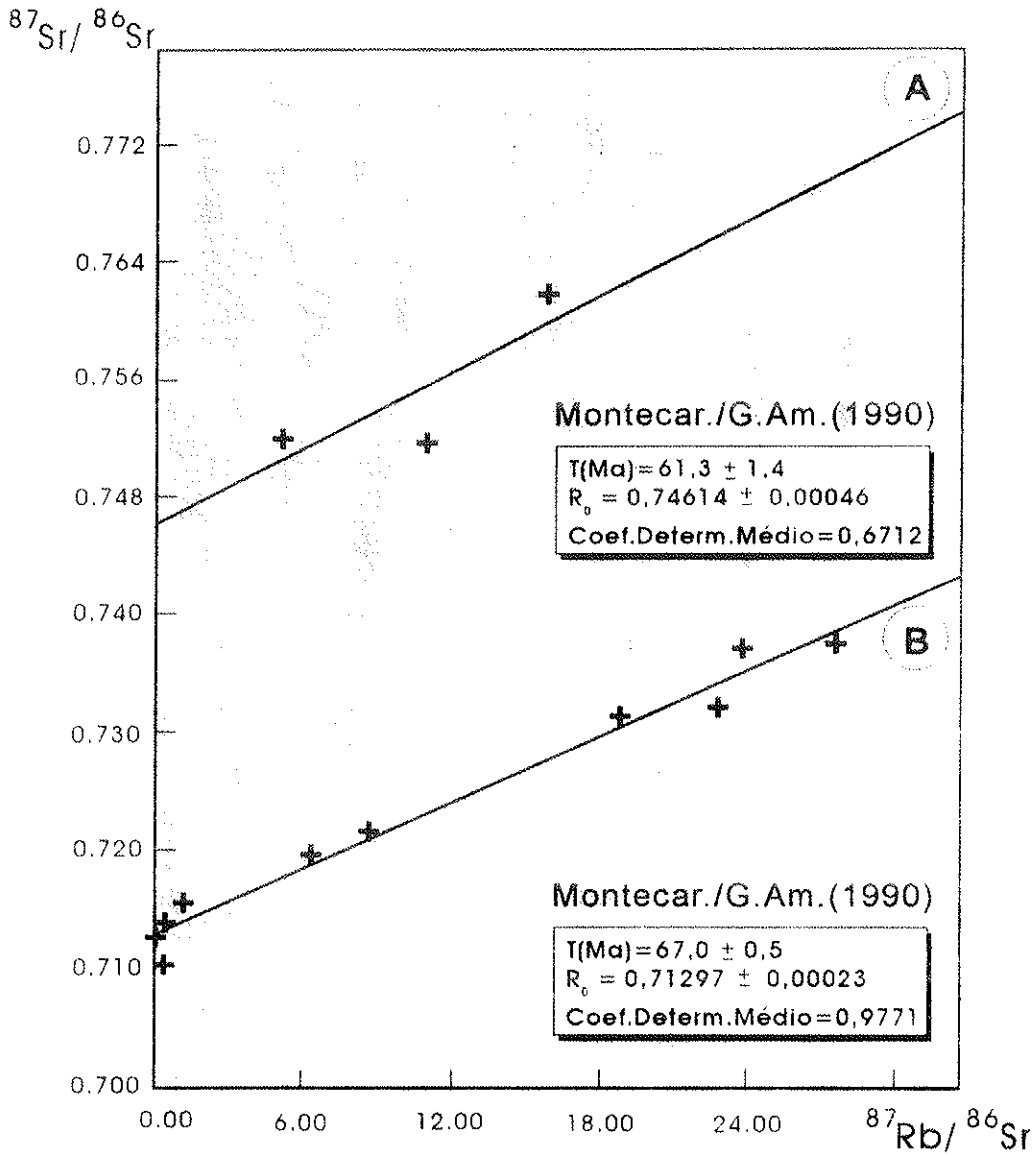


Figura 42 - Errócronas da relação $^{87}Sr/^{86}Sr$ versus Rb^{87}/Sr^{86} de algumas esmeraldas da Colômbia. A) Cinturão Oriental, amostras Chivor-1 (lixiviado, total e resíduo), com uma idade aparente de 61,3 ± 1,4Ma. B) Cinturão Ocidental, amostras Muzo-2, Muzo-3 (resíduo), Yacopí-1, Coscuez-1 (lixiviado), Yacopí-2 (resíduo) e os dados de Vidal *et al.* (1992), do material de Peñas Blancas, apresentando uma idade aparente de 67 ± 1,0Ma (2σ).

No caso das amostras do Cinturão Ocidental, incluindo os depósitos de Muzo, Coscuez, Yacopí e Peñas Blancas, foi calculada uma idade aparente de 67Ma, enquanto que as amostras do Cinturão Oriental, acusam um valor de 61Ma. Este valor,

se bem que provisório, sugere-nos que seria concordante dentro do erro experimental com o do Cinturão Ocidental. É bem possível que um reestudo com mais dados, poderia mostrar a mesma idade para todas as ocorrências.

Conforme Ordóñez (1993), o fluido mineralizante teria sido o mesmo para todas as ocorrências esmeraldiferas colombianas, com algumas diferenças no quimismo relacionadas com a interação fluido-rocha, fato que talvez permita explicar as diferenças notadas entre as razões isotópicas iniciais, para as esmeraldas dos dois cinturões. Em geral, a razão inicial do material do Cinturão Ocidental (≅0.713), mostra-se relativamente baixa e poderia indicar alguma interação com o Sr marinho, enquanto a mesma razão no outro cinturão (0,746), é alta, denotando claramente uma influencia de materiais isotópicamente maduros, provavelmente com influencia continental, fato discutido mais adiante.

Outro argumento que permite reconfirmar o fato anterior está relacionado com a relação $^{87}Sr/^{86}Sr$ em sedimentos oceânicos. A figura 43, modificada de McCulloch (1989), mostra a composição isotópica Nd e Sr em sedimentos oceânicos de diferentes ambientes.

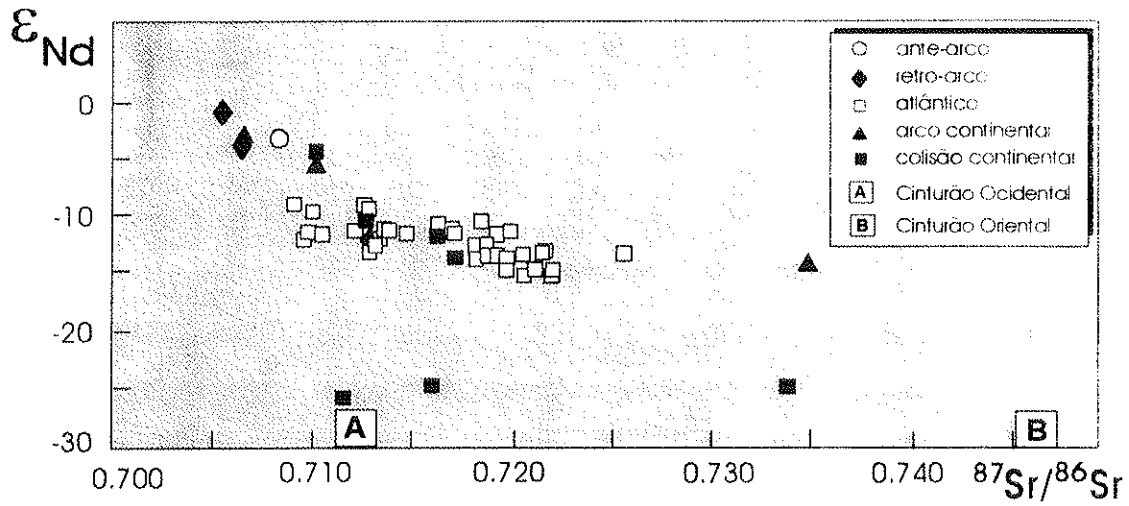


Figura 43 - Composição isotópica de Nd e razões iniciais de Sr em sedimentos oceânicos de diferentes ambientes e dos dois Cinturões Esmeraldíferos colombianos A e B. Ao lançar neste gráfico os valores da relação $(^{87}Sr/^{86}Sr)_i$ das esmeraldas colombianas estudadas, denota-se que encontram-se dentro do campo dos sedimentos associados com águas oceânicas. Modificada de McCulloch, 1989.

Ao se comparar as razões iniciais $^{87}Sr/^{86}Sr$ das esmeraldas da Colômbia com os de sedimentos oceânicos, encontramos que o material estudado encontra-se dentro da mesma faixa (0.701-0.748), denotando que as esmeraldas cristalizaram, provavelmente, a partir de fluidos, possivelmente associados com ambientes de águas oceânicas.

Os dados geocronológicos apresentados são coerentes com a situação geológica das áreas esmeraldíferas, como foi mostrado na figura 14. Esta figura mostra que a Cordilheira Oriental era uma bacia de sedimentação, submersa durante o Cretáceo, e por subsidência térmica os fluidos presos dentro dos sedimentos atingiram temperaturas entre 300 e 350°C.

Nas áreas que hoje ocupam o Cinturão Ocidental, os fluidos ficaram presos dentro de sedimentos oceânicos, fato coeherente com a razão inicial $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0,713) da esmeralda destas localidades, a qual encontra-se dentro da faixa de sedimentos associados com águas oceânicas; o fato anterior é reconfirmado pela existência em abundância de folhelhos e lamitos calcários, como rocha encaixante.

No Cinturão Oriental, possivelmente, houve interação entre fluidos provenientes de águas oceânicas e rochas sedimentares pré-existentes, estas últimas originadas a partir de materiais de idade Arqueana do escudo da Guiana ou de idade Precambriana ou Paleozóica dos paleoaltos pre-existentes (Floresta, Quetame e/ou Santander), as quais foram retrabalhadas até constituir arenitos e materiais pelíticos, fato demonstrado geológicamente tanto na estratigrafia (Figura 9), e pela tectônica (Figura 14), quanto pela distribuição de fácies (Figura 44) e pela razão inicial $^{87}Sr/^{86}Sr$ do material de Chivor (0,746), maior que a do outro cinturão.

É notável que os nossos dados isocrónicos provisórios de Rb^{87}/Sr^{86}, para as esmeraldas do Cinturão Oriental (Chivor), aproximam-se dos valores de idades $^{40}Ar/^{39}Ar$ determinados em micas (de 62 a 68 Ma) e apresentados por Cheilletz *et al.* (1994 e 1997) como idades das esmeralda deste cinturão. No entanto, determinações de idades pelo método de $^{40}Ar/^{39}Ar$ para micas das minas de esmeralda do Cinturão Ocidental acusaram idades de somente 31 até 38Ma, contrastando muito com as idades indicadas pelo conjunto de dados apresentados na figura 42, as quais indicam 67Ma para as esmeraldas investigadas do Cinturão Ocidental.

Como evidência clara e incontestável de que as idades de 32-38 Ma, determinadas por Cheilletz *et al.* (1991), não correspondem à evolução isotópica do sistema Rb/Sr, imprimida nas esmeraldas, foram calculados os valores isotópicos de

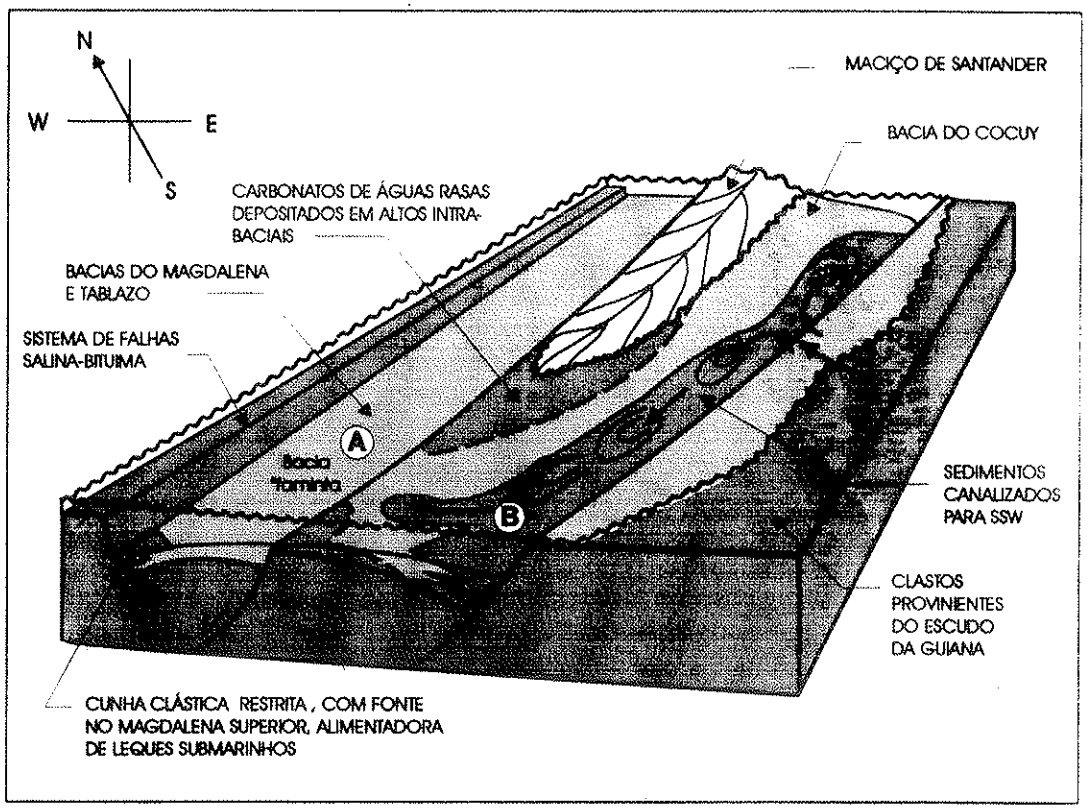


Figura 44 - Blocodiagrama que ilustra a separação das bacias do Cocuy e do Tablazo-Magdalena, durante o Cretáceo Inferior, e a influência do paleo-maciço de Santander e do Escudo da Guiana na distribuição das facies da bacia. Extraída de Cooper *et al.*, 1995.

$^{87}Sr/^{86}Sr$ de diversas razões Rb^{87}/Sr^{86} para uma idade assumida de 33 Ma (isócronas de referência). Considerando-se a dispersão dos valores $^{87}Sr/^{86}Sr$ iniciais, fato discutido anteriormente, definiu-se uma faixa de razões $(^{87}Sr/^{86}Sr)_i$, a partir do valor máximo (0,7138) e mínimo (0,7104) da razão inicial, como é mostrado na figura 45. Nesta figura, são representados também os valores isotópicos de $^{87}Sr/^{86}Sr$ e de Rb^{87}/Sr^{86} das esmeraldas da tabela 23, bem como os dados de Vidal *et al.* (1992).

A figura 45 mostra o comportamento bem distinto da evolução teórica do sistema Rb/Sr para 33Ma, comparado com os valores medidos nas esmeraldas, sendo evidência clara que a idade destas é certamente bem maior que os 32-38Ma,

estipulados por Cheilletz *et al.* (1991), e melhor definida com a idade calculada de 67 Ma. usando os dados aquí apresentados.

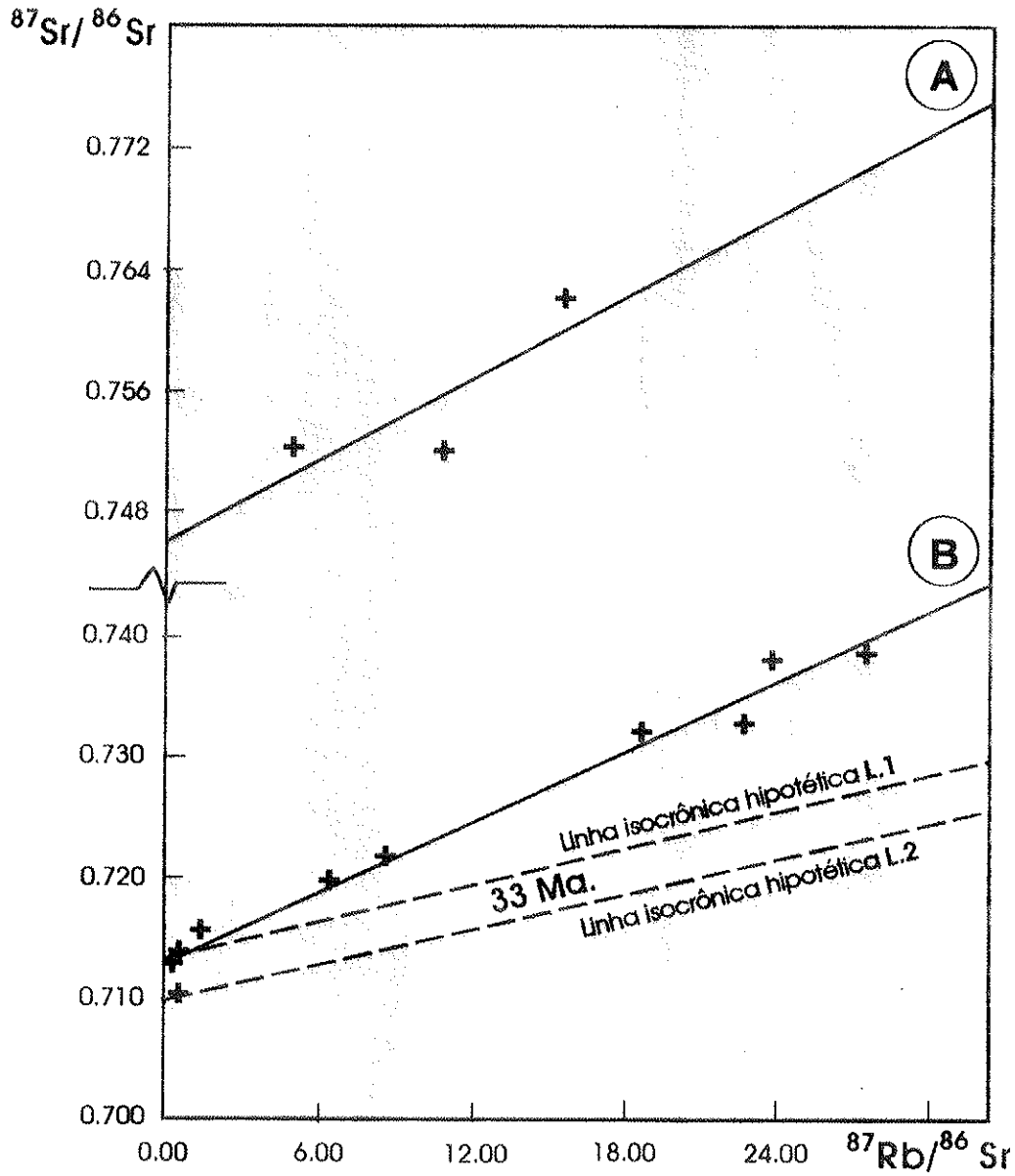


Figura 45 - Valores da relação Rb^{87}/Sr^{86} versus $^{87}Sr/^{86}Sr$, das esmeraldas de Peñas Blancas (Tabela 19), Muzo, Chivor e Yacopí (Tabela 23); bem como duas retas hipotéticas de referência, L1 e L2, para uma idade de mineralização de 33Ma, proposta por Cheilletz *et al.* (1991).

A idade contrastante de 32-38Ma, apresentada por Cheilletz *et al.* (1991 e 1994) como idade para as esmeraldas do Cinturão Ocidental, pode estar relacionada com problemas discutidos a seguir:

1) Tais pesquisadores coletaram agregados micáceos, associados com a esmeralda, compostos por muscovita, como fase dominante, ± caulinita ± paragonita ± quartzo ± albita ± clorita, calcita e pirita, das minas de Coscuez e de Muzo-Quípama. Dataram pelo método $^{40}Ar/^{39}Ar$ illitas e hidromicas (pobres em K^+, mais ricas em $(OH_3)^+$, que substitui o K^+). O material analisado apresentava granulometria fina, entre 3 e 5 μ de espessura e entre 50 e 80 μ de largura.

A datação pelo método $^{40}Ar/^{39}Ar$ de minerais pequenos e de granulometria fina, como por exemplo, de glauconitas e de micas potássicas, apresenta problemas, relacionados com mudanças no teor de potássio e, em menor grau, com a estabilidade do material no momento da irradiação neutrônica, bem como pelo efeito do retroespalhamento ou da captação de argônio em minerais adjacentes, tais como caulinita e paragonita (Gunter, 1986 e Dickin, 1995). Sendo assim, as idades determinadas por este método, em micas-K, podem apresentar valores menores que os verdadeiros.

2) Em localidades onde os materiais foram submetidos a fenômenos metamórficos de baixo grau e/ou deformações tectônicas, as micas muitas vezes apresentam uma perda de ^{40}Ar radiogênico, onde idades $^{40}Ar/^{39}Ar$ ou K-Ar podem ser menores que as verdadeiras (Gunter, 1986). Este seria o caso das regiões esmeraldíferas do Cinturão Ocidental, onde os folhelhos negros apresentam um leve metamorfismo (Beus & Mineev, 1972) e foram submetidos a esforços deformacionais durante a Orogenia Andina no Plioceno (Fabre, 1983; Moreno, 1985; Zafra, 1996).

3) A illita é sensível à circulação de fluidos posteriores a sua cristalização, como por exemplo, águas meteóricas. Tais fluidos podem transformar uma illita-K em hidroillita, pela substituição do K^+ pelo $(OH_3)^+$, com consequente perda de K^+ e também de argônio radiogênico. Assim, a hidroillita pode indicar uma idade menor do que aquela da sua formação, caso a perda de argônio radiogênico tenha prevalecido à do potássio (Kotzer & Kyzer, 1991).

É possível que o problema da idade constrastante ≅ 35 versus ≅ 67 Ma resida neste fato.

Determinações de idade pelo método de $^{40}Ar/^{39}Ar$ de micas ricas em potássio (8,1 até 9,8% de K_2O), e muscovitas bem cristalizadas de ocorrências esmeraldíferas do Cinturão Ocidental, permitiram, como foi mencionado anteriormente, a Cheilletz *et*

al. (1997) indicar, com certo espalhamento, uma idade média de 65Ma, enquanto hidromicas, com teores de K_2O de somente 6,7%, de ocurrências esmeraldíferas do Cinturão Ocidental, indicaram somente idades mais baixas de 32-38Ma (Cheilletz *et al.*, 1991).

4) As temperaturas de aprisionamento das inclusões fluidas da esmeraldas dos dois cinturões são levemente diferentes (320°C na região de Muzo e 350°C na região de Chivor), este fato poderia estar indicando que o sistema K-Ar, por exemplo, na formação das micas ficou melhor fechado no Cinturão Oriental que no Ocidental. Pelo fato que quanto menor é a temperatura pior é a cristalização e como consequencia menor é a retenção de íon, tais como K e Ar.

Em nossa pesquisa encontramos, como mostrado anteriormente nos diagramas isocrônicos, uma dispersão de razões isotópicas nas amostras, a qual pode estar relacionada à natureza dos materiais analisados - caracterizados pelos baixos teores de Rb e de Sr - e à associação com carbonato, argilo-minerais e sedimentos marinhos recentes, as quais poderiam ter reagido durante ou após a mineralização com o fluido mineralizante. Clauer (1979), nos seus trabalhos de Rb/Sr em rochas sedimentares, indica que os argilo-minerais podem ter diferentes origens (neoformação, transformação, recristalização, entre outros), e que, dependendo desta, a composição isotópica do Sr pode mudar. Nas áreas estudadas, a esmeralda se encontra associada com argilo-minerais de diferentes origens (detrítica, recristalização e neoformação).

A composição isotópica do Sr em carbonatos também pode ser alterada durante fenômenos diagenêticos que atuaram no material. Por exemplo, a concentração e composição isotópica de Sr pode se tornar diferente em rochas levemente metamorfoseadas, rochas diagenéticas, materiais alterados por recristalização, entre outros (Clauer, 1979). Igualmente, em bacias sedimentares as águas de origem marinha reagem com minerais, podendo assim alterar a composição isotópica inicial do Sr. Nas minas estudadas, especialmente na região de Chivor, os materiais sofreram um leve metamorfismo, um pouco maior que na região de Muzo. É importante mencionar que, embora a concentração de calcita nas esmeraldas estudadas (presente na forma de minerais de saturação) seja baixa, este material pode modificar a composição isotópica do Sr inicial (Kawashita, comunicação verbal).

Os fenômenos comentados anteriormente, sem levar em conta as dificuldades analíticas, poderiam explicar a dispersão não-linear dos pontos nos diagramas isotópicos Rb/Sr das esmeraldas colombianas, a qual poderia estar relacionada com a não-homogeneização isotópica, durante a gênese das gemas, a partir de fluidos que interagiram com sedimentos cretácicos, detríticos, não-metamorfoseados ou levemente metamorfoseados, originados a partir de rochas provenientes do Escudo da Guiana, e de neominerais, tipo rectorita, pirofilita, clorita, illita (Brattli, 1996), bem como com carbonatos, gerados em épocas geológicas posteriores. Ainda assim, uma idade de 67 Ma para estas esmeraldas é bastante coerente com a situação geológica local.

10. DISCUSSÃO SOBRE A ORIGEM DE SOLUÇÕES BERILÍFERAS

O elemento químico berílio (Be) se diferencia dos outros elementos do Grupo II pelo seu pequeno número atômico (4) e raio iônico (0,27Å quando o número de coordinação é 4; 0,16Å quando o número de coordinação é 3 e; 0,45Å quando o número de coordinação é 6). Este último fato e a carência de orbitais *d* favorecem sua coordenação tetraédrica (semelhante a do Si^{4+} e Al^{3+}). Além disto, seu tamanho iônico impede que seja facilmente substituído por outros íons (Beus, 1956; Correns *et al.*, 1969).

A origem do Be e a formação da esmeralda na Colômbia não tem sido esclarecida, até hoje, de uma maneira satisfatoria. Nestas áreas não são encontradas as fontes clássicas, tais como pegmatitos graníticos ou alcalinos, entre outros. Dado este fato, é necessário avaliar a fonte do Be dentro do ambiente geológico destas localidades. Antes serão mencionadas as outras fontes deste elemento, amplamente discutidas na literatura, com o objetivo mostrar algumas associações mineralógicas características para cada tipo de ocorrência.

Os depósitos de Be são classificados segundo a sua associação mineralógica e geoquímica, formada em condições geológicas especiais (Zabolotnaya, 1977). Tal classificação baseia-se nas associações bertrandita, fluorita-bertrandita-fenacita, fluorita-mica-berilo, molibdenita-wolframita-berilo, metassomatitos alcalinos, skarnitos e pegmatitos berilíferos. É importante mencionar que estas associações mineralógicas típicas, bem como as rochas mencionadas, não são encontradas nas áreas onde se encontram as mineralizações esmeraldíferas da Colômbia (MEC).

Beus (1966) descreve a ocorrência do berilo e de suas variedades coradas, restritas a poucos ambientes geológicos. Estas incluem pegmatitos e veios pneumatolíticos hidrotermais. Os ambientes carbonatíticos, segundo Beus, raramente possuem berilo, não sendo considerados, normalmente, como rochas mineralizadas em berilo.

10.1 Berílio no processo pegmatítico

A natureza dos depósitos berilíferos dentro dos pegmatitos tem sido discutida por Jahns (1956), Beus (1966), Mulligan (1968), Zabolotnaya (1977), Sinkankas (1981), Schwarz (1987), entre outros. Os pegmatitos são reconhecidos como fonte do Be das gemas que contêm este elemento (goshenita, água-marinha, heliodoro, crisoberilo, fenacita e morganita).

Em seguida serão discutidas somente as características mais importantes deste tipo de depósito, para logo comparar-o com as MEC, já que foi Scheibe (1916) quem mencionou pela primeira vez a possível relação entre as minas de esmeralda da Colômbia e corpos pegmatíticos.

Pegmatito é uma rocha de granulação grossa, constituída essencialmente por feldspato potássico, quartzo e micas, exibindo, porém, grande variedade de minerais acessórios, alguns dos quais conferindo-lhes via de regra valor econômico. Além da granulação grossa, característica textural geralizada, os pegmatitos podem apresentar estrutura zonada ou não.

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

Tem-se como, regra geral, que nos estagios inicias de 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 inicio sob condições de forte supersaturação em sílica e acumulação 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 pegmatítico, precipitando-se, no processo de substituição, sob a forma de variedades ricas em álcalis. Deve-se ressaltar, também, a possibilidade de interção entre a fusão pegmatítica e as rochas encaixantes, resultando a formação de origem metassomática.

Nas fases finais do processo de cristalização, o magma granítico usualmente se enriquece em Be. Em certo momento, geralmente no final da cristalização predominante de microclínio pertítico, a cristalização do berilo começa sob fortes condições de saturação com sílica e voláteis, principalmente H_2O, e continua através de estágios tardios pneumatolíticos e hidrotermais, produtores de lepidolita e de turmalina. Durante este estado de formação de pegmatitos, a migração do Be pode ser controlada por dois fatores geoquímicos:

1) Contínuo incremento na concentração de voláteis, H_2O, F, Cl e CO_2, ocorrendo em sistemas virtualmente fechados.

2) Alta concentração de elementos alcalinos, principalmente sódio. É possível que sob tais condições sejam formados complexos solúveis de berílio, tais como cloretos, fluoretos e carbonatoberilatos de álcalis, os quais migram na forma de vapores ou soluções aquosas, do centro para partes superiores dos pegmatitos ainda não cristalizados (Beus, 1966).

O processo de formação do berilo nos pegmatitos consiste na dissociação de compostos solúveis de Be, e na fixação dele, na fase sólida, na forma de silicatos de Be e Al, com baixo grau de solubilidade. Este processo depende do tipo de compostos envolvidos, que devem ser acompanhados por uma separação e remoção contínua de sais alcalinos solúveis e de ácido carbônico. Uma pequena parte deste fluido pode ser capturado pelo cristal em crescimento, formando assim inclusões que testemunham o papel fundamental de haletos e compostos carbonatados, na migração do Be e na formação do berilo.

Quimicamente os pegmatitos são enriquecidos com metais alcalinos monovalentes, Na, Li, K, elementos terras raras, Si, Al, Be, Zn, Sn, U, Th, Mo, água e elementos voláteis. A composição final do fluido pegmatítico deve ser superada em sílica para formar o quartzo, assim como em Na-Li-K, como é indicado pela presença

de albita-mica-berilo (Beus, 1966). Na tabela 24, extraída de Zabolotnaya (1977), mostra-se a composição química de alguns pegmatitos graníticos.

Óxidos	Pegmatito tipo muscovita-albita	Pegmatito tipo microclínio-plagioclásio	Pegmatito tipo microclínio-albita-muscovita	Pegmatito tipo microclínio -albita	Pegmatito tipo microclínio -petalita-albita	Pegmatito tipo espoduménio -tantalita-polucita	Pegmatito tipo plagioclásio-microclínio
SiO_2	74,25	73,12	74,5	72,82	72,82	70,62	71,70
TiO_2	0,10	nd	0,05	0,02	0,03	0,04	0,02
Al_2O_3	14,93	15,10	13,72	14	15,38	17,69	17,19
Fe_2O_3	0,56	0,93	0,50	0,14	0,45	0,60	0,51
FeO	0,40	0,29	1,39	1	1,15	0,20	nd
MnO	nd	nd	0,02	0,06	0,07	0,03	0,04
MgO	0,67	0,58	0.17	0,30	0,31	0,28	0,84
CaO	1,81	1,19	0,46	0,40	0,70	0,65	0,46
Na_2O	3,21	3,43	3,77	2,30	3,51	4,84	3,53
K_2O	2,58	5,82	4,52	7,40	2,63	1,95	1,01
Li_2O	0,0035	0,0017	0,0017	0,10	0,47	1,05	1,01
P_2O_5	nd	nd	0,07	0,28	0,29	0,90	0,13
F	nd	nd	0,04	0,13	0,05	0,65	0,25
H_2O^+	1,48	0,53	0,46	0,58	1,28	0,75	0,20
Total	100,18	100,42	99,65	99,48	99,12	99,97	99,85

Tabela 24 - Composição química dos pegmatitos graníticos, porcentagem em peso. nd = não determinado. Extraída de Zabolotnaya, 1977.

Os minerais pegmatíticos incluem quartzo, albita, feldspato potássico e muscovita, além de minerais acessórios como berilo, lepidolita, espodumênio, turmalina, cassiterita, granada, topázio e apatita. Sendo que o berilo é contemporâneo com o quartzo, a albita e a muscovita. As texturas petrográficas dos pegmatitos são variáveis. No entanto, ocorrem cristais maiores, bem desenvolvidos, de feldspato, muscovita e berilo, comumente encaixados em veios de quartzo maciço de gerações recentes.

Como será discutido mais adiante a não existência de corpos pegmatíticos, bem como de minerais, texturas e composição química de materiais associados com estes corpos, nega uma origem pegmatítica para as esmeraldas colombianas.

10.2 Berílio no processo pneumatolítico-hidrotermal

As características dos depósitos berilíferos pneumatolíticos-hidrotermais (PNH) têm sido discutidas amplamente por Ginzburgl (1959), Nekrasov (1960), Beus (1966), Mulligan (1968), Sinkankas (1981) e Schwarz (1987). Os autores assinalam uma origem a partir de fluidos residuais tardios provenientes de magmas graníticos. Segundo Mulligan (1968) formam-se a temperaturas menores que os pegmatitos e maiores que os veios hidrotermais, não sendo encontrados, geralmente, junto com pegmatitos.

Ginzburg (1959) associa os PNH com sinclinórios presentes em áreas de tectonismo recente. Nekrasov (1960) descreve um depósito encontrado numa ampla zona regional falhada, na união entre um anticlinório marginal de horst e um sinclinório de uma faixa de dobramento cenozóico. Segundo Mulligan (1968) este tipo de depósito é extensão de baixa temperatura dos pegmatitos tipo canadense, que no seu extremo de maior temperatura contêm quartzo pegmatítico e feldspato, depois veios de quartzo sem feldspato e, finalmente veios com minerais sulfetados.

Em geral os PNH são associados com fases iniciais de tectonismo e com um metamorfismo de grau mais baixo que o apresentado em regiões onde ocorrem corpos pegmatíticos. A mineralogia dos PNH é semelhante à dos pegmatitos, com molibdenita, wolframita e cassiterita, como minerais acessórios. Nos estágios finais dos PNH ocorre alteração maciça, podendo cristalizar minerais de berilo (Beus, 1966).

O fluido mineralizante nos PNH concentra maior quantidade de voláteis que nos pegmatitos, entre eles o flúor, por estar associado com a mineralização. Nos PNH, as mudanças no quimismo das soluções que resultam da reação fluido/ rocha da mineralização determinam a direção e a lixiviação dos metais (Mulligan, 1968).

Como será discutido mais adiante a não existência de características geológicas associadas com processos pneumatolíticos hidrotermais, bem como de minerais associados com estes processos, nega esta origem para as esmeraldas colombianas.

10.3 Berílio no processo de formação de rochas carbonatíticas

A natureza das rochas carbonatíticas foi descrita por Heinrich (1966), Sinkankas (1981), Mariano (1989), Wyllie (1996), entre outros. As rochas de origem carbonatítica (OC) são associadas com rochas ígneas alcalinas de plataformas continentais, geralmente pre-cambrianas, além de sienitos e rochas ultramáficas.

Nas OC são encontrados carbonatos (calcita, dolomita, ankerita) e apatita, associados com minerais ígneos de alta temperatura (biotita, piroxênio, magnetita, pirita, fluorita, ortoclásio, quartzo) e barita, sendo comum a presença de carbonatos de terras raras. A tabela 25 mostra a composição química média dos elementos-traço, em ppm, das rochas carbonatíticas, segundo Willye (1996).

Óxidos	Calciobicarbonatito	Magnesiocarbonatito
SiO_2	2,72	3,63
TiO_2	0,15	0,33
Al_2O_3	1,06	0,99
Fe_2O_3	2,25	2,41
FeO	1,01	3,93
MnO	0,52	0,96
MgO	1,80	15,06
CaO	49,12	30,12
Na_2O	0,29	0,29
K_2O	0,26	0,28
H_2O^+	0,76	1,20
P_2O_5	2,10	1,90
CO_2	36,64	36,81
BaO	0,34	0,64
SrO	0,86	0,69
F	0,29	0,31
Cl	0,08	0,07
SO_3	0,88	1,08

Tabela 25 - Composição química meia de calciocarbonatitos e magnesiocarbonatitos, em porcentagem em peso. Extraída de Wyllie, 1996.

Segundo Wyllie (1996), encontra-se nas OC a seguinte sucessão mineralógica:

1) Calcita rica em terras raras e silicatos.

2) Recristalização da calcita anterior e introdução de anfibólios, micas escuras e minerais opacos.

3) Substituição da calcita anterior pela ankerita, dolomita ou siderita, comumente com elementos terras raras, mais a introdução de fluorita, barita, albita, clorita e sulfetos.

4) calcita de granulação fina.

Como foi mencionado anteriormente, os fluidos originados a partir de rochas pegmatíticas, carbonatíticas e pneumatolíticas hidrotermais não fornecem evidências claras de estarem presentes nas MEC, sendo necessário avaliar uma fonte de origem sedimentar.

10.4 Berílio nas rochas sedimentares

O Be encontra-se nas rochas sedimentares em concentrações entre 1 e 6 ppm, enquanto que nas graníticas seu teor varia de 1 a 30 ppm (Potter *et al.*, 1980). Certos tipos de depósitos encontrados em rochas sedimentares podem concentrar o Be e disseminá-lo, nos processos de intemperismo e sedimentação, e acumulá-lo nas rochas sedimentares formadas por concentração residual.

O Be tende a hidrolizar-se de maneira similar ao Al, podendo ser precipitado pela hidrólise, acompanhado pela copolimerização junto com complexos hidroferrosos (Warner *et al.*, 1959; Grigor'yev, 1986). Em estudos recentes no que diz respeito à distribuição do Be sobre a superfície terrestre, encontraram-se nódulos de Mn que continham concentrações superiores a 5ppm de Be, bem como goethita marinha com concentrações acima de 100 ppm de Be (Grigor'yev, 1986).

O Be lixiviado no intemperismo é preferencialmente depositado sobre sedimentos marinhos rasos de ambiente continental, em concentração menor que 0,1ppm, podendo atingir até 10ppm (Balistrieri & Murray, 1984). Esta concentração aumenta quando o tamanho do clasto é maior ou a porosidade é elevada. Os carbonatos geralmente contêm baixas concentrações de Be que diminuem ainda mais quando o Mn ou Fe estão presentes (Grigor'yev, 1986).

A acumulação do Be em sedimentos marinhos rasos e sua afinidade com a alumina são sugeridas nos estudos feitos via absorção atômica dos elementos

metálicos-traço de água do mar, onde este elemento tende a associar-se com argilominerais dos sedimentos (Balistrieri & Murray, 1984).

Dissanayake (1984/1985) reporta que o Be, o Al e o Mg foram lixiviados de materiais provenientes de algas da região de Sri Lanka. As amostras foram recolhidas nos domínios dos sedimentos mais finos onde ocorreram mudanças repentinas nas condições de oxidação-redução. Foram determinados valores de Be (0,3ppm), Cr (40ppm), V (40ppm), assim como altas concentrações de Fe, Al, Ti, Ca, Mg, K e Na.

Renfro (1974) mostra a importância da matéria orgânica como fonte de metais na formação de depósitos metalíferos estratiformes. Sugere que o material das algas pode ter um papel importante na concentração de íons metálicos, pelo aprisionamento e fechamento de sedimentos sob filamentos de algas.

Como será demostrado mais adiante as rochas sedimentares encontradas nas áreas esmeraldíferas colombianas, possuem concentrações normais de Be, o qual poderia ter sido lixiviado, transportado e depositado para a posterior cristalização da esmeralda.

10.5 Transporte do berílio no ambiente sedimentar

O Be hidrotermal pode existir em vários complexos iônicos no ambiente sedimentar, como por exemplo o Be-F (Soboleva *et al.*, 1984), podendo migrar na forma de complexos fluorocarbonatados e carbonatados (Beus, 1966; Samchuk & Mitskevich, 1980), ou ainda na forma de hidróxido em soluções carbonatadas (Samchuk & Mitskevich, 1980). As relações geoquímicas entre Be e F têm sido reconhecidas e confirmadas em estudos de skarnitos, depósitos tipo greissen, e nos depósitos berilíferos epitermais (Lindsey, 1977).

O Be pode ser transportado mecanicamente desde a superfície da terra e depositado em camadas marinhas ou continentais. Os íons que migram em solução precipitam perto da linha de costa, sendo esta a razão pela qual os níveis do Be, em sedimentos continentais e particularmente marinhos, são maiores que nos sedimentos oceânicos de águas profundas.

Os níveis do Be em sedimentos continentais e marinhos variam mais que nas rochas ígneas, com concentrações entre <0,1 ppm e 10 ppm (Grigor'yev, 1986). Os

valores destas concentrações dependem da composição química da rocha, bem como dos processos mecânicos que atuaram nos sedimentos. Em casos particulares se pode incrementar ou diminuir o conteúdo de Be. Os níveis geralmente incrementam-se quando há mudanças na composição do sedimento e na relação entre a fonte e a rocha encaixante (Ronov, 1972 *In* Grigor'yev, 1986). A tabela 26 com dados extraídos de Grigor'yev (1986) mostra o conteúdo de Be em algumas rochas e camadas sedimentares de regiões da antiga URSS.

Em Utah (USA), os depósitos berilíferos epitermais são interpretados como resultado da interação rocha-fluido envolvendo rochas hidrotermais e carbonatos. Considera-se que esta reação tenha incrementado a alcalinidade da solução pela precipitação da fluorita e bertrandita (Lindsey, 1977). Igualmente, no Coahuila (México), o depósito de Be foi o resultado da reação do F e fluidos berilíferos com siltitos cretáceos (McAnulty *et al.*, 1963).

Materiais	Be em Camadas do Geosinclinório			Be em Camadas da Plataforma Continental			Be em Camadas do escudo sedimentar	
	1	2	3	1	2	3	2	3
Areia e Arenito	18,0	2,3	20	22	2,1	20	2,3	20
Argila, Folhelho e Siltito	38,0	3,3	62	45,5	3,5	70	3,4	64
Rochas carbonatadas	21,8	0,7	0	2,6	0,7	1	0,7	0
Evaporitos	0,3	0,7	0	2,6	0,7	1	0,7	0

Tabela 26 - Distribuição do berílio em camadas sedimentares de blocos continentais. 1-Porcentagem, massa total; 2- Be em ppm; 3- Porcentagem de Be balanceado. Extraída de Grigor'yev, 1986.

Os trabalhos de Samchuck & Mitskevitch (1980) mostraram que o Be pode migrar como complexos hidróxidos em soluções carbonáticas, fato reconfirmado por Renders (1987), indicador de que o fluoreto, o carbonato e o íon bicarbonato não ocorrem no complexo de berilo, e sem o íon hidróxido. Além disso, Renders descobriu que o íon hidróxido prevalece no complexo, dependendo do pH. Desta maneira a precipitação pode iniciar quando ocorrer uma mudança no pH da solução.

10.6 Evaporitos e sua relação com a matéria orgânica

Os processos de evaporação são mecanismos que permitem a concentração de elementos-traço, entre eles o Be. Em condições de clima árido, os evaporitos são precipitados dentro de corpos de água onde a porcentagem de evaporação excede o aporte desta água. As seqüências evaporíticas são o resultado do fluxo permanente de água e evaporação, geralmente numa origem marinha (Sonnefeld, 1979).

Inicialmente os carbonatos de cálcio e a gipsita são precipitados de uma salmoura. Se a saturação continua, há precipitação de halita. Novos fluxos de água podem induzir o sistema a precipitar novamente a gipsita. A contínua saturação, depois da halita, pode induzir à precipitação de sulfetos e hidretos de potássio, assim como de cloretos. A dolomitização da aragonita e calcita, originalmente precipitadas, pode originar-se com o incremento da concentração da salmoura.

Um novo abastecimento de água de mais baixa densidade poderia ser introduzido periodicamente na salmoura de maior densidade, podendo gerar uma coluna de água estratificada. A salmoura concentrada no fundo da bacia é separada da interface ar/água, sendo rapidamente transformada em oxigênio. Desta maneira, o oxigênio é rapidamente perdido, tornando-se tóxico ou não para a vida marinha.

Por outro lado, a camada superficial oxigenada pode suportar boa quantidade de biomassa. Alguns compostos orgânicos que se movimentam na região oxigenada, dentro da salmoura, não podem ser oxigenados, acumulando-se dentro de sedimentos betuminosos. Este material, folhelhos ricos em matéria orgânica e siltitos, freqüentemente encontra-se com os evaporitos (Sonnenfeld, 1979).

A precipitação evaporítica é um importante mecanismo para a concentração de elementos-traço presentes na água do mar. Tais elementos podem ser incorporados através de diversos mecanismos nos minerais evaporíticos. Átomos menores e elementos-traço podem substituir estruturas similares em tamanho, sendo absorvidos na superfície do cristal, argilominerais, ou ser absorvidos pela superfície de um cristal em crescimento - e logo incorporados durante a cristalização.

Dean (1978), através de análises parciais da gipsita e da halita encontradas em Coahuila (México) e Utah (EUA), encontrou que o Sr, Mg, Na, K, Mn e Fe são elementos-traço abundantes, ainda que com concentrações que excedem 10pmm.

Como será discutido a seguir, as regiões esmeraldíferas colombianas tem uma íntima associação com evaporitos cretáceos, os quais poderiam ter jogado um papel importante na concentração de elementos-traço, entre eles o Be.

10.7 Solução berilíferas das esmeraldas colombianas

A pesar das numerosas pesquisas já realizadas nas minas de esmeraldas colombianas, muitos problemas relacionados com estas mineralizações ainda não foram resolvidos, entre eles a origem do berílio e das soluções transportadoras dos elementos químicos necessários para a formação desta gema. Como origem mais provável das soluções mineralizantes, como discutido nos capítulos anteriores, são águas formacionais dos sedimentos encaixantes. Estas assimilaram, por lixiviação dos sedimentos, os íons ou complexos iônicos que são precipitados depois, quando mudam as condições ambientais, como por exemplo, temperatura, pressão, concentração dos elementos químicos envolvidos, Eh ou pH.

A paragênese encontrada nas minas estudadas -carbonato (calcita, dolomita, ankerita), sulfeto (pirita, calcopirita, esfalerita), enxofre, sulfato (barita), albita e quartzo- indicam uma gênese hidrotermal para estas esmeraldas.

Segundo Scheibe (1916) foram encontrados pegmatíticos graníticos nas vizinhanças de Muzo, indicando um corpo magmático mais profundo. No entanto, nos trabalhos posteriores este fato não foi confirmado e tal como foi mencionado anteriormente, a maioria dos depósitos pegmatíticos apresenta zonação mineralógica tanto regional como local. As áreas regionais possuem uma sucessão progressiva de diferentes associações minerais, desenvolvidas ao redor da intrusão granítica. Na zonação interna, as áreas que contêm associações simples ou complexas de minerais se distribuem segundo um padrão. Em nenhuma MEC foi encontrada esta zonação. Além disso, na área de estudo as camadas que contêm os veios mineralizados não mostram evidências de terem sido intrudidas ou modificadas por corpos ígneos.

A falta de intrusões graníticas ou rochas com metamorfismo de contato, com litologias associadas aos pegmatitos, dentro ou perto das MEC, nega a hipótese de uma origem pegmatítica para estas esmeraldas. Ainda que na Cordilheira Oriental sejam encontrados maciços como os de Garzón (granitos, gnaisses e granulitos), com idades entre 1600-1200 Ma (Priem *et al.*, 1989); Quetame (filitos, xistos escuros e quartzitos), do Pré-Devoniano (Campbelll & Bürgl, 1965); Santander (gnaisses e granulitos proterozóicos, com intrusões jurássicas); Serra Nevada de Santa Marta (granulitos), com idades entre 750-300 Ma (Tchanz *et al.*, 1974); além de pequenos corpos vulcânicos terciários nas localidades de Iza, Paipa e Quetame (Ordóñez & Rincón, 1990); e os intrusivos cretáceos de Cáceres, Pajarito e La Corona (Fabre & Delaloye, 1982). Todos eles com quimismo e mineralogia diferentes dos pegmatitos.

Contrariamente aos pegmatitos, nas MEC o berilo foi o último mineral a se cristalizar, e não a associação quartzo-albita-muscovita. Nos pegmatitos, o berilo cristaliza após o feldspato, fenômeno observado também nas áreas de estudo. Além disso, a associação muscovita-berilo dos pegmatitos é observada unicamente em Muzo.

Nas MEC, especialmente em Muzo, encontramos a associação esmeralda-quartzo-albita-muscovita-apatita, ou seja, minerais formados a partir de soluções enriquecidas em Si, Al, Na e Be, com menores quantidades de K, PO_4^{3-} e OH^-. Os elementos-traço dos pegmatitos, reportados por Beus *et al.* (1963), encontram-se em maiores proporções que os encontrados nos folhelhos das áreas mineralizadas e não-mineralizadas das MEC (Tabela 27), assim como nas esmeraldas de Muzo Peñas Blancas, Chivor, Yacopí e Coscuez (Tabela 28).

O quimismo dos elementos maiores, no caso das MEC, especialmente Muzo (Tabela 29), é quase semelhante ao dos pegmatitos graníticos (Tabela 24), mas se diferencia nos elementos-traço.

Elemento	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19
B	15	30	30	30	50	70	70	20	100	70	20	<10	100	nd	30	15	nd	nd	nd
Ba	300	300	300	300	300	700	700	300	1500	150	300	150	1500	nd	20	300	150	800	1500
Be	1	1,5	1	1	2	1,5	1	1	2	nd	nd	nd	1	nd	3	2	2	0,6	1
Co	20	10	30	20	50	50	10	20	100	20	70	150	100	20	200	nd	10	32	12
Cr	30	30	30	30	30	150	70	70	100	20	70	150	30	30	30	<10	55	16	19
Cu	10	10	15	15	20	20	<10	10	10	15	<10	10	50	<10	30	<10	30	20	20
Ga	20	30	30	30	30	50	50	30	10	20	<10	<10	70	20	30	nd	nd	nd	nd
La	2-0	50	20	50	50	20	50	20	150	100	<20	<20	500	<20	<20	<20	nd	nd	nd
Mo	20	20	30	70	50	30	30	30	50	10	<5	<5	30	<5	<5	<5	26	2	2
Nb	<10	10	10	10	10	10	5	30	10	<10	<10	10	20	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ni	30	10	30	30	30	30	5	30	150	100	20	30	150	nd	15	70	28	32	40
Pb	50	100	70	30	100	70	50	20	10	<10	<10	<10	10	<10	<10	<10	30	11	8
Sc	15	20	15	15	15	30	30	20	<5	<5	<5	<5	5	30	5	nd	12	9	6
Sn	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	50	<10	<10	<10	8	3	2
Sr	300	300	300	300	200	200	200	300	300	300	500	200	200	<100	<100	200	300	300	300
V	300	200	300	300	300	300	300	300	2000	300	<20	<20	<20	70	100	200	500	300	300
W	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<100	<50	300	nd	nd	50	100	nd	100	nd	nd
Y	20	50	20	100	10	20	20	10	nd	nd	1000	nd	nd	20	nd	>200	100	50	100
Zr	150	200	150	150	150	200	200	200	100	150	20	30	>1000	nd	700	100	nd	nd	nd
Zn	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	500	<200	<200	nd	nd	nd	700	180	40	60

Tabela 27 - Análises qualitativas de folhelhos negros do Cinturão Esmeraldífero Ocidental (ppm). Murca (A1-A5), El Peñón (A6-A9), Villeta (A10-A11), Guayabal (A12-A13), Coscuez (A14-A16) e Muzo (A17-A19). nd = não determinado. Análises espectrométricas realizadas no Laboratório Químico Nacional (Colômbia).

Elemento	Muzo	Peñas Blancas	Chivor	Yacopí	Coscuez
Zr	10-90	< 10	<nd	7	nd
Ti	10-90	< 20	< 2	0,9	nd
Cr	70	1000	1100	90	110
V	< 10	1500	400	34	90
Ga	nd	< 10	2	15	nd
Sc	30	100	150	nd	40
B	10	10	nd	2	nd
Cu	1-10	7	2	3	5
Ni	nd	< 5	nd	nd	2
Fe	1000-9000	< 500	1000-1500	800	nd
Mn	10-90	< 10	< 10	8	?
Mg	1000-9000	200-1900	1900-3000	100	1000
Ca	1000-9000	100-500	1900-3000	1000	2000
Ba	nd	< 20	2	2	nd
Na	1-10	nd	3000	1500	2000
Li	1-10	nd	37-180	100	180

Tabela 28- Concentração dos elementos-traço (ppm) das esmeraldas de Muzo (Nassau & Jackson, 1970), Peñas Blancas (Hall, 1976), Chivor Yacopí e Coscuez (este estudo). nd = não determinado.

O estudo das inclusões fluidas (IF) fornece importantes informações sobre a origem do fluido mineralizante. Ginsburg (1959) mostra que as temperaturas de homogeneização das IF presentes nos minerais pegmatíticos possuem valores entre 400-650°C, sendo o Cl^-, HCO^{3-}, CH_4 e o C elementos químicos envolvidos nestas inclusões. Roedder (1984) observou que as IF em minerais pegmatíticos geralmente apresentam temperaturas de homogeneização maiores que 500°C, sendo o HCO^{3-} o ânion predominante.

Ordóñez (1993) determinou temperaturas de homogeneização da esmeralda e do quartzo associado da Colômbia, as quais encontram-se entre 280-350°C. Estes valores são inferiores aos apresentados nos minerais pegmatíticos. Além disto, nas IF das MEC, os íons Na, Cl, K, Ca e Mg são predominantes na fase aquosa

Óxidos	Folhelho fora da zona mineralizada	Folhelho dentro da Zona mineralizada	Folhelho em contato com esmeralda
SiO_2	69,22	44,49	30,09
TiO_2	0,96	0,52	0,29
Al_2O_3	17,14	8,33	8,03
Fe_2O_3	4,85	5,32	2,30
MnO	0,08	0,15	0,19
MgO	0,13	4,42	4,08
CaO	0,40	14,17	25,29
Na_2O	1,12	3,37	3,58
K_2O	1,24	0,24	0,31
F	0,41	0,66	0,65
H_2O^-	0,11	Nd	0,14
H_2O^+	3,74	1,56	0,88
P_2O_5	0,17	0,31	0,44
CO_2	Nd	13,62	22,18
S	0,11	3,42	0,69
SO_3	Nd	0,54	nd
$O^{=}F_2$	-0,18	-0,29	-0,28
$O^{=}S$	-0,05	-1,71	-0,34
Total	100,53	100,56	100,44

Tabela 29 - Composição química dos folhelhos negros da região de Muzo (% em peso). Determinações realizadas via espectrometria. nd = não determinado.

Com respeito à origem das esmeraldas colombianas a partir de soluções residuais pneumatolíticas hidrotermais do ciclo magmático (como foi mencionado anteriormente as rochas magmáticas correspondentes a este ciclo não foram encontradas), Schwarz (1987), considera que neste caso o berílio poderia já enriquecer a solução residual do magma granítico. Sendo que os elementos cromo, vanádio e ferro foram carreados das rochas encaixantes. No entanto, nas MEC não foram encontrados minerais de Be deste tipo, como por exemplo fenacita, crisoberilo, helvita, danalita e bertrandita. Somente na mina de Chivor foi determinada a presença de euclásio (Chavez *et al.*, 1997).

A albitização nos PNH é comum, sendo gerada por soluções ricas em sódio e flúor (Mulligan, 1968). Em todas as MEC a mineralização esmeraldífera está associada à albitização. Nas MEC, os voláteis F_2, H_2O, Cl_2, N_2 e CO_2 devem ter cumprido um papel importante, a julgar pela composição das IF e a sua íntima associação com a fluorita.

Isto significa que as MEC representariam casos únicos, pois nelas as soluções de Be penetraram e reagiram com a calcita preexistente, fato reconfirmado nos estudos petrográficos e pela presença de fluorita. Além disso, não foram encontrados silicatos de cálcio (escapolita, estilbita, chabazita e heulandita) nestas localidades, exceto pelo epídoto como mineral de alteração em alguns veios.

Novikova (1965) descreve um PNH dos Urais, associado com um granodiorito, de mineralogia similar à encontrada em Muzo. Nesta área, o autor menciona muscovita, albita, quartzo, quantidades menores de fluorita, bem como minerais acessórios como topázio, monazita, apatita, berilo, fenacita, bertrandita e bavenita. Nas MEC, especialmente em Muzo e Coscuez, encontra-se uma mineralogia similar, exceto pela ausência de topázio e minerais de alteração do berilo, fenacita, bertrandita e bavenita.

Os berilos PNH contêm baixas concentrações em álcalis e Li, assim como altas concentrações em Cr, V, Sc e outros elementos de transição (Soboleva *et al.*, 1984). Nas esmeraldas colombianas encontram-se também estas características (Tabela 25), fato que sugere certa semelhança com os berilos dos PNH.

Nas MEC, as soluções de Be penetraram e reagiram com veios de calcita. Para este tipo de situação, Mulligan conclui que "a poderosa ação do cálcio para remover o flúor da solução, cristalizar fluorita e misturar-se com o Al_2O_3 e o SiO_2 disponíveis, o que impede a formação do berilo".

Vários destes minerais são encontrados nas MEC. É importante mencionar que em várias localidades da área de estudo encontram-se muscovita e berilo, não encontrados nas OC. De maneira geral, encontra-se esta sucessão nas MEC, especialmente em Muzo, exceto pela segunda sucessão onde tem-se a introdução de esmeralda, quartzo, albita, muscovita, feldspato, apatita e materiais carbonáceos.

Ao comparar os dados desta tabela com a concentração química dos folhelhos de Muzo (Tabela 29), se denota um quimismo diferente. Igualmente se nega uma associação entre OC e as MEC.

Respeito à origem sedimentar do Be nas MEC, ainda que geralmente este ambiente não seja fonte a principal fonte deste elemento químico, é posível que se transformou quando o Be já estava preso sob circunstâncias específicas, por exemplo incorporação de compostos orgânicos nos argilominerais, substituição em barita, gipsita e anidrita.

A origem marinha dos sedimentos nas MEC é clara. A Formação Paja, que contém os veios esmeraldíferos no Cinturão Ocidental, foi depositada num ambiente entre o setor intermareal e supramareal, protegida da influência do mar livre e originada pela oscilação local do mar Barremiano-Aptiano, com posteriores retrocessos e finalmente um avanço (Etayo, 1985).

A Formação Rosablanca representa ambientes submareais, intermareais e supramareais; indicando um avanço progressivo do mar com breves oscilações de retrocesso (Etayo, 1985). Os sedimentos da Formação Lutitas de Macanal, que contêm as esmeraldas no Cinturão Oriental, depositaram-se num ambiente marinho de águas rasas, numa bacia fechada (Ulloa & Rodríguez, 1976; Fabre, 1983). A Formação Calizas del Gúavio possui uma origem marinha, típica de águas possivelmente bem oxigenadas e pouco profundas (Ulloa & Rodríguez, 1976).

A associação entre os corpos evaporíticos cretáceos e termas salinas, amplamente distribuídos na parte central da Cordilheira Oriental, bem como sua relação com as mineralizações esmeraldíferas e materiais associados tem sido discutida por Oppenheim (1948), Roedder (1972), McLaughlin & Arce (1972) e Ordóñez (1993). Ainda Scheibe (1926) informa ter encontrado berilo na mina de sal de Nemocón. No caso dos corpos evaporíticos perto da área de Muzo, Beus (1979) indica a presença de Be, podendo este estar relacionado com as mesmas soluções que geraram as esmeralda.

A tabela 30 mostra os óxidos presentes num corpo evaporítico (Upín), presente no flanco leste da Cordilheira Oriental e na mina de sal de Zipaquirá, no flanco oeste, mostrando a presença de Na, K, Ca, Mg, S e P. Além disso, McLaughlin & Arce

(1971) mostraram a existência de elementos-traço nestas minas (Zn, Sr, Li, Rb, Br e I), com concentrações altas.

O Be^{2+}, devido ao pequeno raio iônico, pode ser substituído por Ca^{2+}, Mg^{2+} ou Ba^{2+} nos minerais evaporíticos (Ottaway, 1991). Ainda que não sejam conhecidas publicações onde se mostrem evaporitos ricos em Be, Warner *et al.* (1959) reportam barita com 1 a 0,0001% em BeO.

Óxidos	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
Na_2O	47,4	49,8	51,2	48,7	52,0	47,5	46,9
K_2O	0,35	0,23	0,10	0,29	0,02	0,39	0,32
CaO	1,34	0,28	0,20	0,31	0,33	1,03	1,86
MgO	0,35	0,28	0,20	0,31	0,10	0,24	0,50
SO_4	1,33	0,74	0,51	1,00	0,10	0,24	0,50
P_2O_5	0,05	0,05	0,05	0,05	n.d	n.d	n.d

Tabela 30 - Composição química da halita presente nas minas de Upín, amostras A-1 até A-4, e Zipaquirá (A-5 até A-7). A concentração dos óxidos é dada em porcentagem em peso. Modificada de McLaughlin & Arce, 1971. nd = não determinado.

As mineralizações esmeraldíferas colombianas são o produto da atividade hidrotermal de soluções carbonáticas, de baixa temperatura, ricas em sódio, onde o íon Cl era predominante (NaCl e KCl são os componentes principais das inclusões fluidas nestas esmeraldas e minerais associados). Possivelmente, a migração das soluções foi controlada pelos sistemas regionais de falhas descritos por Escobar (1975), Ulloa & Rodríguez (1976), Guerrero & García (1986), Garnica & Parrado (1987), Pupo & Rodríguez (1989), Dengo & Covey (1993), Cooper te al. (1995), Zafra (1996), entre outros.

Nestas soluções, possivelmente, o berílio foi transportado na forma de complexos cloro carbonatados ou fluorocarbonatados (Beus, 1966; Beus, 1979; Beus & Mineev, 1972). A desintegração destes compostos móveis, seguida pela formação de minerais de berílio (esmeralda e euclásio), foi provavelmente influenciado pelas mudanças na composição da solução como resultado da interação com a rocha encaixante, dentro dos blocos tectonizados.

Um dos interrogantes, no que diz respeito destas mineralizações é a origem do berílio. A teoria de relacionar estas mineralizações com corpos ígneos, está fora de

questão, como foi discutido em capítulos anteriores. Ainda que, os ambientes sedimentares geralmente não são fonte do berílio; poderiam se transformar quando o Be já estivesse preso sob circunstâncias específicas, por exemplo incorporação de compostos orgânicos nos argilominerais ou substituição em barita, gipsita anidrita, caso que poderia ser o das MEC.

Este berílio poderia ter sido lixiviado dos folhelhos negros, por águas conatas ricas em CO_2, logo, precipitado na forma de esmeralda (e de euclásio em certas localidades), sob a influencia de processos diapíricos locais e ou diagenéticos regionais.

11. CONDIÇÕES DE FORMAÇÃO DA ESMERALDA

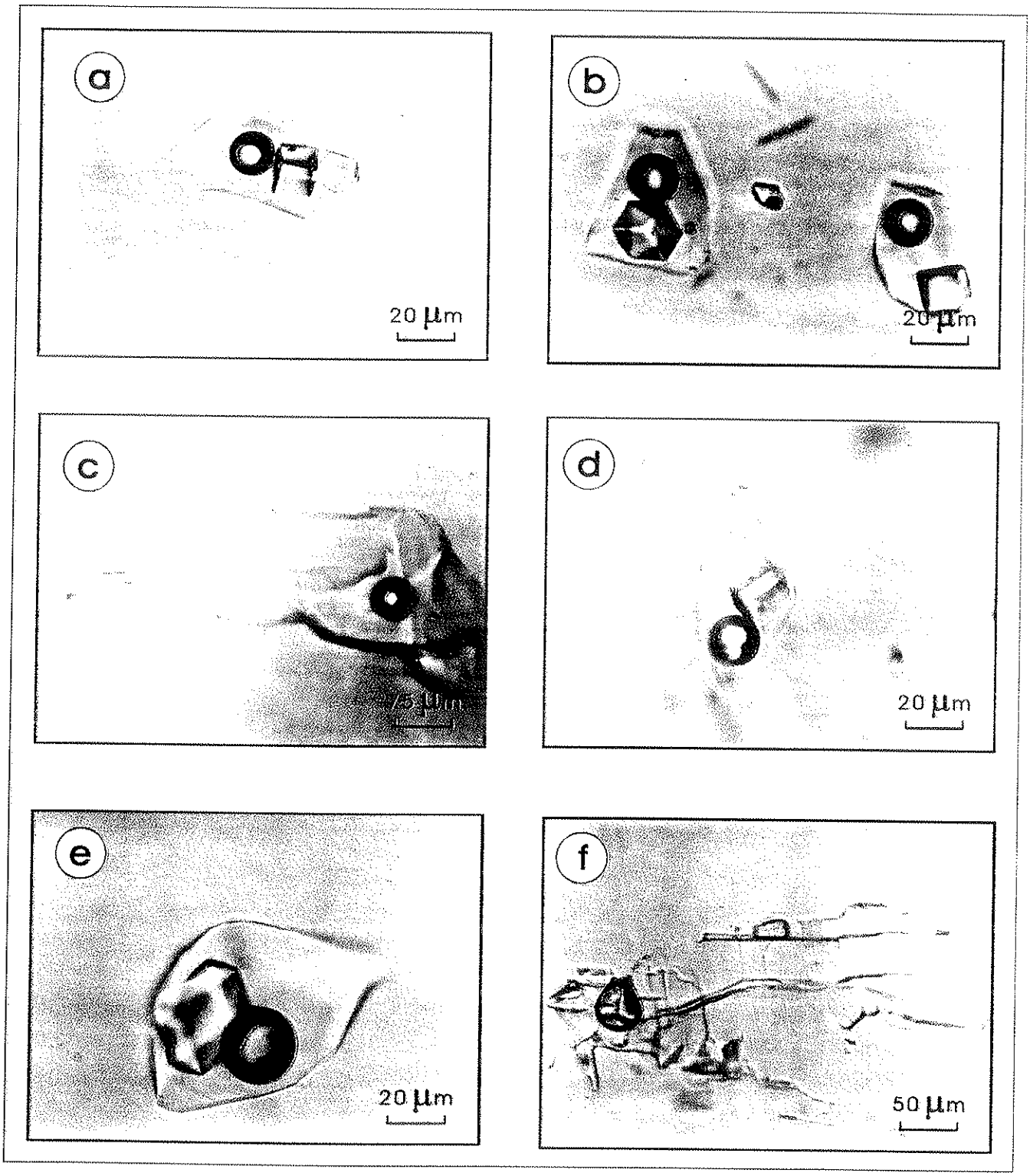
Os depósitos esmeraldíferos colombianos apresentam como característica principal seu ambiente geológico, no qual os veios das áreas mineralizadas possuem minerais, tais como esmeralda, calcita, dolomita e quartzo, com inclusões fluidas de morfologia e composição química similar, como mostrado em Ordóñez (1993) e na prancha 10. A paragênese e o modo de ocorrência é semelhante em quase todas as minas- carbonato (calcita, dolomita, ankerita), sulfeto (pirita e calcopirita); sulfato (barita), assim como albita e quartzo- com algumas diferenças, no que diz respeito às quantidades absolutas, possivelmente relacionadas às reações locais fluido-rocha, denotando assim, uma possível origem hidrotermal a partir do mesmo fluido mineralizante (Ordóñez, 1993).

A associação de sedimentos ricos em matéria orgânica e evaporitos, como se mostra nas regiões esmeraldíferas colombianas, poderia estar relacionada com a origem destas mineralizações, incluindo-se aqui a esmeralda.

Associações semelhantes tem sido reconhecidas na formação de vários depósitos metalíferos em bacias sedimentares (Renfro, 1974; Eugster, 1985; Sverjensky, 1984), nas quais os fluidos emanados por corpos evaporíticos quentes (ou aquecidos) transportaram quantidades consideráveis de metais e cloretos, presentes nas formações sedimentares, na forma de complexos químicos. A formação destes complexos é facilitada pela matéria orgânica que captura elementos traça (Dissanayake, 1984/1985) e metais pesados, tais como Ni e V (Gardner, 1974; Gavshin, 1991; Premovic & Pavlovic, 1986), bem como Ag, Mo, Zn, Ni, e Cu (Vine & Tourtelot, 1970).

A interação química complexa entre sais bacinais, matéria orgânica e sedimentos é demostrada na composição de fluidos em inclusões fluidas e de isótopos estáveis de carbonatos, sulfatos, sulfetos e silicatos em depósitos de Pb-Zn tipo Vale do Mississipi – MVT - (White, 1981; Roedder, 1984).

Comparando as evidências anteriormente citadas destes estudos com as mineralizações esmeraldíferas colombianas, encontramos várias similaridades. Desta maneira, os depósitos esmeraldíferos colombianos, especialmente o de Muzo, poderiam ser considerados como análogos aos depósitos MVT de alta temperatura.



Prancha 10 - Inclusões fluídas primárias na forma de cristais negativos, orientadas paralelamente ao eixo cristalográfico c do mineral. (a) calcita, (b) fluorita, (c) euclásio, (d) esmeralda, (e) quartzo, (f) parisita; compostas principalmente por quantidades variáveis de soluções salinas, $CO_{2(l)}$, $CO_{2(v)}$, $N_{2(v)}$ e halita na forma de mineral de saturação.

As características comuns entre os depósitos MVT e as minas de esmeraldas colombianas, especialmente a de Muzo são:

a) Encontram-se numa espessa seqüência de rochas sedimentares carbonatadas (ver capítulos 4 e 5).
b) Presença de mineralizações estratiformes (ver capítulos 5 e 6).
c) Associação com a matéria orgânica (ver capítulos 5, 6 e 7).
d) Presença de espaços abertos e preenchidos (ver capítulo 5 e 6).
e) Ausência de atividade magmática (ver capítulos 4, 5 e 10).
f) Inclusões fluidas hipersalinas (ver Ordóñez, 1993 e Prancha 10).
g) Associação dolomita/calcita-fluorita/barita na forma de minerais ganga (ver capítulo 6).
h) Isótopos estáveis de oxigênio enriquecidos em O^{18} de enxofre em S^{34} e de carbono em C^{14} (ver capítulo 8).

Considerando os fatos mencionados anteriormente e observando a clara relação geológico-mineralógico-estratigráfica das minas de esmeralda da Colômbia, poderia-se considerar estes depósitos esmeraldíferos como um tipo semelhante ao do MVT. Antes de serem discutidas as reações químicas e as condições nas quais poderiam ter permitido a cristalização da esmeralda na Colômbia, mencionaremos de maneira geral as características principais dos depósitos tipo MVT

11.1 Depósitos tipo Vale do Mississipi

Em alguns depósitos deste tipo, corpos evaporiticos tem lixiviado e transportado metais através de cloretos e outros complexos iônicos (Jackson & Beales, 1967), ocorrendo precipitação de sulfetos a temperaturas entre 100 e 150°C, onde o H_2S foi gerado por reações de redução térmica de SO_4^{2-} (Anderson & Macqueen, 1982). Este tipo de mineralização poderia ser considerado como parte integral do ciclo de evolução normal de fluidos em bacias sedimentares.

11.1.1 Matéria orgânica no processo de mineralização MVT

Vários autores, entre eles Macqueen (1979), Macqueen & Powell (1983) e Powell & Macqueen (1984), mostram a íntima associação genética entre a matéria orgânica e mineralizações dos depósitos tipo MVT. A matéria orgânica auxilia no

transporte de metais , através de complexos orgânicos metalíferos e na precipitação dos mesmos via redução do SO_4^{2-} para H_2S.

Nos estudos de bitumens alterados e inalterados, Powell & Macqueen (1984) concluíram que os alterados encontram-se diretamente associados com mineralizações, quando:

1) A relação H:C é baixa.

2) Ocorrem altas concentrações de enxofre.

3) O $\delta^{34}S$ é mais positivo que nos bitumens não alterados. O incremento do $\delta^{34}S$ nos bitumens alterados é similar ao observado no enxofre de bitumens alterados termalmente de bacias portadoras de gás e petróleo.

Tais autores concluíram que a alteração destes materiais foi originada pela participação de reações termoquímicas de redução do SO_4^{2-}, o que produz o H_2S necessário para gerar mineralizações de sulfetos. Outra evidência que sugere uma íntima relação entre os bitumens e algumas mineralizações inclui a presença de enxofre nativo, fato determinado pela sua existência nos corpos mineralizados e nas inclusões fluidas (Macqueen & Powell, 1984).

11.1. 2 Redução térmica do SO_4^{2-}.

Os depósitos esmeraldíferos colombianos caracterizam-se pela presença de altas quantidades de pirita (ver capítulo 6). Nestes as características isotópicas (ver capítulo 8) e elementos traça do fluido mineralizante sugere que houve redução do sulfato evaporítico, anteriormente contido nos sedimentos marinhos, para formar posteriormente pirita.

A redução do SO_4^{2-} pela matéria orgânica como mecanismo para gerar sulfetos pelos fluidos mineralizantes foi proposta por Orr (1982), que demonstrou que as salmouras dos corpos petrolíferos têm adquirido concentrações de SO_4^{2-} dos evaporitos próximos, podendo reduzir o sulfato para H_2S, em temperaturas acima dos 75°C, quando reagem com a matéria orgânica (Equação 1 e 2).

$$2CH_2O + SO_4^{2-} \rightarrow H_2S + 2HCO_3 \quad (1)$$

$$2HCO_3^- + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2 \quad (2)$$

Este fenômeno permite entender os mecanismos de formação de certos minerais sedimentares, pois significa que em baixas temperaturas as águas meteóricas contendo SO_4^{2-} podem gerar mineralizações, quando circulam sobre seqüências sedimentares ricas em matéria orgânica.

11.1.3 Termorredução do SO_4^{2-} nas áreas esmeraldíferas colombianas

As reduções termoquímicas do SO_4^{2-} pelos compostos orgânicos poderiam ter sido um mecanismo na formação de mineralizações salinas ligadas a fenômenos diapíricos nestas localidades. A presença de enxofre nativo, abundante quantidade de pirita, albita e forte pirubituminização da matéria orgânica em certas áreas das minas, evidência a reação postulada de redução do SO_4^{2-}.

Neste contexto, numa camada de rochas das áreas esmeraldíferas colombianas, denominada pelos garimpeiros de "cenicero" (camada de folhelhos negros composta principalmente, por calcita granular de natureza maciça, pirofilita e, as vezes, barita, que pode ocorrer em grandes nódulos. Além disso, observa-se bolsões de pirita, drusas de dolomita-albita e concreções de calcita, contendo quartzo, enxofre, calcopirita, malaquita, azurita e, raramente, esmeralda) poderia estar a chave na distribuição das esmeraldas.

Uma quantidade suficiente de matéria orgânica esteve presente dando "Cenicero" e dar inicio à seqüência de redução do SO_4^{2-} nestas áreas. O H_2S poderia ter sido então gerado pelo "cracking" da matéria orgânica (processo de transformação do petróleo em derivados, por meio de calor e pressão) e ter sido acumulado preferencialmente ao longo de falhas e desconformidade. As mesmas características também se poderiam aplicar às camadas que contém aqüíferos ao redor dos corpos evaporíticos.

Uma oxidação da matéria orgânica nas reações de redução do SO_4^{2-} no "Cenicero" , poderia ter liberado metais e elementos-traça. Beus (1979) indica que a fonte dos cromóforos e do berílio são os compostos orgânicos e inorgânicos presentes

no folhelho que contém as esmeraldas. Conseqüentemente toda a reação que envolve a matéria orgânica poderia estar relacionada com a liberação de Be, Cr e V Renders (1987) demostrou experimentalmente que o Be forma complexos OH^- em soluções com baixo pH. Desta maneira a produção de H_2S e OH^- no "Cenicero" poderia ter gerado as condições ideais para o transporte de complexos de Be.

Renders (1987) demostrou, igualmente, que a redução do SO_4^{2-} é um processo exotermal. Assim, logo iniciado, houve uma auto-aceleração e provavelmente uma auto-sustentação. Este fenômeno, como mostra a reação 2, gera uma elevação na pressão do CO_2. Conseqüentemente, as condições de P-T dentro do "Cenicero" poderiam ter sido ligeiramente maiores que nos sedimentos próximos. Uma indicação deste fato, poderiam ser os altos valores de refletância do material bituminoso (Ottaway, 1993; Bachu *et al.*, 1995; Vergara, 1997).

Eventualmente a pressão dos fluidos poderia ter gerado nas rochas circundantes um fraturamento, gerando brechas e veias, assim reduzindo a pressão do fluido contido no "Cenicero". No entanto, com a diminuição das condições houve cristalização de minerais nas brechas e veias. Este "ciclo" de pressão, fraturamento, injeção de fluidos, formação de veios e posterior mineralização, levou à formação local de brechas.

11.2 Precipitação da esmeralda

Segundo Ottaway *et al.* (1994), o processo de precipitação da esmeralda colombiana foi facilitado pela redução termoquímica do SO_4^{2-}, fato mostrado anteriormente. Nos pequenos veios e camadas a composição química isotópica dos fluidos foi freqüentemente influenciada pelas reações com a rocha encaixante. A precipitação da pirita gerou prótons os quais combinados com Cl^- formaram HCl (Equações 3 e 4).

$$Fe^{2+} + H_2S \rightarrow 2H^+ + FeS_2 \qquad (3)$$

$$H^+ + HCl^- \leftrightarrow HCl \qquad (4)$$

Este ácido, possivelmente, dissolveu o carbonato da rocha encaixante e incrementou ligeiramente o pH da solução. Como resultado houve uma sucessiva precipitação de muscovita, albita, fluorita e eventualmente berilo.

Para Giuliani & Cheilletz (1996), o transporte e a precipitação do berilo que gerou as esmeraldas colombianas estão relacionados com soluções hidrotermais alcalinas, originadas a partir de salmouras ricas em Na, Ca, Fe e Mg que interagiram com os folhelhos negros encaixantes.

Nós consideramos que a precipitação da esmeralda foi originada a partir de fluidos hidrotermais, cujo aumento na temperatura foi gerada pelo gradiente geotermal dentro da bacia sedimentar. Estes fluidos infiltraram a matéria orgânica presente nos folhelhos e siltitos, incorporaram e removeram os elementos químicos Cr, V, Fe, Be, Al e Si. No seu processo de migração o fluido lixiviou íons adicionais pela dissolução de corpos evaporíticos cretáceos, amplamente distribuídos nestas regiões, transportando-os e precipitando-os em forma de minerais em áreas de brechamento e fraturamento hidráulico.

11.3 Condições de formação da esmeralda

A dedução das condições de formação da esmeralda é realizada pela consideração de dados paragenéticos naturais e estudos experimentais de laboratório.

A maioria dos estudos relacionados com as associações paragenéticas encontrados em áreas esmeraldíferas, se encaixa dentro da classificação proposta por Zabolotnaya (1977), a qual inclui as associações mineralógicas tipo bertrandita, fenaquita-bertrandita-fluorita, berilo-mica-fluorita, berilo-wolframita-molibdenita-quartzo, berilo-metasomatitas alcalinas, berilo-skarnitos e berilo-pegmatitos. Tais associações são estáveis sob pressões entre 2 e 10 Kb e temperaturas entre 400 e 800°C (Beus, 1966; Zabolotnaya, 1977; Sinkankas, 1981; Kupriyanova & Sokolov, 1985; Grigor'yev, 1986; Schwarz, 1987).

É importante mencionar aqui que, tanto os tipos de rocha como as associações mineralógicas propostas por Zabolotnaya (1997), para a maioria dos depósitos esmeraldíferos, bem como as condições P-T, não são encontradas nas áreas esmeraldíferas colombianas.

11.4 Estudos experimentais sobre a estabilidade do berilo

A associação mineralógica e as condições termodinâmicas de estabilidade do berilo e das esmeraldas sintéticas, têm sido discutidas por Beus & Belov (1962), Flaningen *et al.* (1967), Burt (1978), Franz & Morteani (1981), Barton (1986), entre outros.

As propriedades termodinâmicas podem ser usadas no cálculo do campo de estabilidade das fases berilíferas. No caso do berilo e minerais associados, podem ser usadas algumas interpretações paragenéticas dentro do sistema BeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-BASH - (Figura 46), para definir equilíbrios das fases e paragêneses. As principais fases mineralógicas deste sistema são mostradas na tabela 31.

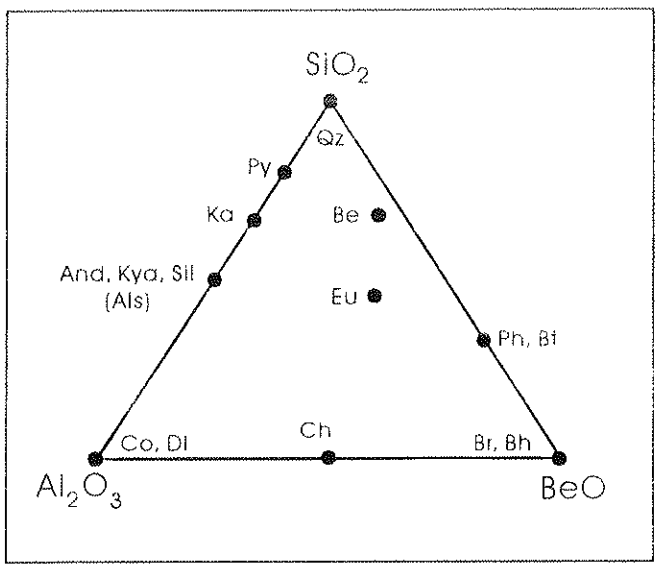


Figura 46 – Fases do sistema químico BeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O.

Na figura 46 encontram-se representados os principais minerais do sistema BASH, tais como berilo (Be), euclásio (Eu), quartzo (Qz), caulinita (Ka) e pirofilita (Py). Das fases representadas neste diagrama, somente o berilo apresenta uma composição variável (Barton, 1986; Aurisicchio, *et al.*, 1988).

Mineral	Abreviatura	Fórmula Química
Aluminossilicato	Als	Al_2SiO_5
Andalucita	And	Al_2SiO_5
Behoita	Bh	$Be(OH)_2$
Bertrandita	Bt	$Be_4Si_2O_7(OH)_2$
Berilo	Be	$Be_3Al_2Si6O_{18}.nH_2O$
Berilita	Bl	$Be_3SiO_4(OH)_2.H_2O$
Bromelita	Br	BeO
Crisoberilo	Ch	$BeAl_2O_4$
Corindon	Co	Al_2O_3
Diásporo	Di	ALO(OH)
Euclásio	Eu	$BeAlSiO_4(OH)$
Gibsita	Gb	$Al(OH)_3$
Caulinita	Ka	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Cianita	Kya	Al_2SiO_5
Fenaquita	Ph	Be_2SiO_4
Pirofilita	Py	$Al_2SiO_4(OH)_2$
Quartzo	Qz	SiO_2
Sillimanita	Sil	Al_2SiO_5

Tabela 31 - Nome de minerais, abreviaturas e fórmulas químicas de algumas fases do sistema BASH. Extraída de Barton, 1986.

Os resultados dos estudos experimentais realizados dentro do sistema BASH por Ganguli & Saha (1967), Burt (1978), Franz & Morteani (1981) e Barton (1986), permitem concluir que os aluminossilicatos (Als) podem admitir pequenas quantidades de metais de transição, a caulinita (Ka), a pirofilita (Py) e o diásporo (Di) podem conter pequenas quantidades de halógenos substituíndo hidroxilos, ainda assim, sua composição varia pouco. O crisoberilo (Ch) pode conter ferro, crômio e manganês substituíndo o Al. O euclásio (Eu) e a fenaquita (Ph) não aceitam substituições. A

bertrandita (Bt) pode mostrar composições não estequiométricas com excesso de $Be(OH)_2$.

A representação gráfica dos campos de estabilidade da esmeralda e do euclásio, principais minerais berilíferos encontrados na Colômbia é mostrado na figura 47, proposta por Burt (1978), modificado por Franz & Morteani (1981) e Hsu (1983) e na figura 48, que representa alternativamente o grade petrogenético de associações berilíferas, proposta por Barton (1986).

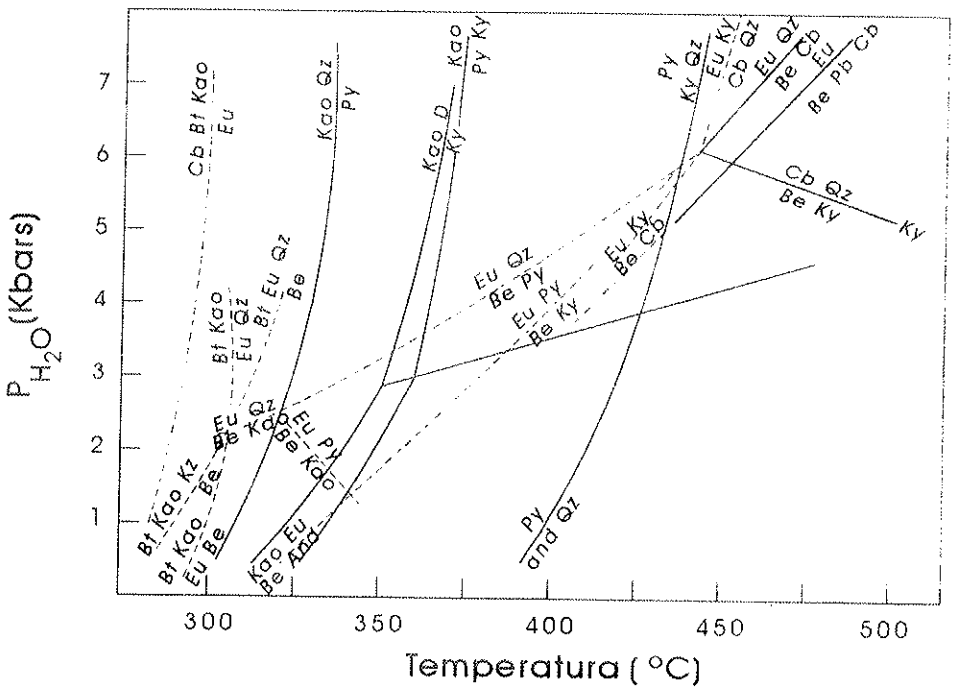


Figura 47 – Relação de fases do sistema BeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O entre 250-500°C de temperatura e 0-8 Kilobares de pressão. Modelo deduzido a partir de cálculos termodinâmicos e dados experimentais. O Modelo confirma que as associações euclásio-esmeralda-caulinita e esmeralda-quartzo-caulinita; encontradas nos depósitos esmeraldíferos colombianos podem existir em faixas de 1 kilobar e 300-350°C. Extraída de Franz & Morteani, 1981.

Nas figuras 47 e 48, observa-se que as associações contendo quartzo+euclásio+berilo podem ser encontradas em amplas condições de pressão e de temperatura.

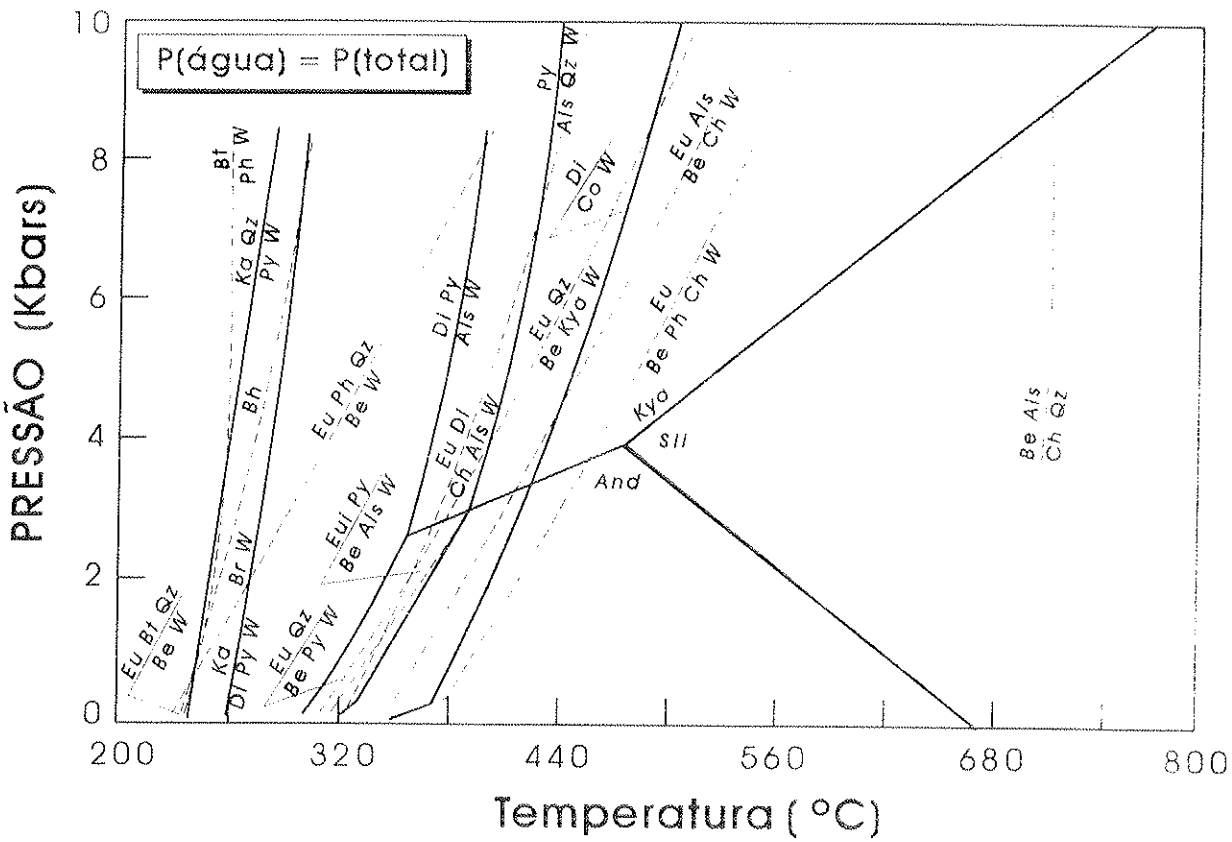


Figura 48 – Diagrama de fases para o sistema $BeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. calculado a P_f = PT. Extraída de Barton , 1986.

11.5 Estabilidade do berilo nas áreas esmeraldíferas colombianas

Em sistemas mineralógicos e hidrotermais complexos, como aqueles encontrados nas regiões esmeraldíferas colombianas é necessária uma ampliação química do sistema BASH. Assim, é importante considerar os óxidos Na_2O, K_2O, CaO, MgO e FeO, formando feldspatos, carbonatos, clorita, micas, e argilominerais. Outros componentes importantes nos equilíbrios incluem aluminossilicatos de berílio com Li, Mq, Mn, Fe, Zn, P, S e F. Relações entre as fases destes sistemas complexos têm sido discutidas por Beus & Dikov (1967) e Kupriyanova (1982).

Os modelos experimentais indicam que, na faixa entre 1Kb e 2Kb e 250-350°C - caso das condições de formação das esmeraldas da Colômbia (Ordóñez, 1993) - ocorrem as associações Bt-Kao-Qz-Be, Bt-Kao-Eu-Be, Kao-Eu-Be-And, Eu-Qz-Be-Py-W, e Eu-Bt-Qz-Be-W. (Figuras 47 e 48). No entanto, a maioria das mineralizações das

áreas estudadas apresentam, nestas mesmas condições de P-T, as associações Kao-Qz-Be; porém, em algumas minas do Cinturão Oriental ocorrem as paragêneses Qz-Be-Eu e Qz-Be-Py. Na região de Chivor foi encontrado euclásio em paragênese com o berilo (Chavez *et al.*, 1997).

Estes paragêneses contendo euclásio são de grande importância para a delimitação precisa das condições de formação das mineralizações esmeraldíferas da Colômbia. É por esta razão que foram delimitados os possíveis campos de coexistência de berilo, euclásio, quartzo e pirofilita e/ou caulinita nas figuras 47 e 48; para mostrar o intervalo das condições P-T das redes petrogenéticas de ocorrência do berilo na área em estudo.

A fins de comparação, foram lançados na Figura 49 os dados microtermométricos dos fluidos das inclusões fluidas da esmeralda e do quartzo associado (Ordóñez, 1993), bem como do euclásio de Chivor (Chávez-Gil *et al.*, 1997).

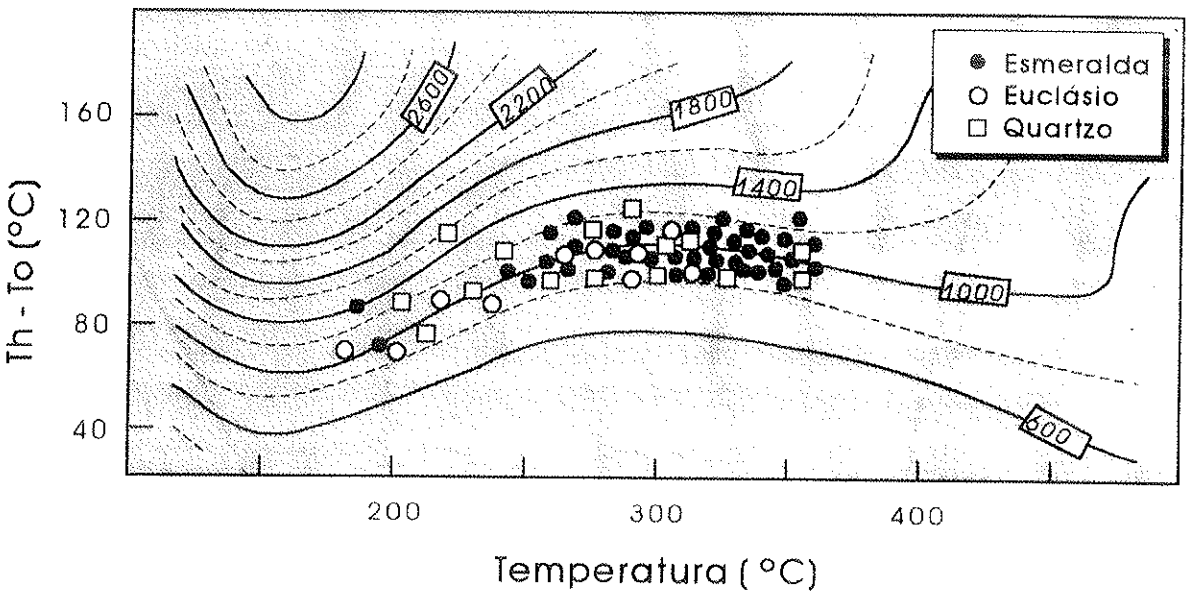


Figura 49 – Isócoras de pressão de IF presentes em esmeralda, euclásio e quartzo associados. Determinações através do diagrama de Solovova *et al.* (1992). Os valores obtidos situam-se na sua maioria na faixa entre 900 e 1200 bares. Modificada de Chavez-Gil *et al.*, 1997.

Uma avaliação das condições de P e T de dados microtermométricos, apresentados na figura 49 (indicando valores de pressão entre 800 e 1200 bares e de 200 até 350°C como temperaturas possíveis para a gênese destes minerais), sugere

condições físicas bem semelhantes como as mostradas nas figuras 47 e 48. Assim, confirma-se as conclusões tiradas de medidas termobarométricas de fluidos (Ordóñez, 1993) com deduções feitas da coexistência do euclásio com o berilo, determinadas experimentalmente (Franz & Morteani, 1981; Barton, 1986).

11.6 Subsidência térmica e seu papel na formação das mineralizações

Como foi mencionado em capítulos anteriores, a Cordilheira Oriental da Colômbia é uma cadeia dobrada, constituída na sua maior parte por rochas sedimentares, depositadas em bacias subsidentes durante o Cretáceo e o Terciário. Seu embasamento é formado por rochas metamórficas de idade Pré-Cambriana e/ou paleozóica, e por rochas sedimentares depositadas durante o Paleozóico ou durante o intervalo Jurássico-Triássico. Estas bacias foram deformadas principalmente pelos eventos orogénicos ocorridos durante o Mioceno Médio e Superior, bem como durante o último levantamento da cadeia que ocorreu no Plioceno.

Mudanças do nível eustático, eventos tectônicos e acumulo de espessas camadas de sedimentos em ambientes continentais, litorais e neríticos, durante vários milhões de anos, podem gerar o afundamento progressivo do embasamento de uma bacia. McKenzie (1981) demostrou que a subsidência de bacias tipo Mar do Norte é o resultado de fenômenos tectônicos e térmicos. Fabre (1983), através de um modelo estratigráfico-termal, explicou a evolução e subsidência das bacias da Cordilheira Oriental entre o Berriasiano e o Oligoceno através de cinco estágios sucessivos de evolução (Figura 50).

Fabre (1983), usando o modelo de McKenzie (1981), determinou a evolução do fluxo térmico, durante a história da bacia, e o posicionamento das isotermas na coluna da seqüência sedimentar, considerando um fluxo térmico entre 1,30 e 1,90 unidades de fluxo térmico (UFT), correspondente ao valor promédio nas áreas continentais.

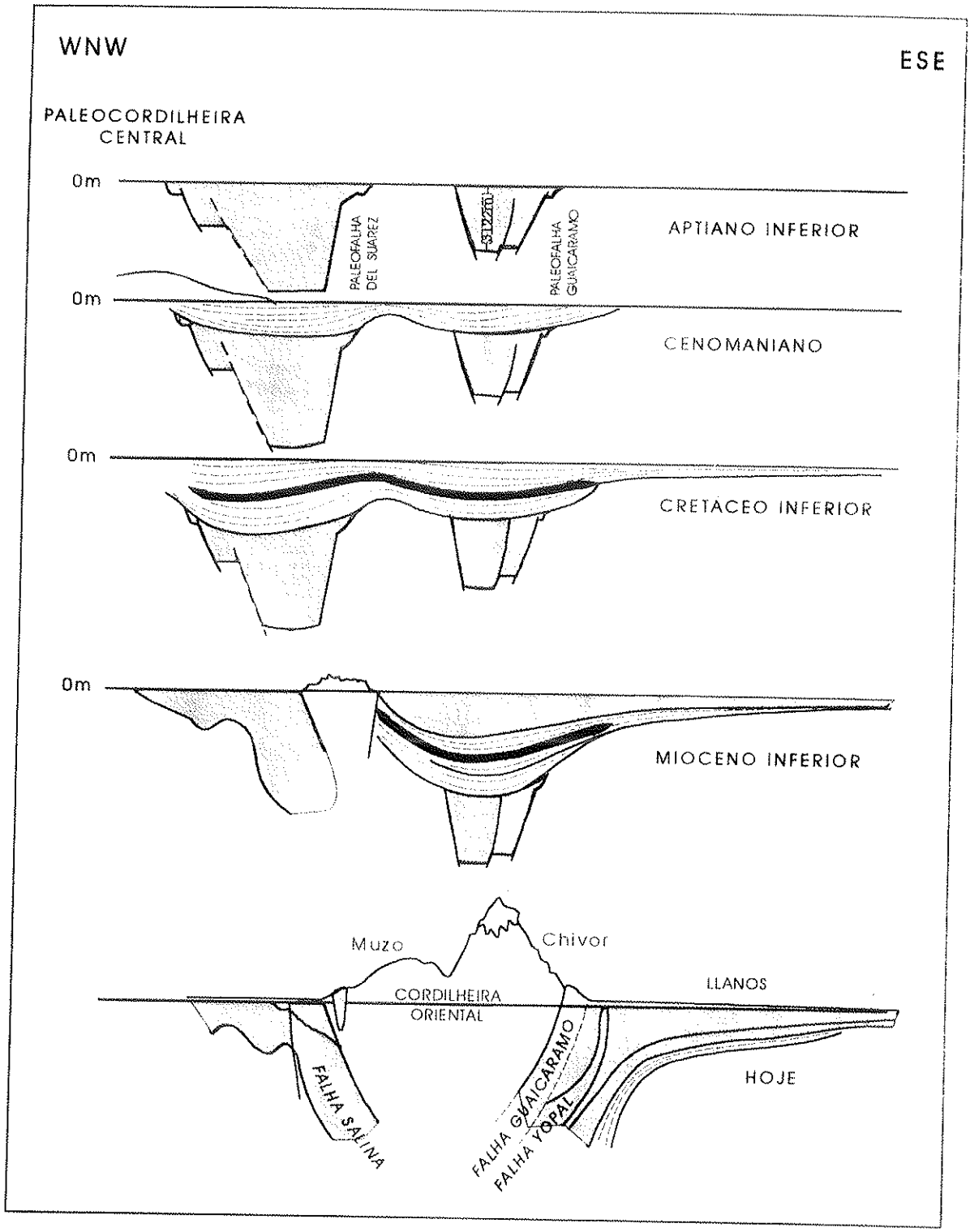


Figura 50 – Esboço geológico simplificado da evolução geométrica de bacias ao longo dos flancos da Cordilheira Oriental da Colômbia. Modificada de Fabre, 1983.

Na Figura 51, extraída de Fabre (1983), se indica o valor do fluxo térmico calculado para vários momentos da evolução da bacia. Segundo este autor, sedimentos das camadas correspondentes com uma idade Cretácea Inicial e localizadas na parte sul da bacia que constitui hoje em dia a atual Cordilheira Oriental, foram afetadas por fenômenos térmicos que atingiram temperaturas de 340°C. Estes resultados são concordantes com os valores de temperaturas apresentados por Hebrard (1985) para a evolução geodinâmica desta parte da cordilheira e correspondem, igualmente, a valores aproximados das temperaturas determinadas por Ordóñez (1993) para a formação das esmeraldas colombianas.

Na Figura 51, observa-se também um forte aporte de calor com elevação das isotermas e aumento do gradiente durante a fase inicial de extensão da bacia. Tais fenômenos devem ter afetado alguns parâmetros sensíveis às paleotemperaturas ou mudanças no gradiente geotérmico, tais como a cristalinidade da illita e a reflactância da vitrinita. No entanto, este modelo reflete a somatória de todos os eventos térmicos que afetaram os sedimentos até hoje, incluindo os que ocorreram no Mioceno-Pleistoceno, ou seja aqueles posteriores à subsidência da bacia.

A figura anterior mostra, igualmente, que a base da seqüência cretácea da cordilheira atingiu temperaturas de 275°C (atingindo também ≈340°C no sul da bacia), valores de temperatura correspondentes a um metamorfismo muito leve. Estas condições permitem explicar a existência de uma certa "xistosidade" nas formações Paja e Lutitas de Macanal, bem como o desenvolvimento de muscovita e de pirofilita em certas áreas da base da seqüência. Com base neste diagrama, pode se sugerir que, a tal temperatura, águas conatas poderiam ter migrado, através de zonas de fratura, e lixiviado, transportado e precipitado íons preexistente dentro destas camadas. Tal seria a origem dos íons envolvidos para a cristalização da esmeralda e minerais associados sem, o aporte de materiais ígneos e/ou metamórficos.

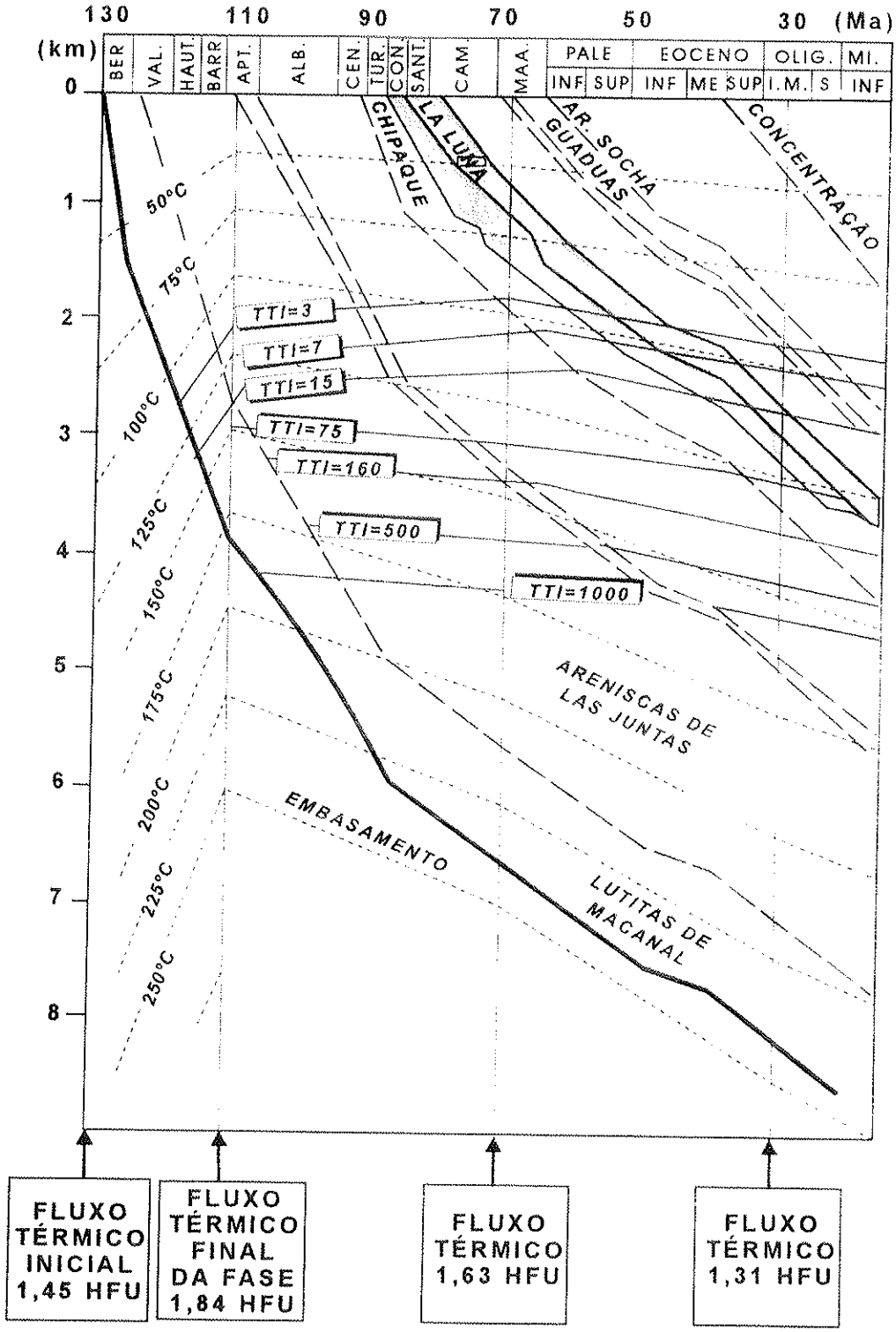


Figura 51 – Diagrama geoistórico da parte central na bacia da cordilheira Oriental com isotermas e curvas TTI. Modificada de Fabre, 1983.

12. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

De todas as ocorrências de esmeralda conhecidas até hoje, os depósitos esmeraldíferos colombianos apresentam como característica principal seu ambiente geológico mundialmente único. As esmeraldas são encontradas em veios e fraturas preenchidas pelos minerais ganga cortando ou se alinhando ao longo de estratos de rochas sedimentares marinhas de idade cretácea, depositados numa antiga bacia profunda.

As associações minerais das ocorrências de esmeralda são semelhantes em quase todas as minas, sendo compostas de carbonatos, sulfetos, sulfatos, albita e quartzo como minerais principais. Em menor quantidade ocorrem dolomita, ankerita, malaquita, azurita, mica, esfalerita, euclásio, calcopirita e parisita, um fluorocarbonato de terras raras.

As quantidades absolutas dos minerais de ganga variam em função de condições locais de supersaturação e precipitação concomitante de minerais durante a passagem de fluidos pelas litologias.

Estes fluidos afetaram o quimismo das rochas sedimentares lixiviando elementos contidos e formaram posteriormente os minerais estudados nesta tese.

Esta ocorrência suscitou o interesse científico de geólogos de várias partes do mundo e desde o início do século xx foram publicados muitos trabalhos refletindo em menor ou maior grau a linha do pensamento geológico da época em questão. Assim, existem as mais diversas teorias sobre a formação e a idade destas ocorrências de esmeralda com grande enfase de participação de fontes ígneas para o aporte de berílio, o elemento químico necessário para a formação do berilo.

Paralelamente ao estudo destas minas de esmeralda por grupos canadenses e franceses foi iniciado pelo autor esta pesquisa através de trabalhos de campo e com os meios analíticos disponíveis foram investigados, além da mineralogia, a geoquímica de isótopos estáves (δO, OH) e radioativos (Rb/Sr) e a distribuição de elementos terras raras em minerais e rochas a fim de contribuir para um melhor conhecimento das condições de formação destes depósitos e de esclarecer dúvidas no que diz respeito da idade das mesmas.

Os dados obtidos de elementos terras raras são de grande valor e, no caso, a mais extensa base de dados existente sobre esta região.

Foi possível definir um padrão de distribuição de elementos terras raras (ETR) para áreas tectonizadas, mas não mineralizadas com berilo, perto das localidades de Murca-La Palma. Os espectros de ETR de carbonatos de veios, com uma mineralogia muito semelhante daquela das áreas esmeraldíferas, mostram fortes anomalias negativas de cério e positivas de európio. Pela comparação destas características, especialmente das anomalias negativas de cério, com distribuições tanto de rochas quanto de fluidos era possível de demonstrar a influência de ambiente marinho na formação dos fluidos, os quais precipitaram os carbonatos dos veios.

A forte anomalia positiva de európio, neste caso, era um aspecto hereditário do fluido gerado seja pela interação do mesmo fluido quente com plagioclásio enriquecido em Eu ou seja pelas condições oxi-redutoras locais, já que tanto a água do mar quanto os sedimentos formados no fundo marinho não mostram fortes anomalias de európio.

Altas temperaturas, porém, acima de 200°C em condições de oxidação produzem estas anomalias, como foi mostrado para águas termais de alta temperatura.

Os espectros de ETR de carbonatos em associação com esmeraldas dos dois cinturões são comparáveis. Eles mostram relativamente altas concentrações de ETR, porém com diferenças notáveis no caso de minerais do cinturão Oriental, os quais são menos enriquecidos. Os espectros não mostram as fortes anomalias de európio e de cério mencionadas anteriormente no caso da região de Murca-La Palma.

Além do mais, nas áreas mineralizadas em berilo a presença de pirita em grande quantidade é notável ao contrario da região de Murca-La Palma. Já que o comportamento microtermobarométrico de inclusões fluidas em minerais das duas áreas mostram grande semelhança, e, indicando também similaridade na composição e condições de P e T dos fluidos, o fator decisivo para a diferença dos espectros de ETR deve residir na maior força redutora do ambiente geoquímico das áreas esmeraldíferas.

A co-cristalização de pirita com esmeralda, evidenciada pela inclusão de pequenos cristais de pirita em esmeralda é evidência clara da presença de H_2S nos fluidos das áreas mineralizadas de esmeralda, provando o caráter redutor.

Em Muzo, os ETR foram lixiviados dos folhelhos, transportados pelo fluido mineralizante e parcialmente precipitados nos veios carbonatados, como é sugerido pela presença de parisita (ΣETR=60%), calcita e dolomita encontradas junto à esmeralda (ΣETR 300 ppm). Estes folhelhos favoreceram a migração dos ETR, pois o

alto conteúdo em matéria orgânica e o incremento da atividade do CO_3^{2-} (gerado pela decomposição da matéria orgânica) aumentaram a acidez do fluido mineralizante e removeram os ETR.

Os dados sugerem que os fluidos no seu processo de migração foram empobrecendo cada vez mais o folhelho e levando os ETR aos lugares por onde percolavam, para logo precipitá-los em fissuras ou fraturas junto aos carbonatos ou formando minerais próprios, como por exemplo a parisita, encontrada somente em Muzo.

Comparando-se as abundâncias dos ETR nos carbonatos tanto do Cinturão Oriental como do Cinturão Ocidental percebe-se que as amostras do Cinturão Ocidental mostram relativamente maiores quantidades de ETR. Este fato pode ser explicado pela maior abundância de folhelhos negros ricos em ETR no pacote de rochas sedimentares no Cinturão Ocidental e, conseqüentemente, pelo acumulo maior de ETR.

Os estudos geoquimicos de Rb e Sr, realizados durante este projeto, nas esmeraldas colombianas mostraram teores muito baixos mas uma dispersão suficiente dos valores destes elementos. Estes fatores combinados com disturbios geológicos, tais como falhamentos, eventos termais posteriores da formação com fluidos hidrotermais associados, entre outros, não propiciaram um alinhamento perfeito dos dados analíticos para a confecção de isócronas ideáis e/ou precisas.

Assim era necessário o uso de errócronas, porém com conteúdo geológico. Foi possível estabelecer duas errocronas de 67 Ma. para os depósitos do Cinturão Ocidental e de 65 M.a para Chivor, no cinturão Oriental. Algumas diferenças no quimismo relacionadas com a interação fluido-rocha e com as litologias da seqüência estratigráfica nos cinturões permitiram explicar as diferenças notadas entre as razões isotópicas iniciais para as esmeraldas dos dois cinturões esmeraldíferos colombianos.

Em geral, a razão inicial do material do Cinturão Ocidental (≅0,713), mostra-se relativamente baixa e poderia indicar alguma interação com o Sr marinho, enquanto a mesma razão no outro cinturão (0,746) é alta, denotando claramente uma influencia de materiais isotópicamente maduros, provavelmente com influencia continental.

Interpretações geocronológicas das errócronas, em conjunto com os dados de Vidal *et al.* (1992), permitiram determinar uma idade aparente para estas esmeraldas de 67 a 65 Ma, idade compatível com a situação geológica das áreas esmeraldíferas,

encontradas na parte central da Cordilheira Oriental, as quais faziam parte de uma bacia de sedimentação, submersa durante o Cretáceo, onde por subsidência térmica os fluidos presos dentro dos sedimentos atingiram temperaturas até 350°C.

Nas áreas que hoje ocupam o Cinturão Ocidental, os fluidos ficaram presos dentro de sedimentos oceânicos, fato coeherente com a razão inicial $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0,713) da esmeralda destas localidades, a qual encontra-se dentro da faixa de sedimentos associados com águas oceânicas; o fato anterior é reconfirmado pela existência em abundância de folhelhos e lamitos calcários, como rocha encaixante.

No Cinturão Oriental, possivelmente, houve interação entre fluidos provenientes de águas oceânicas e rochas sedimentares pré-existentes, estas últimas originadas a partir de materiais de idade Arqueana do escudo da Guiana ou de idade Precambriana ou Paleozóica dos paleoaltos pre-existentes (Floresta, Quetame e/ou Santander), as quais foram retrabalhadas até constituir arenitos e materiais pelíticos, fato demostrado geológicamente tanto na estratigrafia da região, como pela razão inicial $^{87}Sr/^{86}Sr$ do material de Chivor (0,746), maior que a do outro cinturão.

É notável que os nossos dados isocrónicos provisórios de Rb^{87}/Sr^{86}, para as esmeraldas do Cinturão Oriental (Chivor), aproximam-se dos valores de idades $^{40}Ar/^{39}Ar$ determinados em micas (62 à 68 Ma) e apresentados por Cheilletz *et al.* (1994 e 1997) como idades das esmeralda deste cinturão. No entanto, determinações de idades pelo método de $^{40}Ar/^{39}Ar$, para micas das minas de esmeralda do Cinturão Ocidental acusaram idades de somente 31 até 38Ma, contrastando muito com as idades indicadas pelo conjunto de dados geocronológicos determinados nesta tese, os quais indicam 67Ma para as esmeraldas investigadas do Cinturão Ocidental.

Como evidência clara de que as idades de 32-38 Ma, determinadas por Cheilletz *et al.* (1991), não correspondem à evolução isotópica do sistema Rb/Sr, imprimida nas esmeraldas, foram calculados os valores isotópicos de $^{87}Sr/^{86}Sr$ para diversas razões Rb^{87}/Sr^{86} e uma idade assumida de 33 Ma, considerando-se uma faixa de valores $^{87}Sr/^{86}Sr$ iniciais. Todos os valores de $^{87}Sr/^{86}Sr$ determinados neste trabalho e os dados extraídos de Vidal *et al.* (1992) mostraram-se muito maiores do que os da "isócrona de referência de 33 Ma", provando assim a idade mais antiga de 65 a 67 Ma como justificada.

Os estudos isotópicos de oxigênio dos silicatos e do hidrogênio, determinado a partir de água nos canais e nas IF destas esmeraldas e dos fluidos de IF de minerais

associados, indica para o fluido mineralizante, rico em ^{18}O (+10‰ <$\delta^{18}O$ H_2O< +18‰) uma origem de águas formacionais.

Os dados apresentados mostram que houve um forte enriquecimento em ^{18}O, no sistema água-esmeralda (+15,5‰ < $\delta^{18}O$ H_2O < + 17,1‰ no Cinturão Oriental, e no Ocidental de + 17,5‰ < $\delta^{18}O$ H_2O < +23,6‰). O valor calculado de $\delta^{18}O$ e H_2O nos diferentes depósitos corresponde a valores para águas "metamórficas", ou melhor, águas que interagiram com formações submetidas a uma alta diagênese, fenômenos diapíricos salinares e tectonismo como é o caso das formações que contêm as esmeraldas colombianas.

Em contraste, o valor para $\delta^{18}O$ e δD é maior que os obtidos para depósitos similares formados à temperaturas inferiores a 150°C . No entanto, altas temperaturas de formação, como as determinadas para estas esmeraldas, podem gerar $\delta^{18}O$ e δD com valores maiores a +12‰, os quais representariam o valor para as águas formacionais em bacias sedimentares, submetidas a condições de subsidência com gradientes geotermais altos.

Nestas condições, os fluidos são considerados como de origem "metamórfica" com registro geoquímico marcado pela dissolução de evaporitos. A origem magmática proposta por vários autores para as esmeraldas colombianas é totalmente descartada pelos dados isotópicos apresentados.

Tais esmeraldas formaram-se num ambiente de folhelhos negros, marinhos, geradas pela redução de uma salmoura rica em sulfatos, quando houve interação de águas formacionais e matéria orgânica que liberaram o berílio e elementos cromóforos para cristalizar esta gema.

Estudos bibliográficos e experimentais que indicam que as formações sedimentares que contém os veios esmeraldíferos mineralizados foram submetidas a temperaturas até 350°C, valores correspondentes a um metamorfismo muito leve. Isto permite explicar a presença de certa "xistosidade" nas rochas das formações sedimentares que contém as esmeraldas, bem como o desenvolvimento de minerais, como por exemplo, a muscovita e pirofilita em certas minas de esmeralda. Com base nestes dados, pode sugerir-se que, a tal temperatura, águas conatas poderiam ter migrado, através de zonas de fratura e ter lixiviado, transportado e precipitado íons pre-existentes dentro das camadas. Tal seria a origem dos íons envolvidos para a

cristalização da esmeralda e minerais associados sem um aporte de materiais ígneos e/ou metamórficos.

As esmeraldas colombianas precipitaram a partir de fluidos hidrotermais sedimentares que percolaram por salmouras cretáceas, em temperaturas até os 350°C. Estes fluidos continham entre 30 e 40%, em peso, de NaCl±KCl, com pequenas proporções de Ca e Mg. Tais fluidos migraram aproveitando zonas de fragilidade, onde misturaram-se com outros compostos químicos tais como o H_2S e CH_4, derivado dos folhelhos ricos em matéria orgânica. A oxidação desta matéria produz CO_2, o qual elevou pressão do fluido, gerando fenômenos de brechamento.

Se propõe para a gênese destas esmeraldas um modelo sedimentar, semelhante ao tipo Vale do Mississipi de alta temperatura, onde o berílio teve uma origem local. A origem dos fluidos hidrotermais responsáveis pela transferência catiônica foi estimada pela medida de isótopos de oxigênio e hidrogênio. O cálculo de $\delta^{18}O$ e de δD, para uma temperatura entre 300 e 350°C, para a esmeralda, o quartzo e a calcita associados indica valores correspondentes com águas formacionais associadas com movimentos diapíricos e/ou tectônicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AINES, R. D. & ROSSMAN, G. R. (1984) The high temperature behavior of water and carbon dioxide in cordierite and beryl. **American Mineralogist, 69** : 319-327.

ALDERTON, D. & BEVINS, R. (1996) P-T Conditions in the South Wales Coalfield: evidence from coexisting hydrocarbon and aqueous fluid inclusions. **Journal of the Geological Society, 153** : 265-275.

ALMEIDA, S. F. H.; SIGHINOLFI, G. P.; GALLI, E. (1973) Contribution to the crystal chemistry of beryl. **Contribution to Mineralogical and Petrological, 38** : 279-290.

ALVAREZ, J. A. (1983) Geologia de la Cordillera Central, occidente colombiano y petroquímica de los intrusivos granitoides Mesocenozóicos. **Ingeominas, 26** : 1-175.

AMARAL, G. (1990) Regressão com variáveis sujeitas à imprecisão: Uma abordagem pelo método de Monte Carlo. **Boletim do Instituto de Geociências, USP, 21**: 47-52.

ANDERSON, G. M. & MACQUEEN, R. W. (1982) Ore deposit models. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits. **Geoscience Canada, 9** : 108-117.

ANDERSON, T. & ARTHUR, M. (1983) Stables isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems *In*: ARTHUR, M.; ANDERSON, T.; KAPLAN, I.; VETZER, S.; LAND, L. (ed.) **Stables isotopes in sedimentary geology**. Dallas. p.1-151.

ARHAN, T. (1993) Análisis estructural de los yacimientos esmeraldíferos de la zona este de la Cordillera Oriental de Colombia. **MINERALCO.** Informe s/n. 44p.

ARIF, M.; FALLICK, A. E.; MOON, A. E. (1996) The genesis of emeralds and their host rocks from Swat, northwestern Pakistan: A stable-isotope investigation. **Mineralium Deposits, 31** : 225-268.

AURISICCHIO, C.; FIORANTI, G.; GRUBESSI, O.; ZANASSI, P. (1988) Reappraisal of the crystal chemistry of beryl. **American Mineralogist, 73** : 826-837.

BACHU, S.; RAMON, J. C.; VILLEGAS, M. E.; UNDERSCHULTZ, J. R. (1995) Geothermal regime and thermal history of the Llanos Basin, Colombia. **The American Association of petroleum Geologist Bulletin, 79** (1) : 116-129.

BAKAKIN, V. V. & BELOV, N. Y. (1962) Crystal chemistry of beryl's. **Geochemistry, 5** : 484 - 500.

BALASHOV, Y.; RONOV, A.; MIGDISOV, A.; TURANSKAYA. N. (1964) The effect of climate and facies environment on the fractionation of the rare earths during sedimentation. **Geochemistry International, 4** : 951-969.

BALISTRIERI, L. A. & MURRAY, J. W. (1984) Marine scavenging: Trace metal adsorption by interfacial sediment from MANOP site H. **Gechimica et Cosmochimica Acta, 48** : 921-929.

BANKS, D.; GIULIANI, G.; CHEILLETZ, A.; RUEDA, F. (1995) Chemistry and source of the fluids in the Colombian emerald deposits. **Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía, 18** (1) : 20-21.

BANKS, D.; YARDLEY, B.; CAMPBELL, R.; JARVIS. K. (1994) REE composition of an aqueous magmatic fluid: a fluid inclusion study from the Capitan Pluton, New Mexico. **Chemical Geology, 113** : 259-272.

BANKS, D.; YARDLEY, B.; GIULIANI, G.; CHEILLETZ, A.; RUEDA, F. (1995) Chemistry and source of the high temperature brines in the Colombian emerald deposits. *In*: PASAVA; KRÍBEK; ZÁK (ed.) **Mineral deposits**. Rotterdam, Balkema. p.557-560.

BARRERO, D. (1979) Geology of the Central Western Cordillera, west of Buga and Roldanillo, Colombia. **Instituto Nacional de Investigaciones Geológico Mineras**, 4 : 1-75.

BARRIGA, A. M. (1948) Esmeraldas de Colombia. *In*: DOMINGUEZ, R (ed.) **Historia de las esmeraldas**. Bogotá, Gráficas Ducal. p.191-197.

BARTON, M. D. (1986) Phase equilibria and thermodynamic properties of minerals in the BeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O (BASH) system, with petrologic applications. **American Mineralogist, 71** : 277-300.

BAU, M. & MÖLLER (1991) RRE systematics as source of information on minerogenesis. In: PAGEL, M. & LEROY, J. (ed.) **Source, Transport and Deposition of Metals.** Rotterdam, Balkema. p.17-20.

BELLANCA, A.; MASETTI, D.; NERI, R. (1997) Rare earth elements in limestone/marlstone couplets from the Albian-Cenomanian Cismon section

(Venetian region, northern Italy): Assessing REE sensitive to environmental chances. **Chemical Geology, 141** : 141-152.

BELLO, R.; ROMERO-ORDÓÑEZ, F.; FUZIKAWA, K.; PIMENTA, M.; SVISERO, D.; SCHULTZ-GÜTTLER, R. (1995) Caracterização das inclusões fluidas das esmeraldas de Muzo, Pacho, Coscuez e Yacopí, Colômbia. **Revista Escola de Minas, Ouro Preto, 49** (2) : 127-130.

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°C. **Russian Journal of Inorganic Chemistry, 4** (1) : 80-84.

BEUS, A. A. & DIKOV, Y. P. (1967) **The geochemistry of beryllium in the processes of endogenetic mineralization**. Moscow, Nedra. 340p.

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

BEUS, A. A. & SOBOLEV, B. (1963) Geochemistry of Beryllium in high temperature postmagmatic mineralization. **Geochemistry, 3** : 297-304.

BEUS, A. A. (1956) Geochemistry of Beryllium. **Geochemistry, 5** : 511-531.

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. (1979) Sodium-A geochemical indicator of emerald mineralization in the Cordillera Oriental, Colombia. **Journal of Geochemical Exploration, 11** : 195-208.

BEUS, A. A.; SOVOLEV, B. P.; DIKOV, Y.P. (1963) Geochemistry of beryllium in high temperature postmagmatic mineralization. **Geochemistry, 3** : 316-323.

BLANCO, O. F. & ROJAS, M. N. (1993) **Caracterización geoquímica de las esmeraldas Colombianas por el método de la microsonda y la relación con su mineralización.** Bogotá, 108 p. (Tese de Graduação, Departamento de Geociências, Universidade Nacional da Colômbia).

BOSSHART, G. (1991) Emeralds from Colombia (Part 1). **The Journal of Gemmology, 22** (6) : 355-361.

BOSSHART, G. (1991) Emeralds from Colombia (Part 3). **The Journal of Gemmology, 22** (8) : 500-503.

BRAGG, W. L. & WEST, J. (1926) The structure of beryls. $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. **Proceedings of the Royal Society of London, A-111** : 691-714.

BRATTLI, B. (1996) Rectorite-pyrophyllite-chlorite-illite assemblage in pelitic rocks from Fómeque Formation, Central Eastern Cordillera, Colombia. **Geologia Colombiana, 20** : 123-132.

FREY, M. & BUCHER, K. (1994) **Petro-genesis of meta-morphic rocks**. 6. ed. Berlin, Springer-Verlag. 318p.

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

BURGL, H. (1961) História geológica de Colombia. **Revista de la Academia Colombiana de las Ciencias Exactas físicas y Naturales, 11** (43) : 137-194.

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

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

BURNHAM, C. W. (1991) **LCLSQ-8.4 Least-squares refinement of Crystallographic lattice parameters for IBM PC/XT/AT and compatibles**. Cambridge, Department of Earth & Planetary Sciences Harvard University. 80p.

BURT, D. M. (1978) Multisystems analysis of beryllium mineral stabilities: The system $BeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. **American Mineralogist, 63** : 664-676.

CAMPBELL, C. & BURGL, H. (1965) Section through the Eastern Cordillera of Colombia, South America. **Geological Society of America Bulletin, 76** : 567-590.

CAPOVILLA, M. M. (1995) **Aspectos petrogenéticos e metalogenéticos das jazidas de esmeralda de Carnaíba e Socotó, BA**. São Paulo, 197p. (Dissertação de Mestrado-Instituto de Geociências/USP).

CAPUANO, R. M. (1993) Evidence of fluid flow in microfractures in geopressured shales. **The American Association of Petroleum Geologist Bulletin, 77** (8) : 1303-1314.

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

CHAVEZ-GIL, T.; ROMERO-ORDOÑEZ, F.H.; RUBIANO, L. M.; SCHULTZ-GÜTTLER. R. A. (1997) Características mineralógicas y petrológicas de la Euclasa del distrito minero de Chivor Colombia. **Geología Colombiana, 22** : 171-187.

CHEILLETZ, A.; FÉRAUD, G.; GIULIANI, G.; RODRIGUEZ, C. (1991) $^{40}Ar/^{39}Ar$ laser-probe dating of the Colombian emerald deposits: Metallogenic implications. *In*: PAGEL, M. & LEROY, J. (ed.) **Source, Transport and Deposition of Metals.** Rotterdam, Balkema. p.373-376.

CHEILLETZ, A.; FÉRAUD, G.; GIULIANI, G.; RODRIGUEZ, C. (1994) Time-Pressure and temperature Constrains on the Formation of Colombian Emeralds: An $^{40}Ar/^{39}Ar$ Laser Microprobe and Fluid Inclusions Study. **Economic Geology, 89** : 361-380.

CHEILLETZ, A.; GIULIANI, G.; ZIMMERMANN, J.L.; RIBEIRO-ALTHOFF. (1995) Ages, geochemical signatures and origin of Brazilian and Colombian emerald deposits: A magmatic versus sedimentary model. *In*: PASAVA; KRÍVEK; ZÁK (ed.) **Mineral deposits**. Rotterdam, Balkema. p.569-572.

CHEILLETZ, A. & GIULIANI, G. (1996) The genesis of Colombian emeralds: A restatement. **Mineralium Deposita, 31** : 359-364.

CHEILLETZ, A.; GIULIANI, G.; BRANQUET, Y.; LAUMONIER, B.; SANCHEZ, A.; FÉRAUD, G.;ARHAN, T. (1997) Datation K-Ar et 40Ar/39Ar à 65±3 Ma des gisements d'emeraude du distric de Chivor-Macanal: argument en faveur d'une déformation précoce dans la Cordillèra orientale de Colombie. **Compte Rendus de L' Academy de Sciences Paris, 324** (2) : 337-369.

CHIBA, H.; HUSAKABE, M.; HIRAMO, S.; MATSUO, S.; SOMIYA, S. (1981) Oxygen isotope fractionation factors between anhydrite and water from to 100 to 550°C. **Earth Planetary Science. Letters, 53** : 55-62.

CLAUER, N. (1979) A new approach to Rb-Sr dating of sedimentary rocks. *In*: JAGER, E. & HUNZIKER, J. (ed.) **Lectures in Isotope Geology**. New York, Springer-Verlag. 329p.

COCHERIE, A.; JOHAN, V.; ROSSI, P.; STEMPROK, M. (1991) Trace element variations and lanthanide tetrad effect studied in a variscan lithium albite granite: Case of the Cinovec Granite (Czechoslovakia). *In*: PAGEL, M. & LEROY, J. (ed.) **Source, Transport and Deposition of Metals.** Rotterdam, Balkema. p.745-749.

COLE, D. & OHMOTO, H. (1986) Kinetic of isotopic exchange at elevated temperatures and pressures. *In*: VALLEY; TAYLOR; O'NEIL (ed.) **Stable isotopes in high temperature Geological Processes.** Reviews in Mineralogy, **16** : 41-87.

COLLETTA, B.; HEBRARD, F.; LETOUZEY, J.; WERNER, P.; RUDKIEWICZ, J.L. (1990) Tectonic style and Crustal structure of Eastern Cordillera (Colombia) from a balanced cross-section. *In*: LETOUZEV, J. (ed.) **Petroleum and tectonics in Mobile Belts**. Paris, Editions Technip. p.81-100.

COMPSTON, W. & PIDGEON, R. (1962) Rubidium-strontium dating of shales by the total-rock method. **Journal of Geophysical Research, 67** : 3493-3502.

CONDIE, K. (1991) Another look at rare earth elements in shales. **Geochimica et Cosmochimica Acta, 55** : 2527-2531.

COOPER, M. A.; ADDISON, F. T.; ALVAREZ, R.; CORAL, M.; GRAHAM, R. H.; HAYWARD, A.; HAWE, S.; MARTINEZ,J.; NAAR, J.; PEÑAS, R.; PULHAM, A.J.; TABORDA, A. (1995) Basin development and tectonic history of the Llanos Basin, Eastern Cordillera, and Middle Magdalena Valley, Colombia. **The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 79** (10) : 1421-1443.

CORRENS, C.; SHAW, D.; TUREKIAN, K.; ZEMANN, J. (1969) **Beryllium.** *In*: WEDEPOHL, K.H. (ed.) **Handbook of Geochemistry**. Berlin. Springer-Verlag. p.34-67.

CRAWFORD, M. L.; FILER, J.; WOOD, C. (1979) Saline fluid inclusions associated with retrograde metamorphism. **Bulletin Minéral, 102** : 562-568.

CRAWFORD, 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** : 1135-1159.

CROCK, J. G & LICHTE, F. R. (1982) Determination of rare earth elements in geological materials by inductively Coupled Argon Plasma Atomic Emission Spectrometry. **Analytical Chemistry, 54** (8) : 1329-1331.

DATE, A. & GRAY, A. (1993) **Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry**. 2. ed. London, Blackie Academic & Professional. 254p.

DEER, W.; HOWIE, R.; ZUSSMAN, J. (1962) **Rock-forming minerals.** Londres. Longmans. 333p.

DENGO, C. A. & COVEY, M. (1993) Structure of Easter Cordillera of Colombia: Implications for trap styles and regional tectonics. **The American Association of Petroleum Geologist Bulletin, 77** (8) : 1315-1337.

DICKIN, A. P. (1995) **Radiogenic isotope geology**. 1. ed. Cambridge University Press. 490p.

DISSANAYAKE, C. B. (1984/1985) Metals in algal mats - a geochemical study from Sri Lanka. **Chemical Geology, 47** : 303-320.

DUCHI, G.; FRANZINI, M.; GIAMELLO, M.; ORLANDI, P.; RICCOBONO, F. (1993) The iron-rich beryls of Alpi Apuane. Mineralogy, Chemistry and fluid inclusion. **Neues Jahrbuch Mineralogie, 5** : 193-207.

DUQUE CARO, H. (1990) The Choco block in the northwestern corner of South America: Structural, tectonos stratigraphic and paleoogeographi implications. **Journal of South American Earth Science, 3** : 1-14.

DUROC-DANNER, J. M. (1996) Euclase from Colombia showing three-phase inclusions. **The Journal of Gemmology, 25** (3) : 175-176.

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

ELDERFIELD, C.; HAWKESWORTH, C.; GREAVES, M. (1981) Rare earth element geochemistry ferromanganese nodules and associated sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta, 45** : 513-528.

ELLIS, A. J. & MAHON, W. A. (1977) **Geochemistry and Geothermal System**. New York, Academic Press. 329p.

EREL, Y. & STOLPER, E. M. (1993) Modeling of rare-earth element partitioning between particles and solution in aquatic environments. **Geochimica et Cosmochimica Acta, 57** : 513-518.

ESCOBAR, R. R. (1975) Geología y Geoquímica de las minas de esmeraldas de Gachalá (Cundinamarca). **Boletín Geológico, 22** (3) : 119-153.

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

ETAYO, F. (1985) **Proyecto Cretácico**. Publicación geológica especial No 16, Ingeominas, Bogotá. 150p.

EUGSTER, H. P. (1985) Oil shales, evaporites and ore deposits. **Geochimica et Cosmochimica Acta, 49** : 619-635.

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

FABRE, A. (1981) Estratigrafía de la Sierra Nevada del Cocuy, Boyacá y Arauca, Cordillera Oriental (Colombia). **Geología Norandina, 4** : 3-11.

FABRE, A. (1983) La subsidencia de la Cuenca del Cocuy (Cordillera Oriental) durante el Cretáceo y el Terciario inferior primera parte estudio Cuantitativo de la Subsidencia. **Geología Norandina, 8** : 49-61.

FABRE, A. (1987) Tectonique et génération d'hydrocarbures: Um modèle de l'evolution de la Cordillère Orientale de Colombie et du bassin des Llanos pendant le Crétacé et le Tertiaire. **Arch. Science Genève, 40** (2) : 145-190.

FALLICK, A. & BARROS, J. (1987) A stable-isotope investigation into the origin of beryl and emerald from the Poranga deposits, Goias State, Brazil. **Chemical Geology, 66** : 293 - 300.

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

FAURE, G. & POWELL, J. (1972) **Strontium Isotope Geology**. 2. ed. New York, Springer-Verlag. 188p.

FAURE, G. (1986) **Principles of Isotope Geology**. 2. ed. New York. John Wiley & Sons, Inc. 589p.

FAURE, G.; CROCKET, J.; HURLEY, P. (1967) Some aspects of the geochemistry of strontium and calcium in the Hudson Bay and the Great Lakes. **Geochimica et Cosmochimica Acta, 31**: 451-461.

FIELD, C. W. & FIFAREK, R. H. (1985) Light stable-isotope systematics in the epithermal environments. In : BERGER, B. R. & BETHKE, P. M. (ed.) **Geology and Geochemistry of Epithermal systems**. Reviews in Economic Geology, 2. Book Crafters, Inc. Society of Economic geologist. p.99-125.

FLANINGEN, E.; BRECK, D.; MUMBACK, N.; TAYLOR, A. (1967) Characteristics of synthetic emeralds. **American Mineralogist, 52** : 744-772.

FLEET, A. (1984) Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. *In*: Henderson, P. (ed.) **Rare earth element geochemistry**. New York, Elsevier p.343-369.

FORERO, A. (1990) The basement of the Eastern Cordillera, Colombia: An allochthonous terrain in Northwestern south America. **Journal of South American Earth Sciences, 3** (2-3) : 141-151

FORERO, H (1987) Esmeraldas. *In*: Publicaciones Geológicas Especiales del Ingeominas (ed.) **Recursos Minerales de Colombia**. Bogotá, Ingeominas. p.567-605.

FRANZ, G. & MORTEANI, G. (1981) The system BeO-Al2O3-SiO2-H2O: Hydrothermal investigation of the stability of beryl and euclase in the range from 1 to 6 Kb and 400 to 800°C. **Neues Jahrbuch Mineralogie Abhandlungen, 140** : 273-299.

FRITSCH, P. & ROSSMAN, D. (1990) New technologies of the 1980's: Their impact in gemology. **Gems & Gemology, 26** : 69-71.

FRITSCH, P. & STOCKTON, D. (1987) Infrared spectroscopy in gem identification. **Gems & Gemology, 23** : 18-26.

FRITZ, P.; LODEMANN, M.; WEISE, S.; WOLF, M. (1991) Saline fluids in the KTB pilot Borehole. **Scientific Drilling, 2** : 231-243.

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

GAMMONS, C. H.; WOOD, S. A.; WILLIAMS-JONES, A. E. (1996) The aqueos geochemistry of the rare earth elements and yttrium: VI. Stability of neodymium

chloride complexes from 25 to 300°C. **Geochimica et Cosmochimica Acta, 60** (23) : 4615-4630.

GANGULI, M. & SAHA (1967) A reconnaissance of the system $BeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. **Indian Ceramic Society Transactions, 26** : 102-110.

GARCIA, M. & BOHORQUEZ, M. (1995) **Caracterización mineralógica y geoquímica de los carbonatos de tierras raras (Parisita-Codazzita) en el cinturón esmeraldífero colombiano.** Bogotá, 75 p. (Tese de Graduação. Departamento de Geociências, Universidade Nacional da Colômbia).

GARDNER, L. R. (1974) Organic versus inorganic trace metals complexes in sulfidic marine waters - some speculative calculations based on available stability constants. **Gechimica et Cosmochimica Acta, 38** : 1297-1302.

GARNICA, J. & PARRADO, R. (1987) **Estudio de la discordancia entre el Paleozoico y el Cretáceo en el área del proyecto hidroeléctrico del Río Guavio al este de Gachalá (Cundinamarca).** Bogotá, 140 p. (Tese de Graduação. Departamento de Geociências, Universidade Nacional da Colômbia).

GAVSHIN, V. M. (1991) **Sea water as a source of metals in black shales.** *In*: PAGEL & LEROY. (ed.) **Source, Transport and Deposition of Metals.** Rotterdam, Balkema. p.519-522.

GERLING, E. K.; SHUKOLYUKOV, Y.; MATVEYEVA, I. I. (1962) Determination of ages of beryl and other minerals containing inclusions by the Rb/Sr method. **Geochemistry, 1** : 74-80.

GIBBS, G. V.; BRECK, D. W.; MEAGHER, E. P. (1968) Structural refinement of hydrous and anhydrous synthetic beryl, $Al_2(Be_3Si_6)O_{18}$ and emerald $Al_{1.9}Cr_{0.1}(Be_3Si_6)O_{18}$. **Lithos, 1** : 275-285.

GIERÉ, R. (1996) Formation of rare earth minerals in hydrothermal systems. *In* JONES, A.; WALL, F.; WILLIAMS, T. (ed.) **Rare earth minerals, Chemistry Origin and Ore Deposits**. London, Chapman & Hall. p.105-141.

GINZBURG, A. I. (1955) On the question of the composition of beryl. **Trudy Mineralogicheskogo Muzeya, Akademiya Nauk SSSR, 7** : 56-57.

GINZBURG, A. I. (1959) Pheumatolytic – Hydrothermal beryllium deposits. **Geologiya Mestorozhdeniy Rudnaykh Elementov, 4**: 100-112.

GIULIANI, G., RODRIGUEZ, C.; RUEDA, F. (1990) Les gisements d'émeraude de la Cordillère orientale de la Colombie: nouvelles donnèes mètallogéniques. **Mineralium Deposita, 25** : 105-111.

GIULIANI, G.; SHEPARD, S.; CHEILLETZ, A.; RODRIGUEZ, C. (1992) Contribution de l'etude des phases fluides et de la géochimie isotopique $^{18}O/^{16}O$, $^{13}C/^{12}C$ à la genèse des gisements d'emeraude de la Cordillère orientale de la Colombie. **Compte Rendus de L' Academie de Sciences Paris, 314** (2) : 269-274.

GIULIANI, G.; CHEILLETZ, A.; ARBOLEDA, C.; CARRILLO, V.; RUEDA F.; BAKER, J. (1995) An evaporitic origin of the parent brines of Colombian emeralds: fluid inclusion and sulfur isotope evidence. **European Journal of Mineralogy, 7** : 151-165.

GIULIANI, G.; CHEILLETZ, A.; RUEDA F.; FÉRAUD, G.; FRANCE-LANORD, C. (1995) The genesis of Colombian emerald deposits: An unique example of beryllium mineralization developed in a black shale environment. *In*: PASAVA; KRÍVEK; ZÁK (ed.) **Mineral deposits.** Rotterdam, Balkema. p.943-946.

GIULIANI, G.; CHEILLETZ, A.; ZIMMERMANN, J.; RIBEIRO-ALTHOFF, A.; FRANCE-LANORD, C.; FERAUD, G. (1997) Les gisements d'emeraude du Brésil: genèse et typologie. **Cronique de la Recherche Minière, 526** : 17-61.

GIULIANI, G.; FRANCE-LANORD, C.; ZIMMERMANN, J. L.; CHEILLETZ, A.; ARBOLEDA, C.; CHAROY, B.; COGET, P., FONTAN, F., GIARD, D. (1997) Composition of fluids, ^{18}O of lattice oxygen in beryls: Genetic implications for Brazilian, Colombian and Afghanistan emerald deposits. **Geology Review** (In Inprint).

GOLDBERG, E. (1965) Minor elements in sea water. In: RILEY, J. & SKIRROW, G. (ed.) **Chemical Oceanograph**. New York, Academic Press. p.162-196.

GOLDSTEIN, S. & JACOBSEN, S. (1988) Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications for crustal evolution. **Earth and Planetary Science Letters, 87** : 249-265.

GOMES, C. (1984) Microssonda eletrônica: Princípios e aplicações na geologia. *In*: BLUCHER (ed.) **Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia**. São Paulo. p.159-208.

GOVOROV, I. & STUNZHAS, A. (1993) Mode of transport of Beryllium in alkali metasomatism. **Geokhimiya, 4**: 383-389.

GRAUCH, J. (1989) Rare earth elements in metamorphic rocks. *In*: LIPIN, B. & McKAY, G. (ed.) **Geochemistry and Mineralogy of rare earth elements**. Reviews in Mineralogy, 21 : 147-161.

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.

GRIGOR´YEV, N. A. (1970) On the behavior of Beryllium in the supergene zone. **Geochemistry International, 7** (5) : 775-782.

GRIGOR´YEV, N. A. (1986) Distribution of beryllium at the superface of the earth. **International Geology Review, 28** : 127-129.

GROSSI, J. & DUTRA, C. (1989) Fracionamentos dos elementos de terras raras e suas aplicações em metalogênese: Comportamento geoquímico em sistemas diversos. *In*: FORMOSO, NARDI, HARTMAN (ed.) **Geoquímica dos elementos de terras raras no Brasil**. p.123-142.

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

GUBELIN, E. & KOIVULA, J. (1992) **Photoatlas of inclusion in gemstones**. Zurich, ABC Editors. 532p.

GUERRERO, J. & GARCIA, A. (1986) **Cartografía geológica y prospección geoquímica en la mina de esmeraldas "El Indio", Muzo (Boyacá).** Bogotá, 144p. (Tese de Graduação-Departamento de Geociências, Universidade Nacional da Colômbia).

GUILHAUMOW, N.; TOURAY, J.; BOUHLEL, S. (1988) Stretching of hydrocarbon fluid inclusions in fluorite at 200 and 400 bars confining pressure. Applications to low-pressure geobarometry. **Bulletin Mineral, 111** : 421-426.

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

HALL, W. & FRIEDMAN, I. (1969) Oxygen and Carbon isotopic composition of ore and host rock of selected Mississippi Valley Deposits. **Geological Survey Professional Paper, 650-C** : 134-139.

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

HAWTHORNE, F. & CERNY, P. (1977) The alkali-metal positions in Cs-Li beryl. **Canadian Mineralogist, 15** : 414-421.

HEBRARD, F. (1985) **Les foots-hills de la Cordillère Orientale de Colombie entre les rios Casanare et Cusiana. Evolution géodynamique depuis l'Eo-Crétacé**. Paris, 162p. (Tese 3ᵉ Cycle - Universidade Pierre et Mèri Curie).

HEINRICH, E. W. (1966) **The geology of carbonatites**. Chicago, Rand McNally and Co. 555p.

HENDERSON, P. (1996) The rare earth elements: Introduction and Reviews. *In*: JONES, P.; WALL, F.; WILLIAMS, T. (eMcLAUGHLIN, D.; & ARCE, M. (1971) Recursos minerales de la parte de los departamentos de Boyacá y Meta. **Boletín del Servicio Geológico Nacional, 9** (1) : 1-102.

HENN, U.; VON PLATEN, H.; HOFMEISTER, W.; BANK, H. (1992) Physical and chemical properties of gem parisite from Muzo, Colombia. **Neues Jahrbuch Für Mineralogie Monatshefte, 6** (H.6) : 258-264.

HENRICH, C. A.; BAIN, J. H.; FARDY, J. J.; WARING, C. L. (1993) Br/Cl Geochemistry of hydrothermal 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 seawater and brines from salts pans-Main components and Bromine distribution. **Contributions to Mineralogy Petrology, 40** : 1-24.

HSU, L. C. (1983) Some phase relationship in the system BeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O with comments of the effect of HF. **Geological Society of China, 5**: 33-46.

HUBACH, E. (1956) Exploración de nuevos yacimientos en Muzo (Boyacá). **Informe del Servicio Geológico Nacional, 1188** : 123-145.

HURLBUT, C. & KAMMERLING (1991) **Gemology**. 2. ed. New York, John Wiley & Sons, inc. 335p.

HURLBUT, C. & KLEIN, C. (1991) **Manual de Mineralogía de Dana.** 3. ed. Barcelona. Reverté. 564p.

IRVING, E. M. (1971) Evolución estructural de los Andes más septentrionales de Colombia. **Boletín Geológico**, 19 (2) : 1-90.

JACKSON, S. & BEALES, F. W. (1967) A aspect of sedimentary basin evolution: The concentration of Mississippi Valley-type ores during late stages of diagenesis. **Canadian Bulletin of Petrology and Geology, 15** : 383-433.

JAHNS, R. (1956) The study of pegmatites. **Economy Geology, 50** : 1025-1030.

JARVIS, J.; WILDEMAN, T.; BANKS, N. (1975) Rare earths in the Leadville limestone and its marble derivates. **Chemical Geology, 16** : 27-37.

JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S (1992) **Handbook of inductively coupled plasma Mass Spectrometry**. 1 ed. Glasgow and London, Blackie. 380p.

JOHANNESSON, K. H.; LYONS, B. W.; YELKEN, M. A.; GAUDETTE, H. E.; STETZENBACH, K. J. (1996) Geochemistry of the rare-earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: Complexation behavior and middle rare-earth element enrichments. **Chemical Geology, 113** : 125-144.

JOHNSON, P. W. (1961) The Chivor Emerald Mine. **The Journal of Gemmology, 8** (4) : 126-152.

JONES, P. (1995) Geodynamic Evolution of the Eastern Andes, Colombia-An alternative hypothesis. *In* : TANKARD, R.; SUAREZ, S.; WELSINK, H. J. (ed.) **Petroleum Basins of South America.** American Association of Petroleum Geologist Memoir. p.647-658.

JONES, P.; WALL, F.; WILLIAMS, T. (1996) **Rare earth minerals, Chemistry, Origin and Ore Deposits**. The Mineral Society Series, 7. London, Charman & Hall. 310p.

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

JULIVERT, M. (1970) Cover and basement tectonics in the Cordillera Oriental of Colombia, South America and comparison with some other folded chains. **Geological Society of America Bulletin, 81** : 3623-3646.

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** : 343-358.

KAMMER, A. & MOJICA, J. (1996) Una comparación de la tectónica de basamento de las Cordilleras central y Oriental. **Geología Colombiana, 20** : 93-106.

KAWASHITA, K. (1972) **O método Rb-Sr em rochas sedimentares. Aplicação para as bacias do Paraná e do Amazonas**. São Paulo, 111p. (Tese de Doutorado – Instituto de Geociências/USP).

KAWASHITA, K. (1996) **Rochas carbonáticas Neoproterozóicas da América do Sul: Idades e interferências quimioestratigráficas**. São Paulo, 126p. (Tese de Livre-Docente – Instituto de Geociências/USP).

KAWASHITA, K.; SONOKI, I. K.; SATO, K.; SONOKI, H. M. (1990) Regressões lineares em geocronologia: Isócronas, errócronas e pseudoisócronas. **Centro de Pesquisas Geocronológicas, CPGeo, Instituto de Geociências/USP, São Paulo, 273** : 1-72.

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

KLINKHAMMER, G. P.; ELDERFIELD, H.; EDMOND, J. M.; MITRA, A (1994) Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges. **Geochimica et Cosmochimica Acta, 58 (23)** : 5105-5113

KONDAKOV, L .A. & KUZ'MENKO, A .V. (1992) Some features of alpine-stage geology and metallogeny in the Southern Caribbean region. **International Geology Review, 34** (12) : 1241-1254.

KOTZER, T. G. & KYSER, T. K. (1991) Retrograde alteration of clay minerals in uranium deposits: Radiation catalyzed or simply low-temperature exchange? **Chemical Geology, 86** : 307-321.

KOZLOWSKI, A.; METZ, P.; ESTRADA, H. (1984) Contrary conditions of the origin of emeralds from Somondoco, Columbia, and varieties of beryl from lower Silesia, Poland. *In*: ROEDDER, E. (ed.) **Fluid Inclusions Research**, 19. p.240.

KOZLOWSKI, A.; METZ, P.; ESTRADA, H. (1988) Emeralds from Somondoco, Colombia: Chemical Composition, fluid inclusions and origin. **Neues Jahrbuch Mineralogie Abhandlungen, 159** (1) : 23-49.

KREULEN, R. & VAN BEEK, P. C. (1983) The calcite-graphite isotope thermometer, data on graphite bearing marble from Naxos, Greece. **Geochimica et Cosmochimica Acta, 47** : 1527-1530.

KREULEN, R. (1980) CO_2-rich fluids during regional metamorphism on Naxos (Greece): Carbon isotopes and fluid inclusions. **American Journal Science, 280** : 745-771.

KUPRIYANOVA, I (1982) Dependence of parageneses of beryllium minerals on temperature and the activities of others components. **Akademiya Nauk Doklady, 266** : 714-718.

KUPRIYANOVA, I. & SOKOLOV, S. (1985) The conditions of flogopite-margarite-beryl mineralizations. **International Geology Reviews, 27** : 306-319.

KUROVSKAYA, N. & MALININ, S. (1983) The solubility of CaF_2 in aqueous $CaCl_2$-HCl-NaCl solutions at 25-200°C and determination of CaF_2 activity product. **Geochemical International, 20** (1) : 13-27.

KUSAKABE, M. & ROBINSON, B. (1977) Oxygen and sulfur isotope equilibria in $BaSO_4$-HSO_4^--H_2O system from 110 to 350°C and applications. **Geochimical et Cosmochimical Acta, 41** : 1033-1040.

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.

LE ROEX, A. P.; DICK, A. P.; ERLANK, A.; REID, A.; FREY, F.; HARTS, S. (1983) Geochemistry, mineralogy and petrogenesis of lavas erupted along the southwest Indian ridge between the bouvet triple junction and 11 degrees east. **Journal of Petrology, 24** : 267-318.

LEMMLEIN, G. (1956) Formation of fluid inclusions in minerals and their use in geological thermometry. **Geochemistry, 6** : 630-642.

LIBOWITZKY, E. & GÖTZIENGER, M.A. (1993) Codazzite from Muzo, Colombia: Pure Dolomite without REE. **Neues Jahrbuch Mineralogie Abhandlungern, 12** : 542-546.

LINDSEY, D. A. (1977) Epithermal beryllium deposits in water-laid tuff, Western Utah. **Economic geology, 72** : 219-232.

LOBANOV, M. & TRUKHANOV, I. (1964) Beryllium mineralization in metasomatic processes withing a zone of crushing. **International Geology Review, 9** (1): 41-48.

LOPEZ, C. & URIBE, E. (1989) **Estudio geológico y geoquímico en el cinturón esmeraldífero oriental al sur del Chivor (Boyacá).** Bogotá, 220 p. (Tese de Graduação-Departamento de Geociências, Universidade Nacional da Colômbia).

LOTTERMOSER, B. (1989) Rare earth element study of exhalites within the Willyama Supergroup, Broken Hill Block, Australia. **Mineralium Deposita, 24** : 92-99.

LOWENSTAM, H. A. (1964) Sr/Ca ratio of skeletal aragonites from the recent marine brota at Palau and from fossil gastropods. In: CRAIG; MILLER; WASSERBURG (ed.) **Isotopic and Cosmic Chemistry**. Amsterdam, North-Holland Pulications Co. p.114-132.

LOWENSTEIN, T. & SPENCER, R. (1990) Syndepositional origin of potash evaporites: Petrography and fluid inclusions evidence. **The 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.

LÜDERS, V.; MÖLLER, P.; DULSKI, P. (1993) RRE fractionation in carbonates and fluorite. **Monograph Series on Mineral Deposits, 30** : 133-150.

MACHADO, A. G. (1994) Geologia da região e aspectos genéticos das jazidas de esmeraldas de Capoeirana e Belmont, Nova Era-Itabira, MG. São Paulo. 134p. (Dissertação de Mestrado – Instituto de Geociências/USP).

McANULTY, N.; SEWELL, R.; ATKINSON, R.; RASBERRY, M. (1963) Aguachile beryllium-bearing fluorspar district, Coahuila, Mexico. **Geological Society of America Bulletin, 74** : 1-25.

McCOURT, W. J.; ASPDEN, A.; BROOK, M. (1984) New geological and geochronological data from the Colombian Andes: Continental growth by multiple accretion. **The journal of the Geological society of London, 41** : 831-845.

McCULLOCH, M. T. (1989) Crust mantle recycling: Inputs and Outputs. In: HART, S. R. & GÜLEN, L. (ed.) **Crust/Mantle recycling at convergence zones**. London, Kluwer Academic Publishers. p.203-213.

McKENZIE, D. P. (1981) The variation of temperature with time and hydrocarbon maturation in sedimentary basins formed by extension. **Earth Planetary Sciences. Letters, 55** : 87-98.

McLAUGHLIN, D.; & ARCE, M. (1971) Recursos minerales de la parte de los departamentos de Boyacá y Meta. **Boletín del Servicio Geológico Nacional, 9** (1) : 1-102.

McLENNAN, S. (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *In*: LIPIN, B. & McKAY, G. (ed.) **Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements.** Reviews in Mineralogy. 21. Mineralogical Society of America.

McMILLAN, P.F. (1989) Raman Spectroscopy in Mineralogy and Geochemistry. **Annual Reviews Earth Planetary Science, 17** : 225-283.

MAcQUEEN, R. W. (1979) Base metal deposits in sedimentary rocks: Some approaches. **Geoscience Canada, 6** : 3-9.

MAcQUEEN, R. W. & POWELL, T. G. (1983) Organic geochemistry of the Pine Point lead-zinc ore field and region, Northeast Territories, Canada. **Economic Geology, 78** : 1-25.

MARCOS-PASCUAL, C. P. & MOREIRAS, D. B. (1997) Characterization of alexandrite, emerald and phenakite from Franqueira (NW Spain). **The Journal of Gemmology, 25** (5) : 340-357.

MARIANO, N. (1989) Cathodoluminiscence emission spectra of rare earth element activators in minerals. **Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements.** Mineralogical Society of America. **Reviews in Mineralogy, 21** : 339-349.

MARIANO, N. (1989) Economic geology of rare earth minerals. *In*: B. R. LIPIN & McKAY (ed.) **Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements.** Mineralogical Society of America. **Reviews in Mineralogy, 21** : 309-334.

MARTIN, F.; MERIGOUX, H.; ZECCHINI, P. (1989) Reflectance infrared spectroscopy in gemology. **Gems & Gemology, 25** : 226-231.

MASUDA, A. & AKAGI, T. (1989) Lanthanide tetrad effect observed in leucogranites from China. **Geochemical Journal, 23** (5) : 245-253.

MAZE, W. (1984) Jurassic La Quinta Formation in the Sierra de Perija, northwestern Venezuela: geology and tectonic environment of red beds and volcanic rocks. In BONINI, HARGRAVES, SHAGAM (ed.) **The Caribbean-South American plate boundary and regional tectonics: Geological Society of America Memoir, 141** : 831-845.

MÉARY, A.; TOURAY, J. C.; GALLAND, D.; JEBRAK, M. (1985) Interprétation de l'anomalie en europium des fluorines hydrothermales. Donnés de la résonance paramagnétique électronique: Application au gite de montroc (Tarn, France). **Chemical Geology, 48** : 115-124.

MEASURES, C. & EDMOND, J. (1983) The geochemical cycle of ^{9}Be: a reconnaissance. **Earth and Planetary Science Letters, 66** : 101-110.

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.131-141.

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

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

MICHARD, A (1989) Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. **Geochimica et Cosmochimica Acta, 53** : 745-750.

MILLERO, F. J. (1992) Stability constants for the formation of rare earth inorganic complex a function of ionic strength. **Geochimica et Cosmochimica Acta, 56** : 3123-3132.

MOJICA, J. (1996) Generalidades acerca de la Geología de Colombia. **Geología Colombiana, 20** : 157-160.

MÖLLER, P. (1991) REE Fractionation. *In*: PAGEL & LEROY. (ed.) **Source, Transport and Deposition of Metals.** Rotterdam, Balkema. p.91-44.

MÖLLER, P.; MORTEANI, G.; DULSKI, P. (1984) The origin of the calcites from Pb-Zn veins in the Harz Mountains, Federal Republic of Germany. **Chemical Geology, 45** : 91-112.

MÖLLER, P.; PAREKH, P.; SCHNEIDER, H. (1976) The application of Tb/Ca - Tb/La abundance ratios to problem of fluorspar genesis. **Mineralium Deposita, 11** : 111-116.

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

MORENO, J. M. & CONCHA, A. E. (1993) Nuevas manifestaciones ígneas básicas en el flanco Occidental de la Cordillera Oriental, Colombia. **Geologia Colombiana, 18**: 143-150.

MORENO, J. M. (1985) **Petrography and stratigraphy of the lower cretaceous Rosablanca and Cumbre formations, Utica sandstone and Murca sandstone (Murca Formation), Cordillera Oriental, Colombia**. South Carolina. 95p. (Master of Science-University of South Carolina).

MULLIGAN, R. (1968) Geology of canadian beryllium deposits. **Geological Survey of Canada, 23** : 120-134.

MULLIS, J.; DUBESSY, J.; POTY, B.; O'NEIL, J. (1994) Fluid regimes during late stages of a continental collision: Physical, chemical, and stable isotope measurements of fluid inclusions in fissure quartz from a geotraverse through the Central Alps, Switzerland. **Geochimica et Cosmochimica Acta, 58** : 2239-2267.

NASSAU, K. & JACKSON, K. A. (1970) Trapiche emeralds from Chivor and Muzo, Colombia. **American Mineralogist, 55** : 416-127.

NASSAU, K. (1983) **The physics and Chemistry of Color: The fifteen causes of color**. Toronto, John Wiley & Sons. 454p.

NEKRASOV, I. (1960) A new type of beryl mineralizations. **Geologuya Rudnykh Mestorozhdinii, 1-2** : 23-34.

NEWMAN, B.; CAMPBELL, A.; NORMAN, D.; RINGELBERG, D. (1997) A model for microbially induced precipitation of vadose-zone calcites in fratures at Los Alomos, New Mexico, USA. **Geochimica et Cosmochimica Acta, 61** (9) : 1783-1792.

NICOLAYSEN, D. (1961) Graphic interpretation of discordant age measurement of metamorphic rocks. **New York Academy of Sciences, 9** (12) : 198-206.

NORMAN, D. I.; KYLE, P. R.; BARON, C. (1989) Analysis of trace elements including rare earth elements in fluid inclusion liquids. **Economic Geology, 84** : 162-166.

OHMOTO, H. (1986) Stable isotope geochemistry of ore deposits *In* : VALLEY; TAYLOR; O'NEIL (ed.) **Stable Isotopes In High Temperature Geological Processes.** Reviews in Mineralogy, Mineral Society of America, 16 : 491-556.

O'NEIL, J. R. (1986) Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation. *In* : VALLEY; TAYLOR; O'NEIL (ed.) **Stable Isotopes In High Temperature Geological Processes.** Reviews in Mineralogy, Mineral Society of America, 16: 1-40.

OPPENHEIM, V. (1948) The Muzo emerald zone, Colombia, South America. **Economic Geology, 43** : 31-38.

ORDÓÑEZ, F. H. R & RINCÓN, M. A. (1990) **Evaluación geovulcanológica en el área de interés geotérmico de Iza (Boyacá)**. Bogotá, 150p. (Tese de Graduação – Instituto de Geociências/UN).

ORDÓÑEZ, F. H. R. (1993) **Mineralogia, inclusões fluidas e gênese de esmeraldas das jazidas de Chivor, Coscuez, Muzo, Pacho e Yacopí, Colômbia**. São Paulo, 134p. (Dissertação de Mestrado-Instituto de Geociências/USP).

ORDÓÑEZ, F.H. R.; ROCHA, E; BELLO, R; FUZIKAWA, K; SVISERO, D. (1994) Inclusões cristalinas e fases sólidas associadas ás inclusões fluidas em esmeraldas da Colômbia. **Revista da Escola de Minas, Ouro Petro, 47 (2)** : 128-133.

ORDÓÑEZ, F.H.R.; SCHULTZ-GÜTTLER, R.A.; SVISERO, D.P. (1994) Fluid inclusions data of Colombian emeralds: Total homogenization by salt dissolution. *In*: GENERAL MEETING, INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION, 16. Pisa. 1994. **Abstracts.** Pisa. p.310.

ORR, W. (1982) Rate and mechanism for non-microbial sulfate reduction. *In*: GEOLOGICAL SOCIETY OF AMERICA ABSTRACTS WITH PROGRAM, 14. 1982. **Abstracts**. V. 2. p.580.

OTTAWAY, T. (1991) **The geochemistry of the Muzo emerald deposit, Colombia.** Toronto, 216 p. (Degree for Master of Science - University of Toronto).

OTTAWAY, T. L.; WICKS F. J.; SPONER, T. C. (1988). Characteristics and origin of the Muzo emerald deposits, Colombia. **Fluid Inclusions Research, 19** : 322.

OTTAWAY, T.; WICKS, F.; BRYNDZIA, L.; KYSER, T.; SPOONERS, E. (1994) Formation of the Muzo hydrothermal emerald deposit in Colombia. **Letter to Nature, 369** : 552-554.

PAREKH, P. P. & MÖLLER, P. (1977) Revelation on the genesis of minerals in paragenesis with fluorites, calcites and phosphates via rare earth fractionation. *In* INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (ed.) **Nuclear Techniques and minerals resources**. Wien. p. 353-369.

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

PINDELL, J. L. & TABBUTT, K. D. (1995) Mesozoic-Cenozoic Andean Paleogeography and Regional Controls on Hydrocarbon Systems. *In*: TANKAR, A.; SUAREZ, R.; WELSINK, H. (ed.) **Petroleum Basins of South America**. American Association of Petroleum Geologist Memoir 62. p. 101-128.

PIPER, D. (1974) Rare earth elements in the sedimentary cicle: A summary. **Chemical Geology, 14** : 285-304.

POTTER II, R. (1977) Pressure corrections 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) : 603-607.

POTTER, P. E.; MAYNARD, J. B.; PRYOR, W. (1980) **Sedimentology of Shales**. New York, Springer-Verlag. 308p.

POWELL, T. G. & MAcQUEEN, R. W. (1984) Precipitation of sulfide ores and organic matter: Sulfate reactions at Pine Point, Canada. **Science, 224** : 63-66.

PREMOVIC, P.; PAVLOVIC, M.; PAVLOVIC, N. (1986) Vanadium in ancient sedimentary rocks of marine origin. **Geochimica et Cosmochimica Acta, 50** 1923-1931.

PRIEM, H. A.; KROONENBERG, S.; BOELRIJK, N.; HEBEDA, E. (1989) Rb-Sr and K-Ar evidence for the presence of a 1.6 Ga. basement underlying the 1.2 Ga. Garzon-Santa Marta granulite belt in the Colombian Andes. **Precambrian Research, 42** : 315-324.

PUPO, J. & RODRIGUEZ, J. (1989) **Mineralogía y Petrografía del yacimiento esmeraldífero de Coscuez**. Bogotá, 235p. (Tese de Graduação-Departamento de Geología, Universidade Nacional da Colômbia).

QUEROL, X.; FERNANDEZ, T.; LOPEZ, S.; DURAN, M. (1992) Trace elements in high-S subbituminous coals from the Teruel Mining District, north east Spain. **Applied Geochemistry, 7** (6) : 547-561.

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

RENDERS, P. J. (1987) Solubility of kaolinite and beryl to 573 K. **Applied Geochemistry, 2** : 193-203.

RENDERS, P. J. & ANDERSON, G. M. (1985) **Aqueous phase compositions in equilibrium with the assemblage quartz-kaolinite-beryl at elevated temperatures**. Toronto. 180p. (Degree for Master of Science - University of Toronto).

RENFRO, A. R. (1974) Genesis of evaporite-associated stratiform metalliferous deposit by a sabkha process. **Economic Geology, 69** : 33-45.

RESTREPO H. (1958) Reconocimiento de las minas de esmeraldas de Muzo (Boyacá). **Informe del Servicio Geológico Nacional, 1309** : 67-69.

RICHET, P.; BOTTINGA, Y.; YAVOY, M. (1997) A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur and chlorine stable isotope fractionation among gaseous moleculas. **Annual Review Earth Planetary Sciences, 5** : 11-65.

RODRIGUEZ, E. & ULLOA, C. (1994) Geologia de la plancha 189 - La Palma. **Ingemonias** (s/n). Bogotá. 57p.

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

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

ROEDDER, E. (1992) Fluid inclusions evidence for imiscibility in magmatic differentiation. **Geochimica et Cosmochimica Acta, 56** : 5-20.

ROEDER, D. & CHAMBERLAIN, R. (1995) Eastern Cordillera of Colombia: Jurassic-Neogene evolution. *In*: TANKAR; SUAREZ; WELSINK (ed.) **Petroleum Basins of South America**. American Association of Petroleum Geologist Memoir. p.62.

ROLLINSON, H. (1994) **Using Geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation**. London, Longman Scientific & Technical. 352p.

RUBIANO, L. M. (1985) Las calcitas variedad "Granizo" de Muzo-Colombia. **Geología Colombiana, 14** : 77-81.

RUBIANO, L. M. (1988) La euclasa en la región de Chivor y su significado en el origen de las esmeraldas Colombianas. **Geología Colombiana, 17** : 121-128.

RYAN, J. & LANGMUIR, C. (1988) Beryllium systematics in young volcanic rocks: implications for ^{10}Be. **Geochimica et Cosmochimica Acta, 52** : 237-244.

SALES, A. M. (1997) **Desarrollo de una metodologia alternativa, mediante el uso de Spike combinado, del método de datación geocronológico Rb/Sr: Aplicación al basamento granítico de Loma Pelada, Tafi del Valle, Tucumán, Argentina**. Tucumán, 170p. (Tese de Dutorado – Facultadade de Bioquímica, Química e Farmacia/UNT).

SAMCHUCK, A.; & MITSKEVITCH, B. (1980) Complexing of beryllium in carbonate solutions. **Geochemistry International, 17** : 56-89.

SARMIENTO ROJAS, L. F. (1989) **Stratigraphy of the Cordillera Oriental west of Bogotá, Colombia**. South Carolina, 102p. (Degree of Master of Science-Department of Geological Science/ USC).

SARMIENTO, G. (1992) Estratigrafía y medios de depósito de la Formación Guaduas. **Boletín Geológico, 32** (1-3) : 3-44.

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. Beilage Band, 54** : 419-447.

SCHEIBE, R (1933) Informe geológico sobre las minas de esmeralda de Muzo. **Copilación de los estudios geológicos de Colombia**. p.169-198.

SCHEIBE, R. (1916) Informe geológico sobre las minas de esmeraldas de Muzo · Compilación de los estudios geológicos oficiales en Colombia. **Ingeominas** (s/n).

SCHEIBE, R. (1926) Das Smaragdvorkommen von Nemocon. **Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Geologie und Paleontologie. Beilage Band, 54** : 321-324.

SCHIJF, J. (1992) Aqueous geochemistry of the rare earth elements in marine basins. **Geologia Ultraiectina, 85** : 1-256.

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

SCHMETZER, K. & KIEFERT (1990) Water in beryl - a contibution to the separability of natural and synthetic emeralds by infrared spectroscopy. **The Journal of Gemmology, 22** (4) : 215-223.

SCHRAMEL, P. & LI -QIANG, X. (1982) Determination of beryllium in the parts-per-billion range in three standard reference materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Analytical Chemistry, 54** : 1333-1336.

SCHUSTER, M. & GÖBEL, H. (1996) Application of graded multilayer optics in X-ray diffraction. **Advances X-Ray Analytical, 39** : 1-17.

SCHWARZ, D.; KANIS, J.; KINNAIRD, J. (1996) Emerald and green beryl from Central Nigeria. **The Journal of Gemmology, 25** (2) : 117-141.

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

SCHWARZ, D. (1992) Emeralds from Madagascar. **The Journal of Gemmology, 23** (3) : 166-178.

SCHWARZ, D. (1992) The Chemical Properties of Colombian emeralds. **The Journal of Gemmology, 23** (4) : 225-233.

SCHWARZ, D.; EIDT, T.; COUTO, P. (1990) The Brazilian emeralds and their occurrences: Socotó, Bahia. **The Journal of Gemmology, 22** (3) : 147-164.

SEAL, R. (1989) A reconnaissance study of the Fluid Inclusions Geochemistry of the Emerald Deposits of Pakistan and Afghanistan. *In*: KAZMI, A. & SNEE, L. (ed.) **Emerald of Pakistan. Geology, Gemology and Genesis**. Pakistan-Karachi, Van Nostrand Reinhold Company. p.151-163.

SEGOVIA, A. (1967) Geology of plancha L-12, Colombia, South America: A reconnaissance. **Geological Society of America Bulletin, 78** (8) : 1007-1028.

SEYFRIES JR., W & DING, K. (1995) The hydrothermal chemistry of fluoride in seawater. **Geochimica et Cosmochimica Acta, 59** (6) : 1063-1071.

SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1970) Revised values of effective ionic radii. **Acta Cristallographica, B25** : 925-945.

SHATSKIY, V. S.; LEBEDEV, A. S.; PAVLYUCHENKO, T. L.; KOVALEVA. O. A.; KOZ'MENKO, O. A.; YUDIN, A. N.; BELOV, N. V. (1981) Conditions for entry of alkali cations into beryl. **Geokhimiya, 3** : 351-360.

SHEPPARD, S. M. F. & CHAREF, A. (1990) Isotopic studies (H, C, O, S, Pb) on carbonate-shale hosted Pb-Zn deposits. In: PELISSONIER, H. & SUREAU (ed.) **Mobilité et concentration des métaux de base dax les couvertures sédimentaires**. Orléans (France). p.37-49.

SHEPPARD, S. M. F. (1986) Characterization and isotopic variations in natural waters. *In* : VALLEY; TAYLOR; O'NEIL (ed.) **Stable Isotopes In High Temperature Geological Processes.** Reviews in Mineralogy, Mineral Society of America. p.165-183.

SHIMAZAKI, H.; SHIMIZU, M.; NAKANO, T. (1986) Carbon and oxigen isotopes of calcites from japanese skarn deposits. **Geochemical Journal, 20** : 297-310.

SHOLKOVITZ, E. (1990) Rare earth elements in marine sediments and geochemical standarts. **Chemical Geology, 88** : 33-347.

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

SOBOLEVA, G.; TUGARINOV, I.; GOLITSINA, N.; KHODAKOVSKIY, L. (1984) The behaviour of beryllium in fluorine-bearing hydrothermal solutions at 150-250°C. **Geochemistry International, 21** : 20-30.

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

SONNENFELD, P. (1979) Brines and evaporites. **Geoscience Canada, 6** : 83-90.

STAATZ, M.; GRIFFITTS, W.; BARNETT, P. (1965) Differences in minor element composition of beryl in various environments. **American Mineralogist, 50** : 1783-1795.

STERNER, S. M.; HALL, D. L.; BOADNER, 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** : 989-905.

STOCKTON, C. (1987) The separation of natural from synthetic emeralds by infrared spectroscopy. **Gems & Gemology, 23** : 96-99.

SUAREZ, A. F. (1990) The basement of the Eastern Cordillera, Colombia: An allochthonous terrane in northwestern south America. **The Journal of South American Earth Sciences, 3** : 141-151.

SUBIAS, I. & FERNANDEZ, N. C. (1995) Hydrothermal events in the Valle de Tena (Spanish Western Pyrenees) as evidenced by fluid inclusins and trace-element distribution from fluorite deposits. **Chemical Geology, 124** : 267-282.

SVERJENSKY, D. A. (1984) Europium redox equilibria in aqueous solution. **Earth and Planetary Sciences. Letters, 67** : 70-78.

SVERJENSKY, D. A. (1984) Oil field brines as ore - forming solutions. **Economic Geologic, 82** : 1130-1141.

SYROMYATNIKOV, F. V.; MAKAROVA, A. P.; KUPRIYANOVA, I. I. (1972) Experimental studies of stability of beryl and phenacite in aqueous solutions. **International Geology Review, 14** (8) : 837-839.

TAYLOR, P. H. & SHEPPARD, M. F. (1986) Igneous rocks: I. Processes of isotopic fractionation and isotope systematics. In: VALLEY, J.; TAYLOR, H.; O'NEIL, J. (ed.)

Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. Blacksburg, Virginia. Reviews in Mineralogy, 16. p.227-269.

TAYLOR, R. P.; FALLICK, A. E.; BREAKS, F. W. (1992) Volatile evolution in archean rare element granitic pegmatites: Evidence from the hydrogen isotopic composition of channel H_2O in beryl. **Canadian Mineralogist, 30** : 877-893.

TCHANZ, C.; MARVIN, R.; CRUZ, J.; MEHNERT, H.; CEBULLA, G. (1974) Geologic evolution of the Sierra Nevada de Santa Marta, Northern Colombia. **Geological Society of American Bulletin, 85** : 273-284.

THOMPSON, M. & WALSH, J. (1989) **Handbook of inductively coupled plasma spectrometry**. 2. ed. London, Blackie Academic & Professional. 316p.

TOURET, J (1985) Regime in Southern Norway: The record of fluid inclusions. *In*: TOBI, A. C. & TOURET, J (ed.) **The deep Proterozoic crust in the north Atlantic Province.** Dordrecht, D. Reidel.(Nato ASI Series). p.517-549.

TOYODA, K.; NAKAMURA, Y.; MASUDA, A. (1990) Rare earth elements of Pacific pelagic sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta, 54** : 1093-1103.

TUREKIAN, K. (1964) The marine geochemistry of strontium. **Geochimica et Cosmochimica Acta, 28 :** 1479 - 1496.

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

ULLOA, C. & RODRIGUEZ, M. (1981) Geología del cuadrángulo K-13,Tauramena. **Boletín Geológico, 24** (2) : 3-30.

ULLOA, C. (1980) Ambiente geológico de los yacimientos esmeraldíferos en Colombia. **Boletín de la Sociedad Geológica del Perú, 65** : 157-170.

VALLEY, J. W. (1986) Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks. In: VALLEY, J.; TAYLOR, H.; O'NEIL, J. (ed.) **Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes**. Blacksburg, Virginia. Reviews in Mineralogy, 16. p.445-486.

VAN DER HAMMEN, T.; WERNER, H.; VAN DOMMELEN, H. (1973) Palynological record of the upheaval of the northern Andes: a study of Pliocene and Lower Quaternary of the Colombian Eastern Cordillera and the early evolution of its high-Andean biota. **Paleobotany and Palinology, 16** : 1-122.

VERGARA, S. L. (1997) Cretaceous Black Shale in the Upper Magdalena Valley, Colombia. New Organic Geochemical Results (Part II). **The Journal of South American Sciences, 10** (2) : 133-145.

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

VILLEGAS, M.; BACHU, S.; RAMON, J.; UNDERSCHULTZ, J. (1994) Flow of Formation Waters in the Cretaceous-Miocene Succession of the Llanos Basin, Colombia. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 78** (12) : 1843-1862.

VINE, J. D. & TOURTELOT, E. B. (1970) Geochemistry of black shale deposits: A summary report. **Economic Geology, 65** : 253-272.

VLACH, S. R. F. (1993) **Geologia e petrologia dos granitóides de Morungaba, SP**. São Paulo, 413p. (Tese de Doutoramento-Instituto de Geociências/USP).

VLASOV, V. K. (1966) **Mineralogy of rare elements**. Israel, Program for Scientific Translations. Jerusalen. 945p.

WAKITA, H.; REY, P.; SCHMITT, R. A. (1971) Abundances of the 14 rare-earth elements and 12 other trace elements in Apollo 12 samples: Five igneous and one breccia rocks and four soils. **Proccedings of the Second Lunar Science Conference, Geochimica et Cosmochimica Acta Suppl. 2** (2) : 1319-1329.

WARNER, L.; HOLSER, W.; WILMARTH, V.; CAMERON, N. (1959) Occurrence of nonpegmatite beryllium in the United States. **U. S. Geological survey Professional Paper**. 318p.

WESOLOWSKI, D. & OHMOTO, H. (1986) Calculated oxygen isotope frationation factors between water and the minerals schelite and powellite. **Economic Geology, 81** : 471-477.

WHITE, D. F. (1981) Active geothermal systems and hydrothermal ore deposits. **Economic geology, 75** : 392-423.

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

WILLIANSON, J. H. (1968) Least-squares fitting of a straight line. **Canadian Journal Physics, 46** : 1845-1847.

WOKITTEL, R. & MUTIS, V. (1954) Yacimientos esmeraldíferos de Ubalá, Gachalá, Almeida, Macanal y Somondoco. **Informe del Servicio Geológico Nacional, 1050**: 1-110.

WOOD, D. L. & NASSAU, K. (1967) Infrared spectra of foreign molecules in beryl. **Journal of Chemical Physics, 47** : 2220-2228.

WOOD, D. L. & NASSAU, K. (1968) The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. **American Mineralogist, 53** 777-799.

WOOD, S. (1990) The aqueous geochemistry of rare-earth elements and ytrium 2. Theoretical predictions of specification in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure. **Chemical Geology, 88** : 99-125.

WU, C.; YUAN, Z.; BAI, G. (1996) Rare earth deposits in China. *In*: JONES, P.; WALL, F.; WILLIAMS, T. (ed.) **Rare Earth Minerals: Chemistry, origin and ore deposits**. London, Chapman & Hall. p.281-310.

WUENSCH, B. J. & HÖRMANN, P. K. (1969) Beryllium. *In*: WEDEPOHL, K.H. (ed.) **Handbook of Geochemistry**. Berlin, Springer-Verlag. p.111-147.

WYLLIE, P. J. (1996) Experimental studies of Carbonatite problems: The origin and diffrenciation of carbonatie magmas. *In*: TUTTLE & GITTINS (ed.) **Carbonatites**. New York, Interscience Publishers. 591p.

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

YOU, C. F.; CASTILLO, P. R.; GIESKES, J. M.; CHAN, L. H.; SPIRACK, A. J. (1996) Trace elements behaviour in hydrothermal experiments: Implications for fluid processes at shallow depths in subduction zones. **Earth Planetary Science Letters, 140** : 41-52.

ZABOLOTNAYA, N. P. (1977) Deposits of Beryllium. *In*: Vismirnov (ed.) **Ore deposits of the USRR.** London, Pitman Publishing. p.320 – 371.

ZAFRA, M. (1996) **Estúdio geológico y geoquímico de un área en el sector sureste del cinturón esmeraldífero (Departamentos de Cundinamarca y Boyacá)**. Bogotá, 74 p. (Tese de Graduação-Departamento de Geociências, Universidade Nacional da Colômbia).

ZHANG, J. & NOZAKI, Y. (1996) Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral sea, and South Fuji basins of the western South Pacific Ocean. **Geochimica et Cosmochimical Acta, 60** (23) : 4631-4644.

ZIMMERMANN, J.; GIULIANI, G.; CHEILLETZ, A. (1995) Quadrupolar mass spectrometric study of fluids in gems: An application to Colombian emeralds. **Boletín de la Sociedad Española de Geología, 18** (1) : 277-278.