



GABRIEL MONACO RIBEIRO DA SILVA

ANÁLISE DOS FLUIDOS MAGMÁTICOS TARDIOS DO
GRANITO CAÇAPAVA DO SUL: IMPLICAÇÕES NO
METASSOMATISMO ESCARNÍTICO

Porto Alegre

2020

GABRIEL MONACO RIBEIRO DA SILVA

ANÁLISE DOS FLUIDOS MAGMÁTICOS TARDIOS DO
GRANITO CAÇAPAVA DO SUL: IMPLICAÇÕES NO
METASSOMATISMO ESCARNÍTICO

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius Dorneles Remus

Supervisor: Me. Guilherme Sonntag Hoerle

Supervisor: Prof. Dr. Luiz Henrique Ronchi

Porto Alegre

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso “ANÁLISE DOS FLUIDOS MAGMÁTICOS TARDIOS DO GRANITO CAÇAPAVA DO SUL: IMPLICAÇÕES NO METASSOMATISMO ESCARNÍTICO” elaborado por “GABRIEL MONACO RIBEIRO DA SILVA”, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Comissão Examinadora

Profa. Dra. Cassiana Roberta Lizzoni Michelin

Profa. Dra. Márcia Elisa Boscato Gomes

Prof. Dr. Vitor Paulo Pereira

Porto Alegre, setembro de 2020

CIP - Catalogação na Publicação

Monaco Ribeiro da Silva, Gabriel
ANÁLISE DOS FLUIDOS MAGMÁTICOS TARDIOS DO GRANITO
CAÇAPAVA DO SUL: IMPLICAÇÕES NO METASSOMATISMO
ESCARNÍTICO / Gabriel Monaco Ribeiro da Silva. --
2020.

111 f.

Orientador: Marcus Vinicius Dorneles Remus.

Coorientadores: Guilherme Sonntag Hoerle, Luiz
Henrique Ronchi.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Geociências, Curso de Geologia, Porto Alegre,
BR-RS, 2020.

1. inclusões fluidas. 2. metassomatismo. 3.
fluidos. 4. escarnitos. 5. petrografia. I. Dorneles
Remus, Marcus Vinicius, orient. II. Sonntag Hoerle,
Guilherme, coorient. III. Henrique Ronchi, Luiz,
coorient. IV. Título.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente e mais importante, agradecer ao meu pai Paulo e minha mãe Mariane por tudo. Pelo eterno apoio moral, psicológico e financeiro para que eu pudesse sempre me dedicar exclusivamente aos estudos. Em segundo lugar, agradecer à minha irmã Rafaela, aos meus avós, dindos, tios e primos, que contribuíram, cada um da sua forma, para me moldar.

Agradecer à todos pagadores de impostos — pois são estes que financiam e permitem o acesso à educação e pesquisa científica de qualidade —, à UFRGS e ao IGEO por custarem praticamente todo o custo de minha graduação. Agradecer ao meu orientador neste trabalho Prof. Dr. Marcus Vinícius Dorneles Remus pelas discussões, estrutura e verba de projeto — assim como ao CNPq, financiador do projeto. Ao doutorando Guilherme Sonntag Hoerle, pela atenção e comprometimento na supervisão desta monografia, sempre disposto a auxiliar com o que tivesse a seu alcance e para discutir a geologia da área de estudo. Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Ronchi, que me recebeu em sua casa em Pelotas em dois momentos, num total de 10 dias, auxiliando financeiramente e disponibilizando seu laboratório (único no estado) para as análises microtermométricas.

É imprescindível não agradecer aos diversos grupos de amigos que construí e mantenho contato, ex-colegas de colégio, ex-colegas da engenharia civil, amigos do Grunwald e da Banda e de outros rolês, colegas e companheiros de Geologia, sem citar nomes para não cometer injustiças. Amo todos vocês! Agradecimento especial ao CAEG por ser esse espaço de confraternização e discussão de diversos assuntos, ideias e muita geologia entre diversas gerações de estudantes. Vivemos tempos nefastos, força e vida longa ao centro acadêmico!

Por último, não menos importante, agradecer à Letícia, minha parceira e companheira (que não sei como me aguenta) nos últimos anos. Obrigado por ser essa pessoa carinhosa, empática e comunicativa.

*rochas não falam.
tentam nos enganar,
mas nunca mentem!*

Modificado de autor desconhecido

RESUMO

Em sua borda leste, o Complexo Granítico Caçapava do Sul intrude os mármorees do Complexo Metamórfico Passo Feio formando sistema complexo de *sills* e diques, com mais de uma fase intrusiva. A interação dos fluidos magmáticos com os metassedimentos carbonáticos e margosos cálcio-magnesianos têm como produto alterações metassomáticas e precipitação de minerais de minério, formando paragênese escarníticas de alta e de baixa temperatura. Dentre as fases intrusivas, a mais tardia possui a composição mais evoluída, descrita como monzogranito (G3) com granada e mica, com a presença de textura pegmatítica granítica simples. Esta fase corta as primeiras fases de intrusão (G1/ G2), e antecede o evento de hidrofraturamento e o segundo metassomatismo, responsável pela formação de brechas e veios de quartzo, serpentização de escarnitos, cloritização de apófises ígneas e precipitação de sulfetos de Cu-Fe. Foram realizados estudos de inclusões fluidas (IF) em amostras de veio de quartzo, além de petrografia nas amostras do granito tardio (G3), utilizando seus minerais como geotermômetro (granada e biotita). As inclusões fluidas primárias, que indicam as condições de cristalização do mineral, têm composições aquosas e aquo-carbônicas, bi- e trifásicas, variando a proporção entre as fases. A microtermometria indicou abundância de inclusões ricas em CO₂, mas também de composições aquosas (sem mudanças típicas do CO₂), que tiveram mesmo intervalo de temperaturas de homogeneização (Th), homogeneizando ora para líquido, ora para gás. Tais características são tidas na bibliografia como típicas de imiscibilidade de fluidos durante a cristalização. Neste caso, os dados obtidos indicam temperatura de 333 °C para formação dos veios e brechas mineralizadas —, consistentes com dados anteriores do geotermômetro da clorita, atribuído ao segundo evento de alteração da área. A abundância de CO₂ é entendida como produto de decarbonatação, se misturando de forma imiscível com o fluido aquoso. O diagrama Th x salinidade indica um trend de ebulição, com aumento de salinidade (ainda que baixa) a medida que diminui a temperatura. O monzogranito, por sua vez, teve a formação do par granada-biotita calculado em 450 °C, também apresentando textura do tipo *embayed*, típico de ascensão do magma, ausente no pegmatito a ele associado — cujas IF são petrograficamente muito semelhantes às dos veios de quartzo. É possível propor, portanto, que a colocação do monzogranito tardio está ligado ao evento de despressurização da área. Fluidos aquosos tardios de baixa salinidade, com indícios de exsolução magmática — possivelmente associado à despressurização —, misturam-se com o CO₂ resultante da decarbonatação dos mármorees. A hipótese deste trabalho é a de que o sistema monzogranito - pegmatito - veios de quartzo estão geneticamente relacionados entre si e ligados a evento de regime distensivo, causando hidrofraturamento, retrometamorfismo e deposição de sulfetos. Os veios de quartzo representam a fase tardia do fluido e registram a transição entre os estágios magmáticos e fase hidrotermal, marcada pela segunda alteração metassomática e mineralização das apófises ígneas.

Palavras-chave: inclusões fluidas; fluidos; metassomatismo; escarnitos; petrografia.

ABSTRACT

In its east side, the Caçapava do Sul Granitic Complex intrudes the marbles of the Passo Feio Metamorphic Complex resulting in a complex sills and dikes system, with more than one intrusive phase. The interaction of the magmatic fluids with the Mg-marbles and marls produces metasomatic alterations silicates and precipitation of sulfide ore minerals, related to a skarn paragenesis of high and low temperatures. Among the intrusive phases, the latest one has the most evolved composition, described as monzogranite (G3) with garnet and biotite, with a simple granitic pegmatite texture. This phase cuts the previous phases (G1/ G2) and precedes the events of hydrofracturing and the second metasomatism, responsible for the formation of breccias and veins of quartz, serpentinization of skarns, chloritization of igneous apophyses and precipitation of Cu-Fe sulfides. Fluid inclusion (FI) studies has been carried out in quartz vein samples, besides petrography in samples of the late granite (G3), using its minerals as a geothermometer (garnet and biotite). The primary fluid inclusions, which indicates the mineral crystallization condition, has an aqueous and aquo-carbonic compositions, bi- and triphasics, varying the proportion between phases. The microthermometry indicates abundance of CO₂ rich FI, but also aqueous composition (without typical CO₂ changes), both with the same range of homogenization temperature (Th), homogenizing for liquid and gas state. This characteristics are taken in the bibliography as typical of fluid immiscibility during crystallization. Therefore, the obtained data indicates temperature of 333 °C for the formation of mineralized vein and breccia — consistent with previous geothermometry data for chlorite, assigned to the second alteration in the area. CO₂ abundance is understood as a product of decarbonation, forming an immiscible mixture with an aqueous fluid. The *Th x salinity* diagram indicates a boiling trend, with the increase of salinity (althought low) and decrease of temperature. The monzogranite, in its turn, had the formation of the pair garnet-biotite estimated at 450 °C, also showing embayed texture, typical of magma ascension, absent on the pegmatite which is associated — whose FI is petrographically similar of those on quartz vein. It is possible to propose, therefore, that the late monzogranite magma penetration has been induced by a depressurization event. Late aqueous fluid of low salinity, with signs of magmatic exsolution — possibly related to this depressurization —, mixed with CO₂ that results from marble decarbonation. The hypothesis of this thesis is that the monzogranite - pegmatite - quartz vein system are genetically linked, associated to a distensive regime, causing hydrofracturing, retrometamorfism and deposition of sulfides. The quartz vein represents the late fluid phase and register the transition between magmatic and hydrothermal stages, and records the second metasomatic alteration and mineralization of previous igneous apophyses.

Key words: fluid inclusion; fluids; metasomatism; skarns; petrography.

Lista de Figuras

- Figura 1 – Mapa da área de estudo. Localização do Escudo Sul-riograndense no estado do Rio Grande do Sul na e América do Sul, com maior detalhe nas unidades do Bloco São Gabriel. Modificado de Porcher e Lopes (2000). 19
- Figura 2 – Mapa da região de estudo. Em (a) o mapa geológico da borda leste do Complexo Granítico Caçapava do Sul, no limite com as rochas do Complexo Metamórfico Passo Feio. E em (b) a imagem de satélite de maior detalhe, mostrando as diversas minas de calcário (CL - Coronel Linhares; FD - Fida; IN - Inducal; AT - Ativa Minerais; DB - Dagoberto Barcelos (área de estudo); PI - Pinheiro). Retirado de Hoerle et al. (em andamento). 21
- Figura 3 - Diagrama P-T de equilíbrio de fases de um sistema unitário. Apresenta sete possíveis trajetórias condicionadas pelo valor de densidade (D1-7), cuja linha pontilhada é denominada isócora. Serve como diagrama genérico para ilustrar a trajetória de aquecimento de um sistema (como H₂O ou CO₂). Aquecendo a partir de (a), estável apenas gás e sólido; em (b) há estabilidade das três fases (PT), ocorrendo fusão antes do prosseguimento pela curva univariante; até que ocorra a homogeneização do sistema (c); e o sistema evolua através da curva isócora D₃ até o ponto (d)..... 25
- Figura 4 - Ilustrações de fluidos sendo apreendidos em irregularidades do retículo cristalino do mineral. Em (a) ilustrando a apreensão de dois fluidos distintos pelo crescimento do retículo cristalino, formando inclusões primárias; em (b) o esquema mostra os tipos de inclusões utilizando a classificação de Goldstein 1994, com inclusões primárias (P) marcando zonação, paralelas ao crescimento mineral, também com pseudossecundárias (PS). E IF secundárias (S), que registram processos posteriores. Figuras modificadas, respectivamente, de Hurai et al. (2015) e Goldstein 1994. 26
- Figura 5 – (A) Diagrama binário entre H₂O e NaCl com as fases estáveis; (B) feições de quatro inclusões hipotéticas ao realizar uma etapa de congelamento. As possíveis fases que podem estabilizar: G – fase gás; L – fase líquido; I – fase gelo; H – halita; Hh – hidrohalita. A inclusão 1 representa o sistema com salinidade inferior ao eutético (E); IF 2 possui a composição do eutético; IF 3 possui composição entre eutético e peritético (P); e IF 4 com composição de NaCl com valor superior ao peritético, apresentando fase mineral sólida em temperatura ambiente. Retirado de Goldstein e Reynolds (1994). 29
- Figura 6 - Diagrama qualitativo P-T-x do sistema H₂O – CO₂. (a) Com as curvas univariantes nos extremos composicionais, a figura ilustra as superfícies de estabilidade das fases do sistema. Em menores temperaturas se percebe as superfícies trifásicas e linhas quádruplas (Q₁, Q₂ e Q₃), destacadas em (b), que podem coexistir até no máximo a temperatura do ponto crítico inferior (PCI). Acima desta temperatura, o sistema evoluirá pela região de imiscibilidade até atingir uma das superfícies de condensação ou da bolha, podendo atingir a curva crítica (na porção inferior da região de imiscibilidade a fase estável junto do líquido aquoso é de vapor rico em CO₂). A Figura 7 representa a projeção 2D de (b). PT_{CO2} - ponto triplo CO₂; PC_{CO2} - ponto crítico CO₂; PT_{H2O} - ponto triplo da água; PC_{H2O} - ponto crítico da água; Vap - fase vapor; Cla - fase clatrato; LIQcar - líquido rico em CO₂; LIQaq - líquido aquoso; E_(1 ou 3) - ponto eutético. Modificado de Diamond (2001). 31
- Figura 7 - Diagrama de baixa temperatura do Sistema H₂O-CO₂, que mostra a trajetória de sistemas com diferentes densidades, aumentando da isócora 1 à 4. A isócora 1 representa um fluido com densidade muito baixa, que forma Liq_{CO2} e G_{CO2} diretamente após Q₁, sem a formação da fase clatrato; Isócora 2 representa o sistema que sem Liq_{CO2}, formando Liq_{H2O} e Liq_{CO2} após reação com clatrato; A isócora 3 representa o sistema que passa por Q₂ e estabiliza fase Liq_{CO2}, com homogeneização das fases CO₂ ou para fase gás (3A) ou para fase líquida (3B); A isócora 4 é referente a inclusões de alta pressão, em que não há CO₂ na fase gás, somente líquido. Modificado de (COLLINS, 19779, apud HURAI et al. 2015)..33

- Figura 8 - Esquema que ilustra a apreensão de diferentes conteúdos por inclusões fluidas. Mostra as diferenças entre o aprisionamento de fluidos homogêneos — rico em líquido (1) ou gás (3) — e de fluidos heterogêneos, que podem ser apreendidos de forma homogênea pelas IF (A e B) ou como uma mistura entre as fases (C). Percebe-se que para nuclear um gás (1) ou um líquido (3) no fluido homogêneo é necessário um ΔT significativo, de forma que $T_c \neq T_h$. No caso do fluido heterogêneo (2A e B), necessita uma ínfima mudança de temperatura para nuclear uma segunda fase, de forma que $T_c = T_h$. Nota-se ainda que no caso 2 a IF C possui $T_h > T_c$, pois é uma mistura heterogênea no instante da formação da IF. É interessante destacar as diversas feições do sistema 2 em temperatura ambiente (25 °C), com variação na proporção das fases. T_c – temperatura de confinamento; T_h – temperatura de homogeneização; t – tempo. Modificado de Hurai et al. (2015).35
- Figura 9 – Diagrama para definir as condições de aprisionamento do fluido com geotermômetro independente. T_{h2} mostra a condição de homogeneização de uma IF, sem outra estimativa de temperatura. Já T_{h1} possui geotermômetro independente para balizar a temperatura estimando a pressão de confinamento, pelo cruzamento com a curva isócora que irradia da curva univariante. Modificado de Shepherd (1985)..... 36
- Figura 10 - Ilustração com feição de inclusões em temperatura ambiente. Cada feição indica a possível transformação que ocorreu na IF à partir de fluido homogêneo. L - líquido; G - gás; S - sólido Modificado de Hurai et al. (2015).37
- Figura 11 - Diagrama com curvas univariantes das fases CO_2 e H_2O com diversas curvas isócoras. Método proposto por Shepherd (1985) para determinar T_c e P_c a partir da intersecção das isócoras de duas IF cogenéticas, porém de conteúdo distinto. As linhas tracejadas são de isócoras de IF ricas em CO_2 , que partem de diferentes T_{hCO_2} ; linhas contínuas são isócoras de IF aquosa, que partem de diferentes T_h ; As duas curvas com traçado mais grosso são as curvas univariantes de CO_2 (esquerda) e H_2O (direita). Modificado de Shepherd (1985).....38
- Figura 12 - Exemplo de Ramboz et al. (1982^b) com feições de inclusões de origem heterogênea, mostrando diferentes formatos, tamanhos e proporção de fases. O autor discrimina o sentido das reações e agrupa as IF em: 1 = homogeneização para gás; 2 = homogeneização para líquido; 3 = homogeneização crítica; 4 = inclusões que não homogeneizaram abaixo de 550 °C. Ele então separa os grupos e expõe as diferentes temperaturas de mudança de fase (T_{fCO_2} – temperatura fusão do CO_2 ; T_f – temperatura de fusão fase aquosa, T_{dc} – temperatura dissolução do clatrato; e T_h – temperatura de homogeneização) e o grau de preenchimento das fases (G.P.). Quando não houve homogeneização ou houve crepitação (D), o autor usa L ou G representando a expansão para fase líquido ou gás, respectivamente. Modificado de Ramboz et al. (1982)..... 39
- Figura 13 - Foto de duas inclusões primárias formadas por um fluido heterogêneo. Resultado de exsolução de fluidos de baixa salinidade, estas IF são de amostra de quartzo secundário, produto de metassomatismo, formado com ~ 270 °C e 50 bar durante evento vulcânico do Mioceno, onde hoje é *Banská Štiavnica*, Eslováquia. Retirado de Hurai et al. (2015).39
- Figura 14 - Interpretações realizadas com gráficos que relacionam T_h e salinidade. Em (a), modelo esquemático que ilustra no diagrama os diferentes trends evolutivos dos fluidos como consequência de respectivos processos formadores (modificado de Shepherd (1985) e Wilkinson (2001)). E em (b), principais intervalos de ocorrência de T_h e salinidade nos principais tipos de depósitos minerais, sem limites definitivos (modificado de Wilkinson (2001)..... 41
- Figura 15 - Feição de inclusões que sofreram processos secundários. (a) *cluster* bifásico de inclusões de composição H_2O-N_2 que podem ter sofrido explosão/implosão, com diversas fases e diferentes proporções entre inclusões. (b) clusters de crepitação com IF ricas em CO_2 gasoso. (c) imagem de crepitação de uma IF, gerando pequeno cluster que irradia do vértice que está vazando (setas), promovendo a precipitação de sílica nas paredes devido a despressurização (Qtz). Desenhos (a) e (b) de Rogaland-Agder Ocidental, Noruega. (SWANENBERG, 1980. Apud TOURET, 2001) e imagem (c) retirada de Hurai (2015)42

- Figura 16 - Ilustrações de como são apreendidas inclusões durante o crescimento do retículo cristalino e suas feições. Em (a), o instante t_1 mostra grande disponibilidade de fluido, com apreensão de inclusões primárias no plano de crescimento do mineral em t_2 , marcando zonação do mesmo. Nota-se, também, que se formam inclusões em irregularidades que não são na face de crescimento do cristal, gerando inclusões pseudossecundárias. Em t_4 , um outro evento fluido é registrado como inclusões secundárias. Modificados de Bodnar (2003) e Shepherd (1985), respectivamente..... 50
- Figura 17 - Classificação referente a distribuição espacial de inclusões em relação ao(s) mineral(is). (I) Transgranular, (II) Intragranular (ambos limites tocando as bordas), (III) Intragranular (um limite tocando a borda), (IV) Intragranular (nenhum limite toca as bordas), (V) Interfase, (VI) Transfase, e (VII) Intergranular. Retirado de Randive, 2014. 51
- Figura 18 - Figura com todas as feições observadas em inclusões aquo-carbônicas (do tipo 3B da Figura 7). Após o congelamento das fases líquidas (a), deve-se aquecer e registrar a T_{fCO_2} , típica do PT do CO_2 (b). A água líquida da fusão do gelo (c) forma junto ao CO_2 hidratos de gás, do tipo clatrato (d), que se comporta como um sólido. Após a dissolução do clatrato (e), são estáveis dois líquidos, um aquoso e um carbônico, e uma fase vapor, rica em CO_2 . O aquecimento do sistema faz com que uma das fases ricas em CO_2 diminua (g) e homogeneíze (h), devido PC característico de no máximo $31,1\text{ }^\circ\text{C}$ para Th_{CO_2} . S – sólido; L – líquido; V – vapor; Cla – clatrato. Retirado de Hurai et al., (2015)..... 53
- Figura 19 - Diagrama que indica a salinidade ($NaCl_{(eq)}$) graficamente à partir da temperatura de fusão ou dissolução de clatrato. Estão ilustradas as curvas de fusão do gelo (*ice melting curve* - IMC) e de dissolução da fase clatrato (*clathrate dissolution curve* - CDC) do sistema $H_2O-NaCl$ sem e com CO_2 , respectivamente. Para estimar a salinidade projeta-se nelas o valor obtido na microtermometria. Modificado de Shepherd (1985). 54
- Figura 20 - Diagrama que indica graficamente a densidade (g/cm^3) de CO_2 no sistema com o dado de temperatura de homogeneização das fases (Th_{CO_2}). A linha central representa a densidade crítica ($0,468\text{ }g/cm^3$), que homogeneizará em $31,1\text{ }^\circ\text{C}$, máximo Th_{CO_2} teórico. Em valores inferiores a este, a homogeneização ocorrerá ou no sentido do vapor (V) ou no sentido do líquido (L), indicando, respectivamente, densidades inferiores e superiores ao valor crítico. Retirado de Shepherd (1985)..... 54
- Figura 21 - Fotos da Cava Sul, Mineração Dagoberto Barcelos. (a) Visão geral da mina de calcário, mostrando a sequencia carbonática variando a composição da base ao topo, constituída por mármore dolomíticos na base (A), passando a margosa na porção central (B) e silicosa no topo (C). Também é possível observar diferentes eventos de intrusão, como o sistema de *sills* e diques associados ao CGCS, e dique de diabásio relacionado ao sistema Serra Geral. Em (b) o principal afloramento de G3, onde se coletou as amostras do leucogranito e pegmatito. Nota-se, por relação de corte, que se trata da última fase intrusiva, com características morfológicas distintas das intrusões anteriores.60
- Figura 22 - Imagens macro- e microscópicas do leucogranito (a,b e c) e pegmatito (d e e). Em (a), imagem do leucogranito com granada e biotita, esta, marcando foliação; Em (b) percebe-se que esta foliação é marcada por quartzo (qz) estirado e com extinção ondulante. Duas gerações de k-feldspato (kf_1 e kf_2), com inclusões de kf_2 e plagioclásio (pl) nas bordas. Na matriz, os feldspatos possuem feição de corrosão; (c) Imagem do par mineral granada e biotita em microscopia de luz transmitida; Com amostra de mão do pegmatito (d) é possível observar os megacristais de k-feldspato (kf), intercrescimento gerando textura gráfica (TG) e quartzo nos interstícios (qz); Em (e) amostra de mão do veio monominerálico (quartzo) e hidrofraturamento na borda com a encaixante, indicando cinemática anti-horária (setas pretas) e precipitação de pirita. Nota-se que a precipitação de sulfetos ocorre nas zonas de baixo *stress* e maior circulação de fluidos, às sombras dos fragmentos ou nas fraturas (F - setas vermelhas). O elipsoide maior serve para representar as tensões nesta deformação, com os menores concordantes e indicando as zonas baixa tensão (com excessão da fratura), possivelmente com maior circulação de fluidos e precipitação de pirita. Imagem (b) obtida em lupa estereomicroscopica, com polarizadores cruzados e em (c) em microscópio ótico com polarizadores paralelos..... 62

Figura 23 - Inclusões observadas em amostras do pegmatito. Menor abundância de IF primárias que o veio de quartzo, observadas em (a) e (b), com variação de volume das fases entre si. Por outro lado, há (c) grande abundância de *clusters* de IF com diversidade de fases e feições de estrangulamento. Estas crepitações causariam também a precipitação de quartzo (qz) às bordas da cavidade (d), devido queda repentina da pressão interna. Frequentemente nota-se inclusões alinhadas no cristal, como (e) e (f), com diversidade de volume das fases. Eventualmente há trilhas de IF semelhantes a essa, porém transgranulares (Figura 26) então classificadas como secundárias. Nestes exemplos, porém, a trilha parece ser intragranular, talvez marcando zonação de crescimento (Figura 16). Para ilustrar as variações de volume de gás, algumas IF foram classificadas visualmente de 1 a 5, quanto maior mais preenchido por gás. Nota-se que os diferentes índices de refração entre os líquidos destas IF pode indicar presença de Liq_{CO2}; S.A. - sólido acidental de alta birrefringência, classificado como fragmento de carbonato. Imagens óticas obtidas com polarizadores paralelos.....64

Figura 24 - Imagens que ilustram a feição geral das inclusões da AIF 1 do veio de quartzo. Em (a) inclusões primárias bifásicas com volume de gás pouco mais regular, variando em torno de metade do volume da IF. Não se tem detalhamento composicional (se aquosas ou aquo-carbônicas) pois são imagens da etapa petrográfica. Em (b) há predominam IF primárias bifásicas, com variação do volume de gás entre as inclusões. Há também diversas pequenas trilhas pseudossecundárias aparentemente monofásicas. Imagens obtidas com polarizadores paralelos..... 66

Figura 25 - Inclusões no veio de quartzo, classificadas como primárias durante petrografia (AIF 1). Nota-se em diversas figuras variação no volume e nas fases estáveis entre inclusões espacialmente próximas, o que reflete a variedade composicional do fluido apreendido (a, b, d, e, f, k). Foram consideradas inclusões aquosas somente as IF que não estabilizaram a fase clatrato durante microtermometria, portanto sua classificação apenas pela petrografia possui certo grau de incerteza, se restringindo às IF bifásicas com V_{est} de gás menor que líquido. Acima as inclusões foram distintas por três parâmetros: composição aquo-carbônica (Ac) e aquosa; número de fases estáveis em condições ambiente: monofásicas (Mo), bifásicas (Bi) e trifásicas (Tri); e classificação de grau de preenchimento de gás de 1 à 5 (sendo 1 = L >> G e 5 = L << G). Quando houver o símbolo (?) significa incerteza quanto a classificação. (Classificações indicadas na foto: f.1*: Ac-Bi-5; f.2*: Aq-Bi-1; f.3*: Ac(?) -Bi-4; i**: Ac(?) -Bi-2). Todas as imagens foram obtidas com polarizadores paralelos.....67

Figura 26 - Fotos que mostram principalmente, inclusões secundárias, classificadas como AIF 2. Em (a) IF bifásicas com diferentes volumes de gás coexistem espacialmente, ora preenchendo quase totalmente ora menos da metade da cavidade. Há, porém, algumas IF com feições de estrangulamento (*n.d.*). Assim como a em (b), que possui um sólido acidental, possivelmente um fragmento de carbonato. Estas aparentam feições semelhantes a *necking down*. Em (c) há uma trilha de inclusões bifásicas com volume de gás regulares entre si (na microtermometria foram medidas as T_h mais baixas de todas (177 - 239 °C). Imagens obtidas com polarizadores paralelos..... 69

Figura 27 - Histogramas de frequência de todas as temperaturas obtidas na microtermometria de IF do veio do quartzo. Em (a) as temperaturas de fusão do CO₂ (TFCO₂), fusão do gelo (TF H₂O)(de todas inclusões, inclusive as classificadas como aquo-carbônicas e que registram essa mudança), dissolução do clatrato (Tdclat) e homogeneização do CO₂ (THCO₂); em (b), temperaturas de homogeneização total do sistema, com o valor da moda (367,5 °C); e em (c), novamente a frequência das temperaturas de dissolução do clatrato, também com valor de frequência modal (7,75 °C). 71

Figura 28 - Mudanças de fase observadas durante microtermometria, com polarizadores paralelos. Observa-se diversas mudanças na mesma inclusão. Esta, apesar de deformada e com feições de estrangulamento, é um forte indicativo da presença de CO₂ no sistema. Em (1) fusão do CO₂, com a reação $S + V \rightarrow L_{CO2} + L_{H2O} + V$; (2) dissolução de clatrato, com a reação $L_{CO2} + Cla + V \rightarrow L_{CO2} + L_{H2O} + V$; e (3) homogeneização das fases CO₂, com a reação $L_{CO2} + L_{H2O} + V \rightarrow L_{H2O} + V$. Onde V – vapor; L_{CO2} – CO₂ líquido; L_{H2O} – solução aquosa; Cla – clatrato.73

Figura 29 - Feição e dados das inclusões analisadas (veio de quartzo). (a) Recorte das diferentes inclusões, segmentadas em composição, número de fases (temperatura ambiente) e tipo de homogeneização, para fase gás ou líquido, raramente crítica. L - homogeneização para fase líquida (contração da bolha); G - homogeneização para fase gás (expansão da bolha). As inclusões não estão em escala. Em (b) há histograma de frequência das temperaturas de homogeneização (T_h), que se diferencia do histograma da Figura 26b por discernir os tipos de homogeneizações observadas. Além de indicar quantas IF tiveram expansão ou contração da bolha de gás, indicam homogeneizações críticas, com desaparecimento gradual do limite entre as fases (homogeneização crítica - H.C.). Em (c) está exposta a frequência das salinidades (% NaCl_{eq}), com os mesmos parâmetros de tipo de homogeneização de (b), porém com inclusões que não homogeneizaram (N.H.). Ac - IF aquo-carbônica (sistema CO_2 - H_2O - NaCl); Aq - IF aquosa (H_2O - NaCl)..... 76

Figura 30 - Diagrama de dispersão das inclusões do veio de quartzo, relacionando seus respectivos valores de T_h e salinidade. Os dados de IF que homogeneizam para líquido (Aq - L; Ac - L) têm correlação estatística de -0,711, enquanto nas IF aquo-carbônicas apresenta apenas -0,35 de correlação (Ac - G). Ac - aquo-carbônico; Aq - aquoso; G - expansão do gás; L - contração do gás; F - homogeneização crítica. 79

Figura 31 - Gráfico P-T construído com quatro inclusões analisadas do veio de quartzo, duas aquo-carbônicas e duas aquosas. As respectivas linhas isócoras foram calculadas pelo programa *ISOC* (BAKKER, 2003), que também calcula a condição de pressão. O geotermômetro independente baliza a temperatura máxima do sistema, indicando um possível campo P-T de evolução do sistema fluido, entre as curvas. Nota-se que há dois cruzamentos entre isócoras aquo-carbônica e aquosa (os dois pontos pretos). O par de mais alta temperatura cruza exatamente sobre o geotermômetro independente. A isócora de CO_2 com maior T_h foi estirada até tocar na curva aquosa de baixo T_h 80

Figura 32 - Imagens de backscattering do leucogranito. Em (a), (b) e (c) imagens de cristais de granada utilizando cor falsa, destacando a zonação composicional de Mn, enriquecendo em direção às bordas. Em (d) e (e) percebe-se pontos claros na biotita que são pequenos núcleos de pirita (nestes também há granada), já (f) possui maior crescimento do sulfeto.. 82

Lista de Tabelas

- Tabela 1 - Condições das linhas quádruplas, que correspondem aos pontos (x fixo) que coexistem quatro fases. Características do sistema H₂O–CO₂. 31
- Tabela 2 - Estatísticas da microtermometria. Temperaturas de fusão de CO₂ (T_{fCO2}), dissolução de clatrato (T_{dc}), homogeneização das fases CO₂ (T_{hCO2}) e fusão do gelo (T_{fH2O}). *Apenas duas amostras com mesmo resultado..... 72
- Tabela 3 - Estatísticas das Th de todas inclusões classificadas como AIF 1. Também discriminando entre reações que homogeneizam para gás e para líquido, para mostrar que possuem valores semelhantes..... 74
- Tabela 4 - Dados das inclusões analisadas e classificadas como aquo-carbônicas, em inclusões do veio de quartzo. Primeira coluna é o nome do fragmento e da inclusão (p/ ex: F7 - 096). T_{dcla} – temperatura de dissolução do clatrato; Th – temperatura de homogeneização; V_m – volume molar; D – densidade; Vest – volume estimado. Na última coluna: L – homogeneização total para líquido; G – homogeneização total para gás; H.C. – homogeneização crítica; N.H. – não homogeneizou; C – crepitou. N° de inclusões = 52..... 77
- Tabela 5 - Dados das inclusões classificadas como aquosas, em inclusões do veio de quartzo. Primeira coluna é o nome do fragmento, hífen e o nome da inclusão (p/ ex: F6 - 076). T_{fH2O} – temperatura de fusão da solução aquosa; Th – temperatura de homogeneização; V_m – volume molar; D – densidade; Vest – volume estimado. Na última coluna: L – homogeneização total para líquido; G – homogeneização total para gás. N° de inclusões = 10..... 78
- Tabela 6 : Dados composicionais obtidos com microsonda e os respectivos resultados no cálculo do geotermômetro (0,5 kbar). Gr - número da análise em granada; Bt - número da análise em biotita; Alm - teor de almandina, Sps - teor de espessartita, Prp - teor de piropo, Grs - teor de grossulária, X(Ti) - % massa de Ti, X(Al^{IV}) - % massa Al^{IV}, Kd - coeficiente de partição entre Mg/Fe, T °C - temperatura (°C).....81

Lista de Abreviações e Siglas:

AIF - associação de inclusões fluidas	PC _{CO2} - ponto crítico do dióxido de carbono
BSE - análise de <i>backscattering</i>	PC - ponto crítico
CGCS - Complexo Granítico Caçapava do Sul	PC _{CO2} - ponto crítico do dióxido de carbono
CMPF - Complexo Metamórfico Passo Feio	Pc – pressão confinamento (bar)
CO _{2(L)} – dióxido de carbono líquido	Ph - pressão de homogeneização
CO _{2(G)} – dióxido de carbono gasoso	pH - potencial de hidrogênio
D - densidade	PT - ponto triplo
Dc - densidade crítica (g/cm ³)	P-T - pressão e temperatura
Eh - potencial de oxidação	P-T-x - pressão, temperatura e composição
<i>e.g.</i> - <i>exempli grata</i> (latim)	S - fase sólida
Fc – fluido em condição crítica. Fluido supercrítico.	SHRIMP - Sensitive High Resolution Ion Microprobe
G - fase gasosa	T - temperatura (°C)
H/R - hidrotefraturamento e retrometaformismo	Tc - temperatura de apreensão do fluido (°C)
<i>i.e.</i> - <i>id est</i> (latim)	Tdc - temperatura de dissolução do hidróxido de gás (clatrato) (°C)
IF - inclusão(ões) fluida(s)	Tf _{H2O} - temperatura de fusão da fase aquosa (°C)
Kd - constante de equilíbrio	Tf _{CO2} - temperatura de fusão do CO ₂ (°C)
L - fase líquida	Th - temperatura de homogeneização total (°C)
Liq _{CO2} - CO ₂ líquido	UFPel - Universidade Federal de Pelotas
Liq _{H2O} – solução aquosa	V _{est.} – volume estimado
P - pressão (bar)	V.G. - volume de gás na IF
P-V _m -T-x - pressão, volume molar, temperatura e composição	V _m – volume molar
PC - ponto crítico	

Lista de Símbolos:

Δ - delta
cm ³ - centímetro cúbico
g - grama
°C - grau celsius
μm - micrômetro
Ma - milhões de anos
MPa - mega Pascal
km ² - quilômetros quadrado
NaCl _{eq} - massa de cloreto de sódio equivalente
% _M - Porcentagem de massa

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	2
1. INTRODUÇÃO.....	16
2. CONTEXTO GEOLÓGICO.....	20
3. FLUIDOS.....	23
3.1. FUNDAMENTOS.....	23
3.2. INCLUSÕES FLUIDAS.....	25
3.3. INCLUSÕES AQUOSAS (H ₂ O – sal).....	28
3.4. INCLUSÕES AQUO-CARBÔNICAS (CO ₂ – H ₂ O).....	30
3.5. POSSÍVEIS INTERPRETAÇÕES E DISCUSSÕES.....	34
3.6. PEGMATITOS E INCLUSÕES FLUIDAS.....	43
4. GEOTERMÔMETRO INDEPENDENTE: granada-biotita.....	44
4.1. CÁLCULO.....	46
5. MÉTODOS E TÉCNICAS.....	48
5.1. PRÉ-ANALÍTICO.....	48
5.2. MICROTERMOMETRIA.....	48
5.2.1. CLASSIFICAÇÃO.....	49
5.2.2. PROCEDIMENTO ANALÍTICO.....	51
5.2.3. CÁLCULO DOS PARÂMETROS FLUIDOS.....	55
5.3. MICROSSONDA ELETRÔNICA.....	56
6. RESULTADOS.....	58
6.1. PETROGRAFIA.....	60
6.1.1. MACRO/MICROSCOPIA.....	60
6.1.2. INCLUSÕES FLUIDAS.....	62
6.2. MICROTERMOMETRIA.....	70
6.3. MICROSSONDA ELETRÔNICA.....	80
7. DISCUSSÕES.....	82
8. CONCLUSÕES.....	95
REFERÊNCIAS.....	98
APÊNDICE.....	104
ANEXO.....	106

1. INTRODUÇÃO

Fluido é uma substância que, quando submetido a uma tensão de cisalhamento, se deforma continuamente sem resistir à deformação, possuindo a capacidade de fluir. O entendimento de como os fluidos se comportam é uma questão fundamental para a espécie humana, uma vez que são os pilares da vida na Terra, compondo a atmosfera e a hidrosfera. O estudo da termodinâmica dos fluidos permitiu o avanço da revolução industrial e permitiu às geociências sua aplicação para maior entendimento da dinâmica terrestre – devido a quase onipresença de fluidos nos sistemas e períodos geológicos. Além dos fluidos superficiais já mencionados, são objeto de estudo os fluidos presentes na litosfera rasa, como petróleo (óleo e gás) ou gases emanados em ambientes vulcânicos (HURAI et al., 2015).

Os paleofluidos constituem linha de pesquisa dos geocientistas que buscam entender seu papel na formação de rochas e/ou minerais. Estas pesquisas têm como objeto de estudo as inclusões fluidas (IF), que são pequenas cavidades no retículo cristalino do mineral que, ao crescer, apreende o fluido criando um registro das condições termodinâmicas do sistema (RANDIVE et al., 2014). Cada vez mais é discutida a relevância dos fluidos nos sistemas diagenéticos, magmáticos, metamórfico - deformacionais e mantélicos, com a microtermometria de IF sendo uma renomada ferramenta utilizada pela academia e por áreas de interesse econômico, como geologia econômica e do petróleo. Este método consiste em registrar as temperaturas de mudanças de fases que ocorrem num sistema fluido natural de volume praticamente constante (IF) ao variar drasticamente a temperatura (-120 – +600 °C). Com estas, e utilizando equações de estado construídas por modelos analíticos, é possível estimar suas composições, e então calcular a salinidade/ densidade do sistema, estimando sua temperatura e pressão de formação (HURAI et al., 2015).

Já é consenso entre geólogos que fluidos magmático - hidrotermais são um grande agente na criação de depósitos minerais, agindo como um mecanismo de alteração, lixiviação, transporte e precipitação de minerais/ metais (WILKINSON,

2001; KOKH, 2017). À partir de certas condicionantes — como maior grau de cristalização fracionada e/ou fonte do magma, por exemplo —, formam-se depósitos minerais associados à intrusões graníticas, frequentemente atrelado ao enriquecimento de fluidos e metais no líquido magmático. A hiper-hidratação de sistemas graníticos frequentemente forma textura pegmatítica simples — cuja cristalização tem composição do eutético sob temperatura mais baixa devido a redução da curva *solidus* —, o que gera textura gráfica e megacristais (LONDON, 2005). Quando a pressão dos fluidos na câmara magmática supera a pressão litostática ocorre hidrofraturamento, formando sistema de veios e brechas, muitas vezes e formando depósitos (HEDENQUIST e LOWENSTERN, 1994; LOWENSTERN, 2001). Como estes são sistemas ricos em fluidos, é comum utilizar o método de microtermometria de IF para definir as condições de cristalização e a evolução dos processos fluidos magmático - hidrotermais (LONDON, 1986; SIRBESCU e NABELEK, 2003).

Na borda leste do Complexo Granítico Caçapava do Sul (CGCS), próximo a cidade homônima (Figura 1), há diversas minas produtoras de calcário dolomítico extraído de mármore do Complexo Metamórfico Passo Feio (CMPF). Nestas minas há um complexo sistema de apófises ígneas, com *sills* e diques sin- cinemáticos com mais de uma fase intrusiva, cuja interação dos fluidos magmáticos com os metassedimentos carbonáticos e margosos cálcio-magnesianos têm como produtos alterações metassomáticas e hidrotermal retrometamórfica do tipo escarnito com mineralizações de Cu, Fe e Au (REMUS et al., 2000; GAZZONI, 2010; REMUS et al., 2011; HOERLLE et al., 2018).

O termo *skarn* foi primeiramente utilizado por mineiros suecos para se referir à rocha de textura grossa que representava a ganga (minerais silicatados) associada ao minério de ferro (MEINERT, 1992). Escarnitos são rochas metassomáticas composta por silicatos e carbonatos de Ca-Mg-Fe-Mn, produto da interação entre fluido ou rocha silicática e uma rocha carbonática. Devido sua frequente ocorrência relacionada à depósitos do tipo pórfiro-epitermal — também formando depósitos com potencial para exploração de Fe, Cu, Au, Ag, Sn, Zn, Mo, W, U, F, B e ETR (Meinert et al., 2005)— e suas características tectônicas, escarnitos são de grande interesse econômico e acadêmico. Quando relacionado a magmatismo sua gênese pode ser

simplificada na sucessão e superposição das seguintes etapas: metamorfismo isoquímico; metassomatismo; e alteração hidrotermal retrometamórfica (PIRAJNO, 2009).

Dentre as fases intrusivas, a de composição mais evoluída foi descrita como monzogranito com granada e mica, com a presença de textura pegmatítica granítica simples. Esta fase antecederia o hidrofraturamento, que formou brechas e veios de quartzo, e retrometamorfismo, com cloritização e serpentinização da encaixante com precipitação de sulfetos (apófises ígneas e/ou metassomatizadas). Entretanto, a condição de formação dos fluidos ainda não é conhecida, com sua caracterização podendo contribuir para melhor compreender o sistema magmático - hidrotermal, assim como suas mineralizações, discutindo possíveis relações P-T-t entre o magmatismo e o hidrofraturamento. Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo a caracterização físico-química (P-T-x) da fase fluida associada aos veios hidrotermais, auxiliado por geotermômetro mineral do leucogranito pegmatítico do CGCS. Para caracterizar os fluidos foram realizados estudos de petrografia e microtermometria das inclusões fluidas, sendo realizadas análises de química mineral por microsonda eletrônica para estimativa da temperatura de formação do par granada-biotita do leucogranito da área.

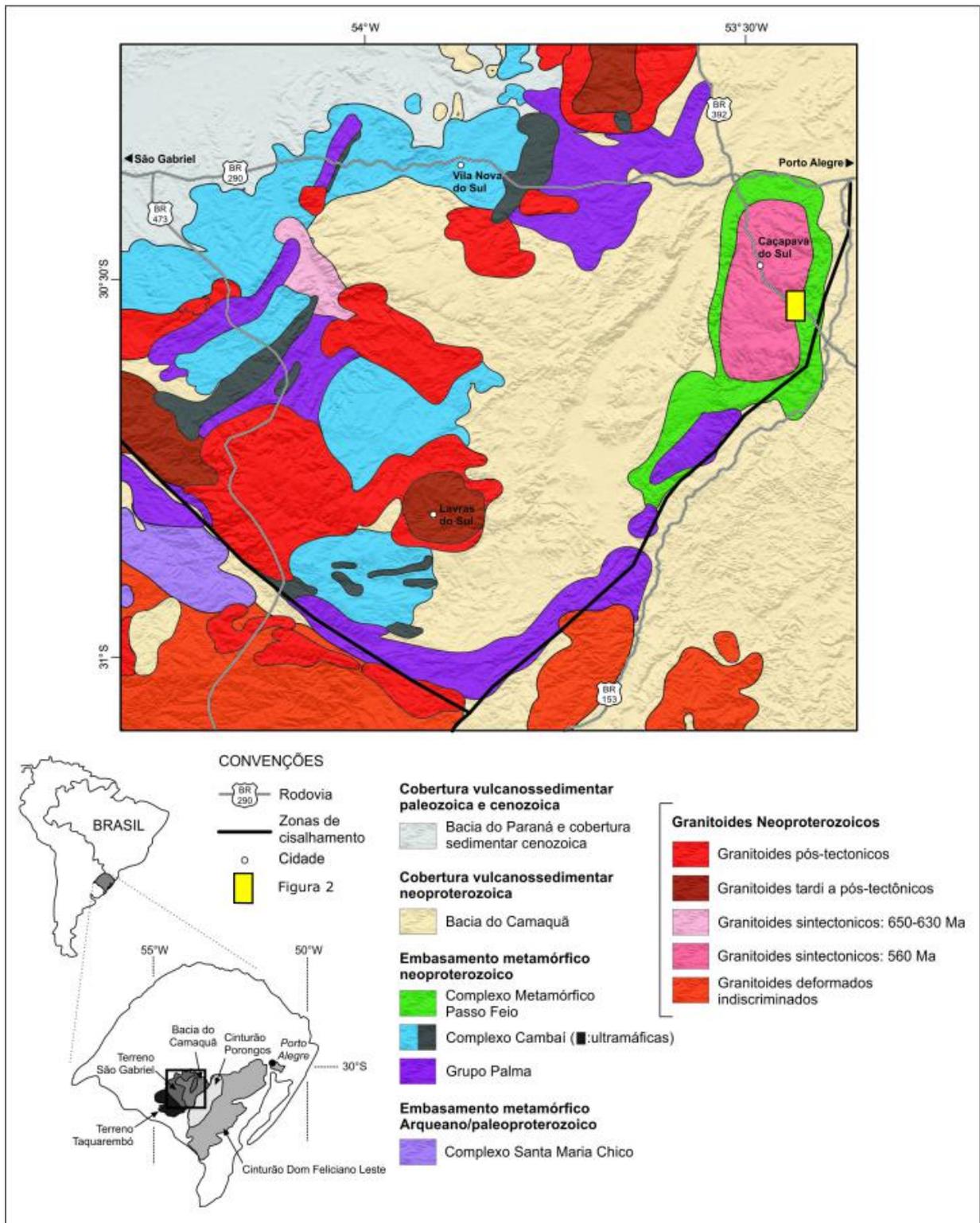


Figura 1 – Mapa da área de estudo. Localização do Escudo Sul-riograndense no estado do Rio Grande do Sul na e América do Sul, com maior detalhe nas unidades do Bloco São Gabriel. Modificado de Porcher e Lopes (2000).

2.CONTEXTO GEOLÓGICO

O Complexo Granítico Caçapava do Sul está localizado no centro oeste do estado, na porção nordeste do Terreno São Gabriel (Figura 2), abrangendo uma área aflorante com cerca de aproximadamente 250 km², na qual está situada a cidade homônima. É um corpo ígneo de proporções batolíticas e forma elíptica, descrito pela primeira vez por Leinz, Barbosa e Teixeira (1941) como Batólito Granítico de Caçapava. Após a redefinição de Bitencourt et al. (1983) como Complexo Granítico de Caçapava do Sul, Nardi e Bitencourt (1989) descreveram a rocha como equigranular fina a média de matriz milonítica a protomilonítica com afinidade geoquímica cálcio-alcálica, distinguindo três petrofácies. Duas delas são extremos de um *trend* evolutivo e a terceira a transição entre esses extremos. As rochas mais primitivas do complexo foram descritas como granodioritos com biotita e hornblenda, aflorando nas porções S, SW e W do corpo. Os termos evoluídos foram descritos como leucogranitos, localizadamente com granada e muscovita como minerais acessórios, além de texturas microgranítica, aplítica e pegmatítica e pequenas quantidades de turmalina. Datações de zircões ígneos pelo método U/Pb SHRIMP do granito foram realizadas por Remus et al. (2000b), obtendo idade média de 562 ± 8 Ma para a intrusão do corpo.

A unidade que circunda o CGCS e serve de encaixante para o magmatismo é o Complexo Metamórfico Passo Feio, que é descrita como uma sequência metavulcano-sedimentar com ardósias, filitos, xistos pelíticos, xistos grafitosos, mármore, quartzitos, metaconglomerados, rochas calcio-silicáticas, xistos magnesianos e anfibolitos com metabasaltos subordinados (BITENCOURT, 1983a; 1983b; REMUS, 2000b). Por muito tempo agrupados junto dos metassedimentos do Complexo Metamórfico Porongos, foi reagrupado por Ribeiro et al. (1966) como Formação Vacacaí, porém individualizado e redefinido por Bitencourt (1983a), que descreve pico metamórfico de fácies anfibolito, zona da estauroлита, superposto por metamorfismo de fácies xisto verde, zona da biotita. A geoquímica dos xistos magnesianos mostrou afinidade komatiítica e das rochas metabásicas pertencentes a trends de séries toleítica e alcalina. O metamorfismo regional dinamotermal ocorreu entre 650-620 Ma, conforme datações em monazita de xistos pelíticos

realizada por REMUS et al. (2010). O potencial metalogenético do CMPF foi descrito por Remus et al. (2000b), que localiza as diversas ocorrências de minérios de Cu, Pb e Au da unidade. A análise isotópica de chumbo e enxofre dos sulfetos indica que o Pb possui origem na crosta primitiva, no entanto a fonte de enxofre teria origem mista, com contribuição magmática e sedimentar, possivelmente devido a interação entre fluidos magmáticos e fluidos da encaixante, lixiviados e/ou assimilados. Esta natureza mista também foi encontrada em análises de isótopos de Sr em baritas.

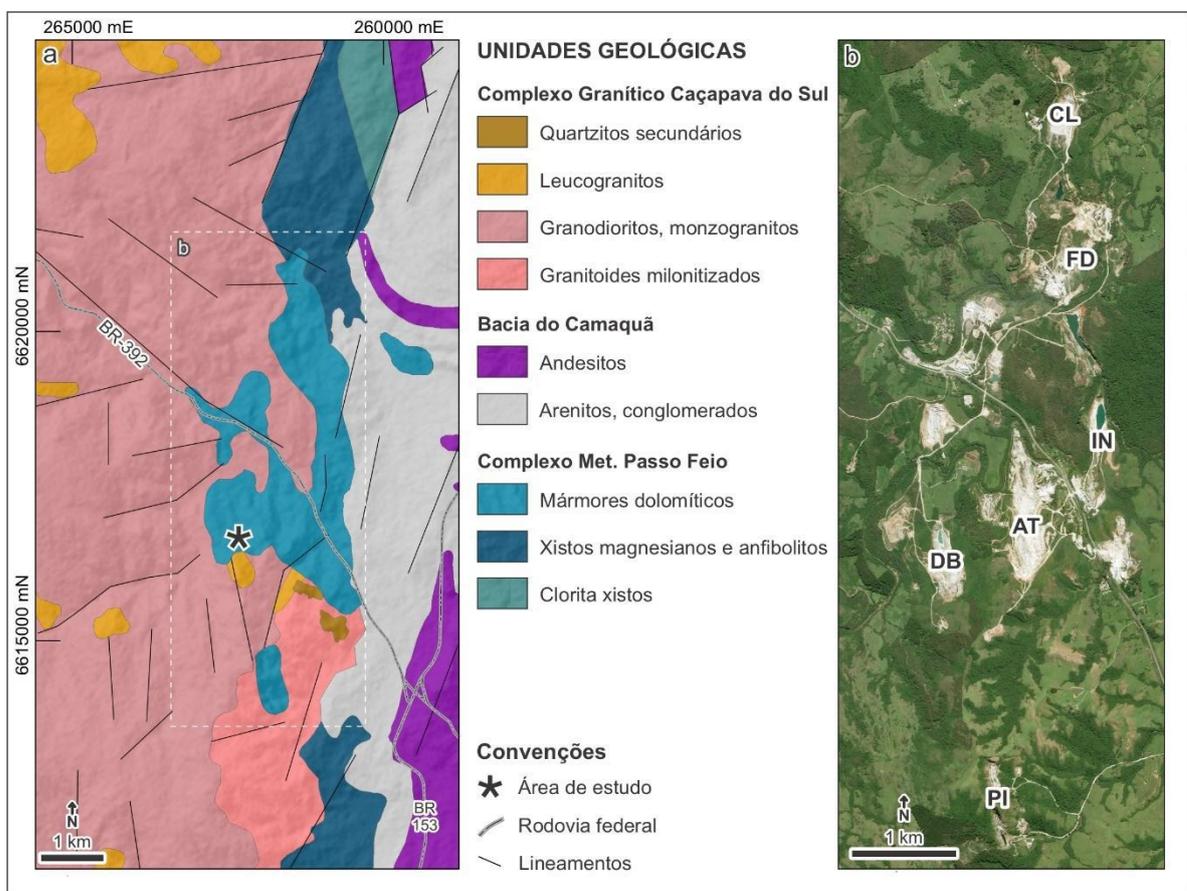


Figura 2 – Mapa da região de estudo. Em (a) o mapa geológico da borda leste do Complexo Granítico Caçapava do Sul, no limite com as rochas do Complexo Metamórfico Passo Feio. E em (b) a imagem de satélite de maior detalhe, mostrando as diversas minas de calcário (CL - Coronel Linhares; FD - Fida; IN - Inducal; AT - Ativa Minerais; DB - Dagoberto Barcelos (área de estudo); PI - Pinheiro). Retirado de Hoerle et al. (em andamento).

Os dolomita mármores do CMPF localizados na borda leste do batólito, tiveram seu período de deposição determinado entre 770-730 Ma (GOULART et al., 2013). Remus et al., 2011 descrevem alteração metassomática decorrente da

interação de fluidos de *sills* máficos do CGCS com os mármore do CMPF, resultando em duas paragênese escarníticas superpostas. Sob as condições ideais, a rocha intrusiva teria doado sílica para encaixante cálcio-magnesianas, formando inicialmente uma paragênese escarnítica de alta temperatura (500 - 600 °C), representada por olivina, diopsídio ± flogopita como silicatos (além de raro espinélio verde), e molibdenita, pirrotita, calcopirita e pirita como sulfetos disseminados no mármore. A segunda paragênese escarnítica, de mais baixa temperatura (270 - 310 °C), é marcada por processo de cloritização formando clorita-Mg (brusvigita), com talco, serpentina e calcita, além da ocorrência de sulfetos de Cu-Fe-Au, como calcopirita, pirita com alguma bornita e marcassita. Os autores ainda descrevem o processo de cloritização da biotita e plagioclásio das apófises do granito devido a migração da sílica, sendo a destruição parcial e/ou total da biotita uma das possíveis fontes de metais dos sulfetos disseminados no mármore. Reis et al. (2017) concluiu que estes clorititos possuem temperatura média de 280 °C - 300 °C. Ele propõe alteração do tipo propilítica devido ao padrão de ETR alto, justificando a ausência de epidotização devido a fluidos com pH neutro a alcalino, ou excesso de CO₂ produto da decarbonatação da encaixante. Ele então estima os fluidos com pH neutro a alcalino e Eh ligado a um ambiente redutor como as causas da ausência de epidoto e argilização abundante.

Hoerlle et al. (2018) argumentam que a primeira das duas fases de alteração escarnítica é associada ao sistema de *sills* e diques, descrevendo três grupos de apófises ígneas: Apófises máficas metassomatizadas (G1), com anfibólio, biotita – que marca foliação horizontal da encaixante (paralela a S₀//S₁) – e plagioclásio com textura fina. Possuem espessuras que variam de poucos centímetros a um metro, apresentando metassomatismo parcial a total, tendo como protólito apófises ígneas de composição diorítica a granodiorítica. O segundo grupo de apófises (G2) possui composição granodiorítica a monzogranítica com textura média a grossa e são relacionados às fácies predominantes do CGCS (NARDI e BITTENCOURT 1989). Possui foliação orientada semelhante a G1, com biotita e k-feldspato orientados segundo S₀//S₁ da encaixante, porém menos penetrativa. Apesar das diferenças texturais, composicionais e metassomáticas entre as fases, Hoerlle et al. (em andamento) descrevem relações de corte mútua entre G1 e G2, levando a crer que haja contemporaneidade dos dois magmas e a presença ou ausência do

metassomatismo os diferencia. O último grupo (G3), diferente de G1 e G2, tem distribuição irregular ao longo da área de estudo e ocorre principalmente nas minas Dagoberto Barcelos e Fida. Denominado de granada-leucogranito, possui biotita e muscovita como minerais secundários, além de textura pegmatítica ocorrendo como bolsões ou veios. G3 possui forma irregular e discordante em relação a encaixante, a G1 e a G2 (Figura 21). Ao contrário de G1, que constrói uma coluna de alteração metassomática, ainda não está bem definido o papel metassomático dos leucogranitos e pegmatitos no sistema.

Os autores ainda discutem que a segunda fase de metassomatismo, de mais baixa temperatura (270 – 310 °C), seria o produto do resfriamento do corpo magmático e soerguimento do complexo ígneo e associado com a mudança de volume da encaixante devido a descarbonatação. Isto teria gerado hidrofraturamento, formando estruturas com deformação rúptil e intensa brechação, ocorrendo alterações como serpentinização dos escarnitos magnesianos prévios e cloritização das apófises ígneas, também sendo interpretado como o evento que causou a precipitação de sulfetos nas apófises ígneas e metassomatizadas.

3.FLUIDOS

3.1. FUNDAMENTOS

Provavelmente não exista substância tão peculiar quanto a água. Sua abundância no nosso planeta e presença nos mais diversos processos biológicos e geológicos são indícios do quão singular é. Além de ser chamada de solvente universal, devido a sua grande capacidade de ionizar outras substâncias, também se difere por características anômalas como temperatura de ponto triplo (PT) (0,015 °C; 0,00611 bar) – considerada extremamente alta em relação aos PT's de outros fluidos presentes nas rochas, como CO₂ (-56,6 °C; 5,2 bar) e CH₄ (-182,47 °C; 0,12 bar) – e a mudança de densidade ao esfriar a fase líquida, em torno de 4 °C devido a reorientação das moléculas. Estas duas características tornam possível a presença de água nos estados sólido, líquido e gás na superfície terrestre,

permitindo florescimento e desenvolvimento da vida, mesmo nos ambientes e períodos geológicos mais extremos (Hurai et al., 2015).

Propriedades de estado são as variáveis condicionantes de um sistema em equilíbrio, que, por possuírem dependência mútua, podem ser descritas a partir de um número reduzido de variáveis por meio das leis de estado. Para o estudo das geociências, as principais variáveis condicionantes dos sistemas são temperatura, pressão, volume e composição. Em sistemas unitários, como da Figura 3, o ponto em que as fases sólido, líquido e gás coexistem é denominado ponto triplo (ponto B na figura), possuindo nenhum grau de liberdade segundo a lei de Gibbs. As linhas que partem do PT possuem um grau de liberdade, fazendo coexistir apenas dois dos três estados físicos. A linha em que coexistem líquido e gás termina no chamado ponto crítico (PC) — que é a situação em que não há mais diferença de densidade entre líquido e gás —, passando a ser um único fluido homogêneo ($L + G \rightarrow F$). A homogeneização no PC é uma característica de fluido com densidade crítica, em geral a homogeneização ocorre antes na curva univariante. Num sistema de volume constante, duas fases de um sistema unitário seguirão trajetória partindo de PT em direção ao PC, até certo ponto na curva univariante em que as fases homogeneízem. A partir daí, num sistema de mesmo volume molar (isodensidade), a trajetória do fluido evolui num gráfico P-T segundo curva isócora (Figura 3). Há três possibilidades de homogeneização à partir da curva univariante — também condicionados pela densidade —, cujas reações podem ocorrer no sentido da fase gás ou líquido ($L + G \rightarrow G$ ou $L + G \rightarrow L$), correspondendo respectivamente a um fluido de densidade abaixo ou acima da densidade crítica ($D_{CH_2O (pura)} = 0,322 \text{ g/cm}^{-3}$), ou a reação de homogeneização crítica, quando a densidade do fluido apreendido é igual a densidade crítica.

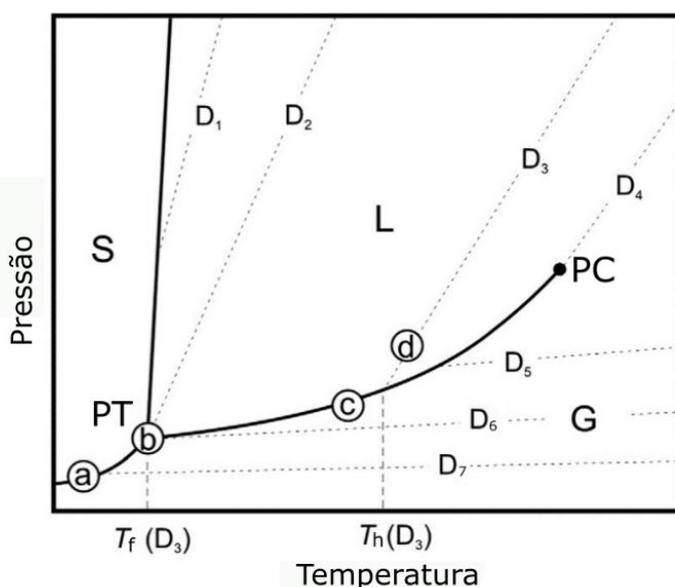


Figura 3 - Diagrama P-T de equilíbrio de fases de um sistema unitário. Apresenta sete possíveis trajetórias condicionadas pelo valor de densidade (D1-7), cuja linha pontilhada é denominada isócora. Serve como diagrama genérico para ilustrar a trajetória de aquecimento de um sistema (como H₂O ou CO₂). Aquecendo a partir de (a), estável apenas gás e sólido; em (b) há estabilidade das três fases (PT), ocorrendo fusão antes do prosseguimento pela curva univariante; até que ocorra a homogeneização do sistema (c); e o sistema evolua através da curva isócora D₃ até o ponto (d).

3.2. INCLUSÕES FLUIDAS

O estudo de fluidos nas geociências é diverso e consagrado devido à riqueza de informações que eles fornecem sobre a petrogênese. São diversas as interpretações e discussões obtidas a partir dos dados, sendo capaz de fazer reconstruções paleoclimatológicas, criar modelos tectônicos para áreas deformadas e/ou metamorfozadas, além de possibilitar estudos de ambientes extraterrestres (RANDIVE et al., 2014). Devido à abundância nos mais diversos ambientes geológicos, possui atenção especial de áreas do conhecimento de maior interesse econômico, como gemologia, geologia do petróleo e geologia econômica.

Em inclusões fluidas (IF) coexistem um ou mais fluidos (líquidos e/ou gases), eventualmente com uma ou mais fases sólidas, normalmente precipitada (*daughter mineral*) ou acidental, apreendida durante a cristalização. Cada IF registra um “instante composicional” de um determinado evento, decorrente do aprisionamento de um líquido, vapor ou fluido composto de basicamente água, salmouras com diversas salinidades, gases, além de líquidos silicatados, sulfetados e carbonatados, cujos principais constituintes são: CO₂, CH₄, H₂S, Cl, Br, F, I, N₂, S, Na, K, Ca, Mg e Fe (ROEDDER, 1984; SHEPHERD et al., 1985; BODNAR, 1994; GOLDSTEIN e REYNOLDS, 1994, RANDIVE et al., 2014; HURAI, 2015). Ocorrem em diferentes formas, tamanhos e padrões, podendo estar isoladas ou em “trilhas”, extrapolando

ou não os limites dos cristais, marcando fronteiras entre cristais, evidenciando zonação mineral, registrando a sobreposição de eventos distintos, revelando, assim, a evolução do sistema (Figura 4b). Durante o crescimento do mineral os fluidos podem ficar aprisionados em pequenos defeitos do retículo cristalino em seu plano de crescimento (Figura 4a), sendo englobados pelo cristal e considerados como de origem primária. Os processos fluidos que se seguem ficam registrados na estrutura dos minerais, principalmente como trilhas resultantes de fraturas cicatrizadas que cortam os limites dos cristais, compostas por diversas inclusões de mesma natureza (composição e proporção de fases semelhantes), sendo classificadas como inclusões secundárias. O último tipo de inclusão, segundo a classificação de Bodnar (2003), são as pseudossecundárias, que são inclusões que contém fluido mineralizante primário formadas por cicatrização de uma fratura durante o crescimento do cristal, ocorrendo em trilhas. Estas se diferem de IF secundárias por não ultrapassar o limite dos cristais, no máximo chegando até ele (Figura 6), aprisionados em defeitos do retículo cristalino. Mais detalhes sobre classificação de inclusões fluidas na sessão 5.2.1.

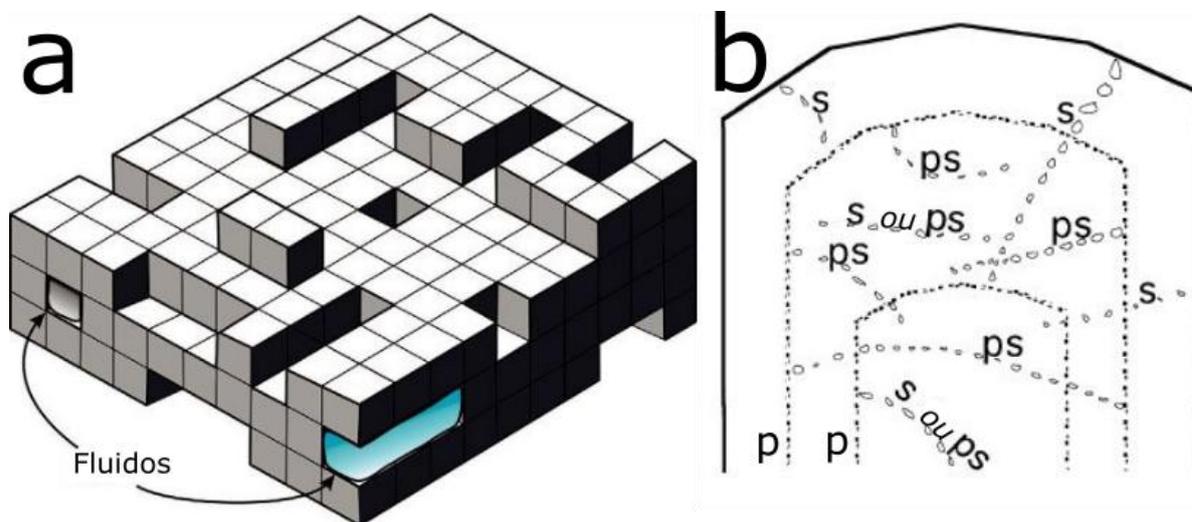


Figura 4 - Ilustrações de fluidos sendo apreendidos em irregularidades do retículo cristalino do mineral. Em (a) ilustrando a apreensão de dois fluidos distintos pelo crescimento do retículo cristalino, formando inclusões primárias; em (b) o esquema mostra os tipos de inclusões utilizando a classificação de Goldstein 1994, com inclusões primárias (P) marcando zonação, paralelas ao crescimento mineral, também com pseudossecundárias (PS). E IF secundárias (S), que registram processos posteriores. Figuras modificadas, respectivamente, de Hurai et al. (2015) e Goldstein 1994.

De acordo com Bodnar (2003), por registrar um instante P-T-x na evolução do fluido, as IF servem como uma ferramenta qualitativa para estimar com precisão diversas propriedades de estado — a partir de equações de estado e modelos analíticos. Para análise microtermométrica, porém, deve-se seguir as regras de Roedder (1981, 1984), que são cinco suposições a respeito da gênese e evolução das inclusões. São elas: (1) a inclusão aprisiona um único fluido homogêneo; (2) nada é adicionado ou removido do conteúdo fluido após aprisionamento; (3) o volume da inclusão permanece constante após aprisionamento, *i.e.*, representando um sistema isocórico; (4) a ação da pressão é conhecida ou não afeta o sistema; (5) a origem e ordem das diversas IF é determinada. Se as IF objeto de estudo estiverem de acordo com estas afirmações, o sistema estará em equilíbrio químico, sendo possível realizar diversas afirmações sobre sua condição P-T.

A microtermometria consiste em duas etapas, congelamento e aquecimento, nas quais se modifica a temperatura da inclusão observando as mudanças de fase ocorrer, específica dos diversos tipos de sistemas fluidos plausíveis de serem encontrados (P-V_m-T-x). A primeira etapa inicia abaixando a temperatura das IF até o congelamento da fase líquida, seguindo com aquecimento gradual percebendo as mudanças de fase até chegar à temperatura ambiente. A etapa de aquecimento inicia neste momento e vai até que o conteúdo da IF se torne monofásico, na temperatura de homogeneização (Th). De forma simplificada esse processo é ilustrado na Figura 3, que apresenta a evolução de uma inclusão de composição unitária, aprisionada sob a condição P-T do ponto *d*, sobre a curva de sua respectiva isócora (D₃). Partindo do ponto *a*, onde coexiste fase sólida (S) e gás (G), o sistema permanece estável até o ponto *b*, onde ocorre a reação $S + G \rightarrow L + G$, representando sua temperatura de fusão (Tf). Entre os pontos *b* e *c* coexistem fases líquido (L) e gás (G), até que em Th a fase gás some e a inclusão evolui no gráfico segundo linha isócora – condicionada por sua densidade – em direção ao ponto *d*, que representa a temperatura de formação /confinamento (Tc) (em inglês, *trapping temperature*).

Em sistemas mais complexos há, além de mais substâncias, outras fases metaestáveis que surgem da interação entre estas substâncias, como hidratos de gás (CO₂ ou CH₄) e hidrohalita, por exemplo. Com os dados de temperatura de fusão (gelo) e dissolução (hidratos ou mineral) é possível determinar a salinidade

das IF, estimando a composição dos solutos como NaCl_{eq} baseado em equações de estado construídos experimentalmente à partir de dados da literatura (tabela 5-3, p.119, DIAMOND, 2003), podendo ser refinados/complementados com dados composicionais de microscopia Raman. A microtermometria considera, a priori, a composição salina como NaCl_{eq} , caso não haja detalhamento composicional prévio. Os dados microtermométricos somados à estimativa visual de volume entre fases, sob condições ambientes, tornam possível o cálculo da densidade/ volume molar no instante da homogeneização total, traçando a curva isócara partindo de T_h , que representa o trajeto P-T isovolumétrico da IF homogeneizada (monofásica).

3.3. INCLUSÕES AQUOSAS (H_2O – sal)

A presença de um segundo componente, NaCl e.g., torna a solução um sistema binário com até três graus de liberdade, sendo necessário um diagrama ternário tridimensional P-T-x para representar o sistema. A Figura 5A mostra a trajetória de quatro inclusões num diagrama T-x do sistema H_2O - NaCl , assim como as possíveis fases a estabilizar, com a Figura 5B ilustrando as feições que terão estas IF ao longo deste processo, em A sob condição ambiente. As inclusões 1, 2 e 3 na condição B apresentarão as mesmas fases estáveis, diminuindo a fase gelo e aumentando a hidrohalita quanto mais salino for seu conteúdo. Aquecendo até a condição C, temperatura do eutético, estabilizará nas três IF um líquido de composição 23,2% NaCl (valor eutético), desestabilizando a fase hidrohalita na IF 1, a fase gelo na IF 3 e ambas fases na IF 2. É possível determinar a proporção entre fases das inclusões 1 e 3 na condição D pela regra da alavanca (por exemplo, proporção de gelo em D1 é igual a razão entre os segmentos de reta D1-G e L-G; mesma lógica para a hidrohalita em D3). Sob a mesma condição de temperatura E, ocorre a fusão do último cristal de gelo na IF 1, assim como a quebra da última hidrohalita na IF 3. Toda Inclusão cuja composição for mais salina que o ponto peritético (26,3%, no caso do NaCl) terá, sob condição ambiente, um precipitado salino. No caso da Figura 5, o autor ilustra a trajetória da IF 4, que com o aquecimento tem sua bolha diminuindo da condição A até C, com seu cristal sendo parcialmente dissolvido entre A e B, desaparecendo em temperatura levemente superior ao momento C.

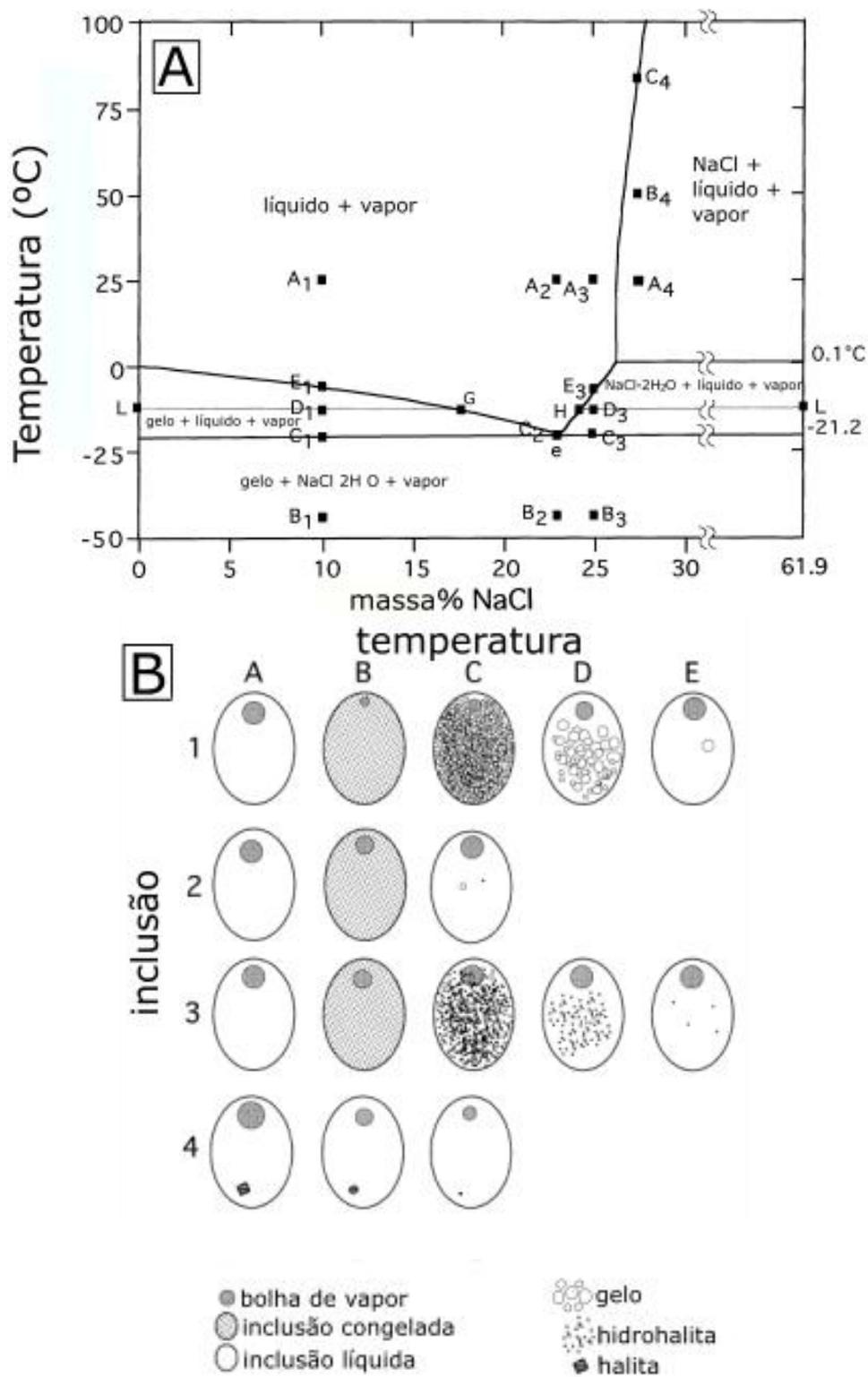


Figura 5 – (A) Diagrama binário entre H₂O e NaCl com as fases estáveis; (B) feições de quatro inclusões hipotéticas ao realizar uma etapa de congelamento. As possíveis fases que podem estabilizar: G – fase gás; L – fase líquida; I – fase gelo; H – halita; Hh – hidrohálita. A inclusão 1

representa o sistema com salinidade inferior ao eutético (E); IF 2 possui a composição do eutético; IF 3 possui composição entre eutético e peritético (P); e IF 4 com composição de NaCl com valor superior ao peritético, apresentando fase mineral sólida em temperatura ambiente. Retirado de Goldstein e Reynolds (1994).

Utilizando este diagrama (Figura 5A) é possível determinar a composição salina da solução confinada em cada uma das IF a partir da temperatura em que seu conteúdo se torna bifásico (líquido + vapor). No caso das inclusões 1 e 3 isto ocorre sob a mesma condição de temperatura E, porém, a primeira possui 10% de massa de NaCl enquanto a segunda possui 25% de massa de NaCl, revelando a importância de diferenciar as fases estáveis antes da fusão (ou dissolução), se gelo ou hidrohalita. Já a inclusão 2 possui composição do eutético, pois homogeneiza as fases gelo e hidrohalita na mesma condição, representado pelo ponto eutético (e). A IF 4 têm sua salinidade baseada na temperatura em que o precipitado salino é dissolvido, o que indicaria cerca de 27,5% de massa de NaCl. Então, a temperatura de fusão do gelo, dissolução de hidrohalita ou dissolução de fase salina indicam a salinidade do sistema em NaCl_{eq} (caso não haja detalhamento composicional dos sais que compõe a solução). A partir de diversos dados experimentais e de construção de modelos P-Vm-T-x utilizando inclusões sintéticas com composições ideais (Bakker 2003 e referências) é possível modelar as mudanças de estado em inclusões fluidas com um número reduzido de propriedades.

3.4. INCLUSÕES AQUO-CARBÔNICAS ($\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$)

As moléculas de CO_2 e H_2O possuem características bem distintas uma da outra. Enquanto a primeira é grande, fortemente apolar, pouco densa e volátil (PT = -56,6 °C e 5 bar; PC = 30,9782 °C e 7,3773 MPa), a segunda é pequena, fortemente polar, relativamente densa e bem menos volátil (PT = 0,01 °C e 0,006 bar; PC = 373,946 °C e 22,064 MPa). O grande campo de imiscibilidade entre estas moléculas é um reflexo do grande contraste de suas propriedades físicas (DIAMOND, 2001; KERKHOF e THIÉRY, 2001; HURAI et al., 2015). O sistema de equilíbrio de fases entre as $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ é representado graficamente por um diagrama tridimensional P-T-x, cujos pontos de menor variância representam pontos quádruplos num plano P-T

(x fixo) (Figura 6 e 7) com sistemas puros simples nos extremos composicionais do diagrama. Estes pontos formam três linhas quádruplas ao longo da dimensão criada pela composição, denominadas Q_1 , Q_2 e Q_3 , cujos valores estão representados na Tabela 1 e graficamente na Figura 6.

Tabela 1 - Condições das linhas quádruplas, que correspondem aos pontos (x fixo) que coexistem quatro fases. Características do sistema H_2O-CO_2 .

	Condição P-T	Fases
Q_1	10 bar; 1.5 °C	CO_2 -gás + CO_2 -clatrato + líquido aquoso + gelo
Q_2	45 bar; 10 °C	CO_2 -gás + CO_2 -líquido + CO_2 -clatrato + líquido aquoso
Q_3	5 bar; -56.6 °C	CO_2 -sólido + CO_2 -gás + CO_2 -líquido + CO_2 -clatrato

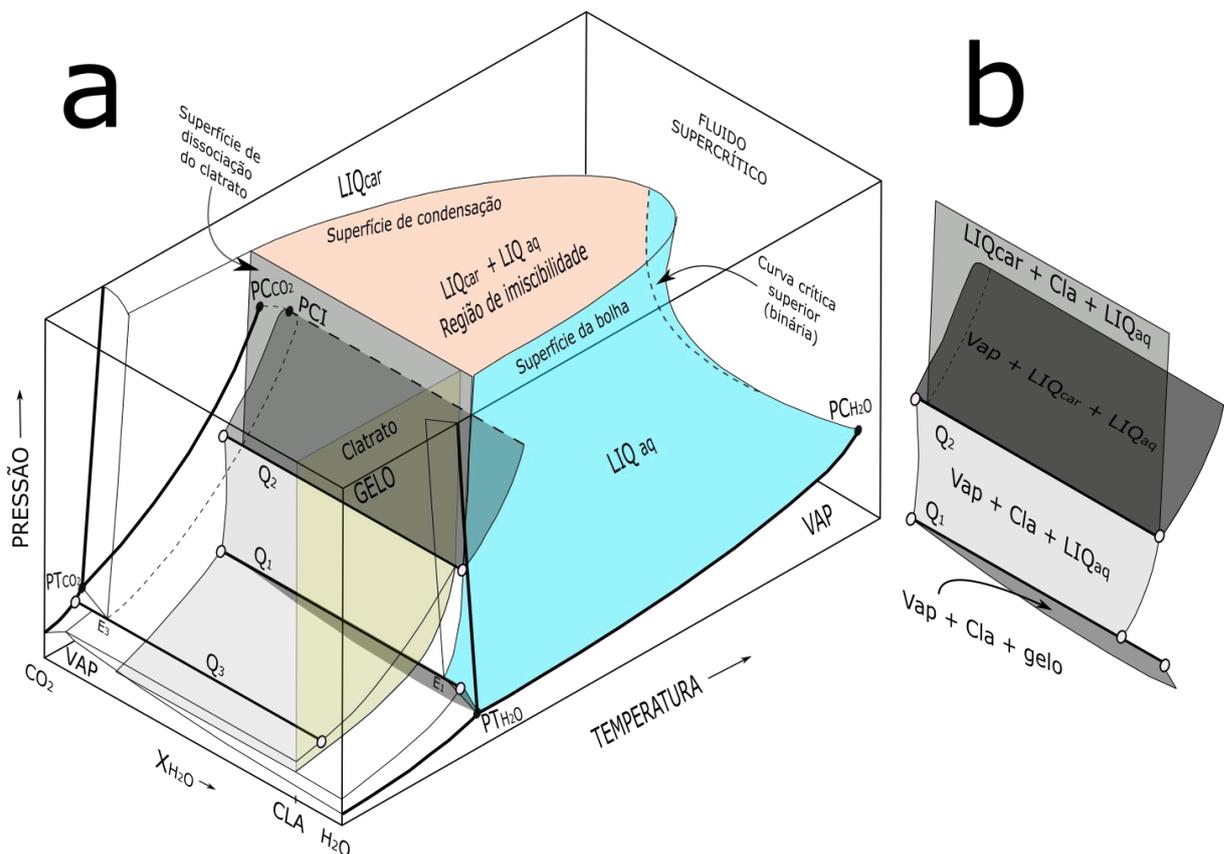


Figura 6 - Diagrama qualitativo P-T-x do sistema H_2O-CO_2 . (a) Com as curvas univariantes nos extremos composicionais, a figura ilustra as superfícies de estabilidade das fases do sistema. Em

menores temperaturas se percebe as superfícies trifásicas e linhas quádruplas (Q_1 , Q_2 e Q_3), destacadas em (b), que podem coexistir até no máximo a temperatura do ponto crítico inferior (PCI). Acima desta temperatura, o sistema evoluirá pela região de imiscibilidade até atingir uma das superfícies de condensação ou da bolha, podendo atingir a curva crítica (na porção inferior da região de imiscibilidade a fase estável junto do líquido aquoso é de vapor rico em CO_2). A Figura 7 representa a projeção 2D de (b). PT_{CO_2} - ponto triplo CO_2 ; PC_{CO_2} - ponto crítico CO_2 ; PT_{H_2O} - ponto triplo da água; PC_{H_2O} - ponto crítico da água; Vap - fase vapor; Cla - fase clatrato; LIQcar - líquido rico em CO_2 ; LIQaq - líquido aquoso; $E_{(1\text{ ou }3)}$ - ponto eutético. Modificado de Diamond (2001).

O gráfico do sistema entre as moléculas de H_2O e CO_2 apresenta um total de seis fases ($CO_{2(S)}$, clatrato, gelo, vapor, líquido carbônico e líquido aquoso), podendo se agrupar em até 30 diferentes combinações (DIAMOND, 2001). Sob temperatura ambiente e uma grande faixa composicional, um sistema fechado com estes dois componentes apresenta até três fases: líquida aquosa, líquida rica em CO_2 e gás predominantemente carbônico, frequentemente encontradas em inclusões fluidas (Figura 18). Acima de 3,6%_{massa} de CO_2 o sistema apresenta de forma metaestável a fase clatrato, um hidrato de gás sem estequiometria fixa que varia de composição de acordo com as condições de P-T, sendo representada na Figura 6 pela composição $CO_2 \cdot 7,5H_2O$. A Figura 7 mostra diversas possíveis trajetórias condicionadas pela densidade (linhas isócoras), ou porcentagem de massa (%_M) de CO_2 . A isócara 1 apresenta uma trajetória sem a presença da fase clatrato, pois possui %_{massa} inferior a quantidade mínima para a fase estar presente. Com massa entre 3,6 - 8,8 %_{CO2} o sistema vai chegar ao *liquidus* da fase clatrato entre os pontos Q_1 e Q_2 , tendo trajetória semelhante à isócara 2 (Figura 7), coexistindo líquido aquoso e gás rico em CO_2 , não sendo possível formar a fase Liq_{CO_2} devido à baixa pressão interna do gás. Para valores superiores a 8,8%_{massa} o fluido pode seguir duas trajetórias. Caso a solução seja super densa, seguirá trajetória a partir do ponto Q_2 ($Liq_{H_2O} + Liq_{CO_2} + G_{CO_2} + \text{clatrato}$) perdendo a fase G_{CO_2} seguindo na direção de B. Porém, é comum que a solução, no ponto Q_2 , perca a fase clatrato (temperatura de dissolução do clatrato T_{dc}) e siga trajetória sobre curva univariante $Liq_{H_2O} + Liq_{CO_2} + G_{CO_2}$, partindo de Q_2 em direção ao ponto crítico (PC_{CO_2}) (DIAMOND, 2001; HURAI, et al. 2015). Em algum ponto nesta trajetória ocorrerá a homogeneização das fases CO_2 (Th_{CO_2}) (Figura 7), condicionada pela densidade desta na solução (SHEPHERS, 1985; GOLDSTEIN e REYNOLDS 1994; KERKHOF e HEIN, 2001; RANDIVE et al., 2014; HURAI, 2015), definindo o sentido da reação e qual fase coexistirá com a fase aquosa, se Liq_{CO_2} ou se G_{CO_2} . Deste ponto em diante, dando prosseguimento ao

aquecimento, haverá apenas uma fase no sistema com CO₂ puro, que evolui num gráfico P-T com dois graus de liberdade segundo respectiva curva isócora.

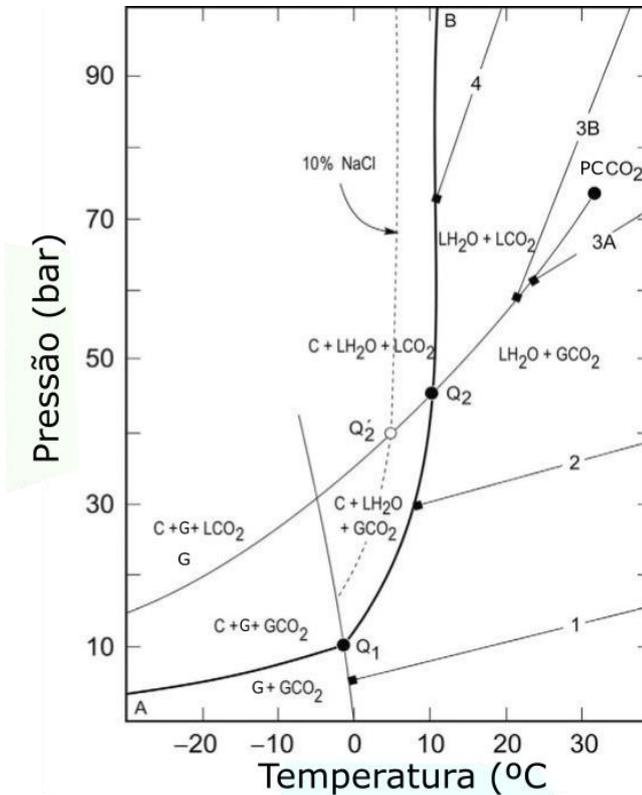


Figura 7 - Diagrama de baixa temperatura do Sistema H₂O-CO₂, que mostra a trajetória de sistemas com diferentes densidades, aumentando da isócora 1 à 4. A isócora 1 representa um fluido com densidade muito baixa, que forma Liq_{CO2} e G_{CO2} diretamente após Q₁, sem a formação da fase clatrato; Isócora 2 representa o sistema que sem Liq_{CO2}, formando Liq_{H2O} e Liq_{CO2} após reação com clatrato; A isócora 3 representa o sistema que passa por Q₂ e estabiliza fase Liq_{CO2}, com homogeneização das fases CO₂ ou para fase gás (3A) ou para fase líquida (3B); A isócora 4 é referente a inclusões de alta pressão, em que não há CO₂ na fase gás, somente líquido. Modificado de (COLLINS, 19779, apud HURAI et al. 2015).

Depois da água, o dióxido de carbono é o componente mais comum em emanções vulcânicas, com sua presença tendo relevância em diversos processos de formação de depósitos minerais. Por ter solubilidade uma ordem grandeza menor que a água, o CO₂ será exsolvido num estágio mais primitivo de cristalização do magma. Com seu particionamento preferencialmente para fase vapor, coexiste com magmas félsicos e máficos em profundidades significativas até níveis intermediários da crosta (LOWENSTERN, 2001), havendo predominância de H₂O em níveis mais rasos. A efervescência de CO₂ aumenta o pH e altera a encaixante, além de influenciar a distribuição e precipitação de metais nos fluidos hidrotermais. Simulando fluido efervescido de composição típica de depósitos do tipo pórfiro, Kokh

et al. (2017) demonstrou que o aumento da concentração de CO₂ diminui a solubilidade de pirita, calcopirita e ouro nativo. Isto ocorre pois tem como principal efeito a diminuição da atividade da água e da constante dielétrica do fluido, gerando a neutralização dos complexos (principalmente clorados) estabilizando-os. De acordo com o autor, a presença de 20% de CO₂ tem como consequência a precipitação de até metade do Au e mais de 80% de Cu e Fe dissolvidos nos fluidos (500°C; 1 kbar) (Fig 18 e 19 de Kokh et al., 2017), interpretado, então, como um importante mecanismo de precipitação de metais. Porém, o autor discute a necessidade de modelos menos idealizados, com diferentes concentrações de ligantes e outros gases, para aí compreender o papel do CO₂ na formação de minerais de minério.

3.5. POSSÍVEIS INTERPRETAÇÕES E DISCUSSÕES

Inclusões que capturam fluido de um sistema homogêneo apresentam proporções das fases semelhantes entre IF cogenéticas, nucleando suas bolhas somente após uma variação de P-T (Figura 8.1 e 8.2), sendo então facilmente classificadas como pertencentes a mesma associação de inclusão fluida (AIF) por petrografia. Portanto, dados de temperatura de homogeneização (Th) em fluidos originalmente homogêneos representam a temperatura mínima de aprisionamento do fluido, não a temperatura real de formação (Tc). A Figura 8 mostra que após o mineral aprisionar um fluido homogêneo é preciso um intervalo de temperatura ($\Delta T = T_c - T_h$) significativo até nuclear uma bolha (Figura 8.1) ou um líquido (Figura 8.3).

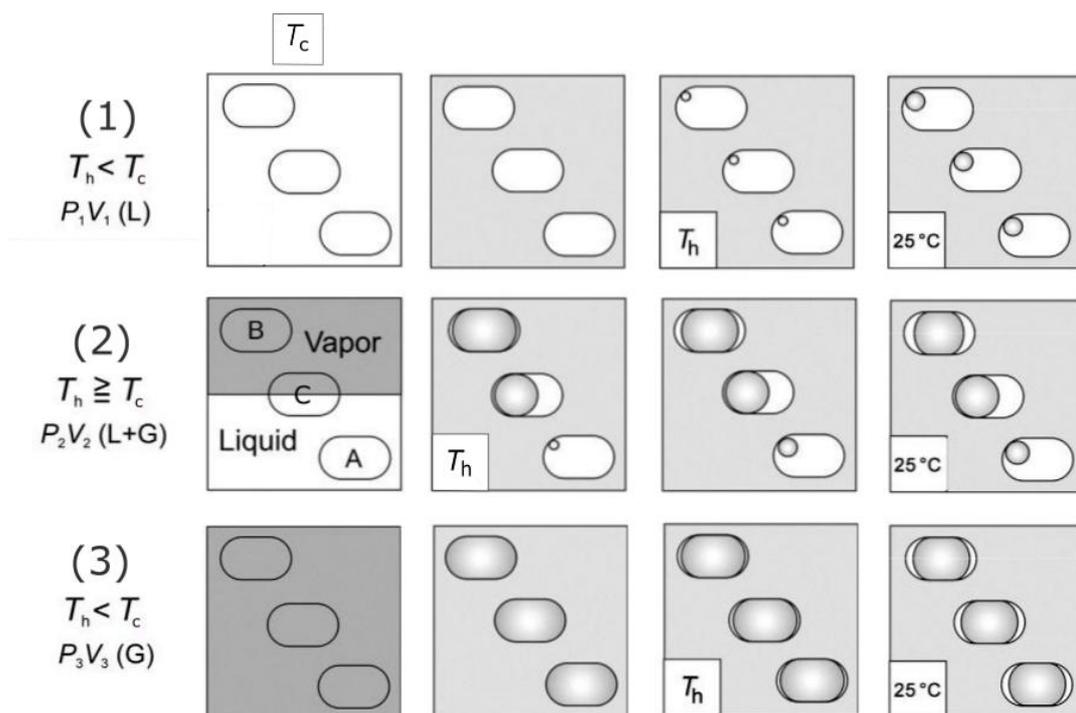


Figura 8 - Esquema que ilustra a apreensão de diferentes conteúdos por inclusões fluidas. Mostra as diferenças entre o aprisionamento de fluidos homogêneos — rico em líquido (1) ou gás (3) — e de fluidos heterogêneos, que podem ser apreendidos de forma homogênea pelas IF (A e B) ou como uma mistura entre as fases (C). Percebe-se que para nuclear um gás (1) ou um líquido (3) no fluido homogêneo é necessário um ΔT significativo, de forma que $T_c \neq T_h$. No caso do fluido heterogêneo (2A e B), necessita uma ínfima mudança de temperatura para nuclear uma segunda fase, de forma que $T_c = T_h$. Nota-se ainda que no caso 2 a IF C possui $T_h > T_c$, pois é uma mistura heterogênea no instante da formação da IF. É interessante destacar as diversas feições do sistema 2 em temperatura ambiente (25 °C), com variação na proporção das fases. T_c – temperatura de confinamento; T_h – temperatura de homogeneização; t – tempo. Modificado de Hurai et al. (2015).

A T_h é a temperatura mínima de aprisionamento do fluido pelo crescimento mineral e de eventos fluidos, no caso de inclusões primárias e secundárias, respectivamente. Ao aquecer o fluido após a homogeneização (T_h), este realizará trajetória num gráfico P-T partindo da curva univariante no sentido de T_c segundo reta isocórica correspondente, condicionado por sua densidade (Figura 4 e 7). Como o aprisionamento dos fluidos na gênese das inclusões não é um processo isotermal, há certo intervalo de temperaturas que inclusões se formam, gerando histogramas simétricos. Para determinar a pressão de formação (P_c) da IF, Shepherd (1985) propôs utilizar um geotermômetro alternativo para balizar o gráfico P-T e interceptar a isócara no ponto que representaria a pressão e temperatura de confinamento (Figura 9).

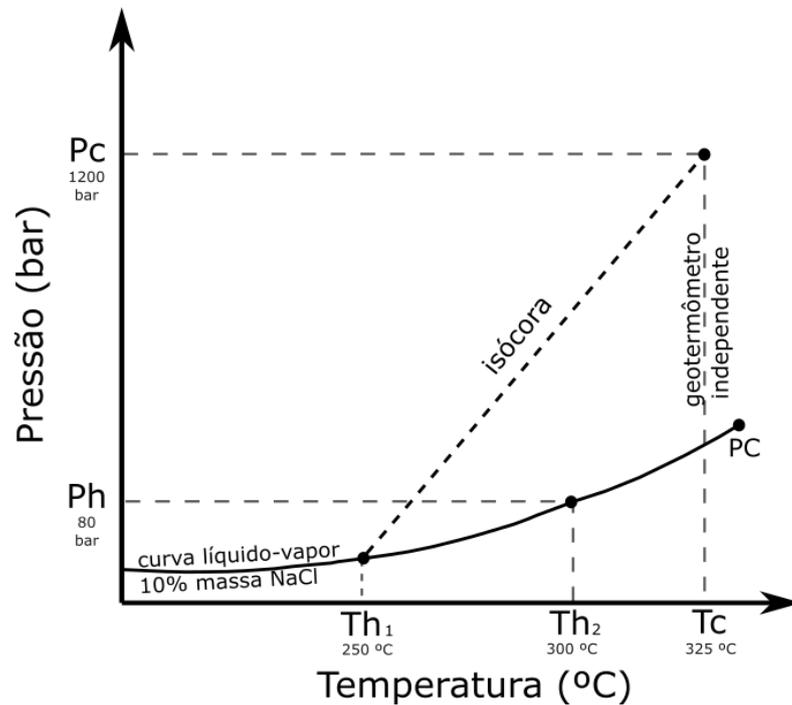


Figura 9 – Diagrama para definir as condições de aprisionamento do fluido com geotermômetro independente. Th_2 mostra a condição de homogeneização de uma IF, sem outra estimativa de temperatura. Já Th_1 possui geotermômetro independente para balizar a temperatura estimando a pressão de confinamento, pelo cruzamento com a curva isócora que irradia da curva univariante. Modificado de Shepherd (1985).

Após a apreensão de conteúdo fluido ocorre diminuição de temperatura do sistema, ocorrendo, ou não, mudanças de fase dentro da IF. A Figura 10 mostra um esquema de Hurai et al. (2015) com a possível feição das inclusões e o respectivo processo de transformação pela qual teriam passado. As transformações mais recorrentes são a condensação e a eferlescência, que indicam que a IF possui conteúdo fluido predominantemente gasoso ou com soluções salinas.

	Transformação	Expressão
	Nenhuma	
	<i>Boiling</i>	$L \rightarrow L + G$
	Condensação	$G \rightarrow L + G$
	Efervescência	$L \rightarrow L_1 + G_2$
	Imiscibilidade	$L \rightarrow L_1 + L_2$
	Precipitação	$L \rightarrow L_1 + S_1$

Figura 10 - Ilustração com feição de inclusões em temperatura ambiente. Cada feição indica a possível transformação que ocorreu na IF à partir de fluido homogêneo. L - líquido; G - gás; S - sólido Modificado de Hurai et al. (2015).

No caso de fluidos imiscíveis – quando o sistema já está sobre a curva univariante –, a inclusão pode aprisionar soluções homogêneas (inclusões A e B da Figura 8.2), sendo preciso um pequeno ΔT para nuclear um gás no líquido, ou o contrário, entendendo que a temperatura de homogeneização é praticamente igual à temperatura de confinamento. Nesse sentido, é comum que no aprisionamento de fluidos imiscíveis ocorra confinamentos de diferentes proporções entre fases (Figura 8.2, inclusão C). Seja devido aprisionamentos de pequenos filmes de líquido em torno de grandes bolhas de gás (mais comum), ou de pequenas bolhas de gás apreendidas junto de maiores volumes de líquido (RAMBOZ et al., 1982). Como estes fluidos coexistem durante o crescimento do mineral, eles homogeneizarão (T_h) em temperaturas (às vezes muito) superiores ao confinamento (T_c). Portanto, nos casos de fluidos heterogêneos – devido composição e proporção de fases variadas –, a maioria dos dados de T_h não indicarão a temperatura de fechamento do sistema, mas sim a T_h de misturas aleatórias, superiores à T_c , gerando assimetria positiva no histograma de frequência. Assim, inclusões cujo conteúdo apreendido seja de um dos extremos composicionais desta mistura são as que apresentam menores T_h (Figura 8.2, inclusões A e B), se aproximando da temperatura de aprisionamento do fluido (T_c), no caso de IF primárias, a temperatura de cristalização do mineral hospedeiro.

Com a presença de dois tipos de IF, aquoso e aquo-carbônico e.g., porém da mesma natureza paragenética, é possível determinar pressão e temperatura de

formação pelo cruzamento entre as respectivas isócoras dos fluidos num gráfico P x T (SHEPHERD, 1985) (Figura 11).

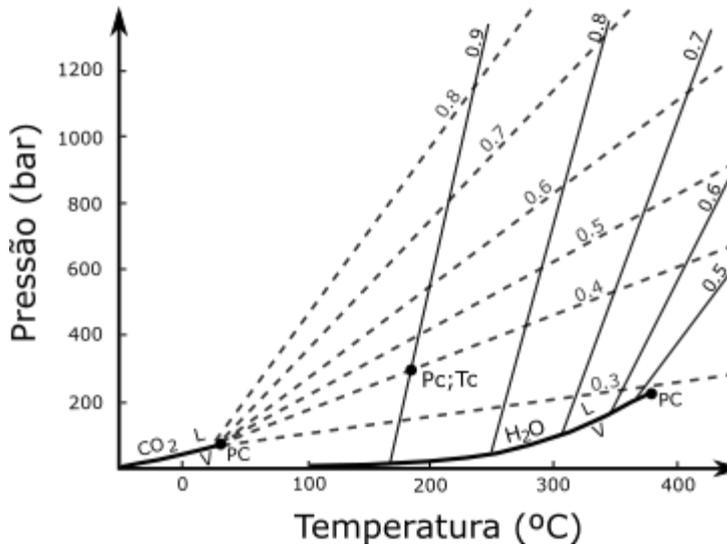


Figura 11 - Diagrama com curvas univariantes das fases CO₂ e H₂O com diversas curvas isócoras. Método proposto por Shepherd (1985) para determinar T_c e P_c a partir da intersecção das isócoras de duas IF cogenéticas, porém de conteúdo distinto. As linhas tracejadas são de isócoras de IF ricas em CO₂, que partem de diferentes Th_{CO2}; linhas contínuas são isócoras de IF aquosa, que partem de diferentes Th; As duas curvas com traçado mais grosso são as curvas univariantes de CO₂ (esquerda) e H₂O (direita). Modificado de Shepherd (1985).

Porém, casos de heterogeneidades de fluidos são mais difíceis de determinar petrograficamente, pois é preciso interpretar que inclusões com distintas proporções entre fases sejam cogenéticas e não pertencentes a diferentes famílias. Ramboz et al. (1982) discutem os indícios de imiscibilidade em inclusões fluidas (Figura 12), são eles: inclusões com diferentes proporções entre fases (Figura 13) que homogeneízam no mesmo intervalo de temperatura; inclusões que homogeneízam em temperaturas um pouco mais altas, fazendo com que o histograma de Th tenha assimetria positiva; inclusões com Th anormalmente altas; inclusões que crepitam quando o experimento chega a maiores temperaturas; e inclusões que não homogeneízam quando outras de mesma classificação começam a crepitam (RAMBOZ et al. 1982). Em geral, todas características são consequência de a IF apreender diferentes proporções de fluidos não homogêneos, com temperaturas de homogeneização sem relação com a formação do mineral hospedeiro. A feição petrográfica diagnóstica para supor a ocorrência de imiscibilidade é a presença de inclusões de mesma origem, normalmente primárias, apresentando diferentes proporções entre as fases líquido e gás (Figura 12 e 13).

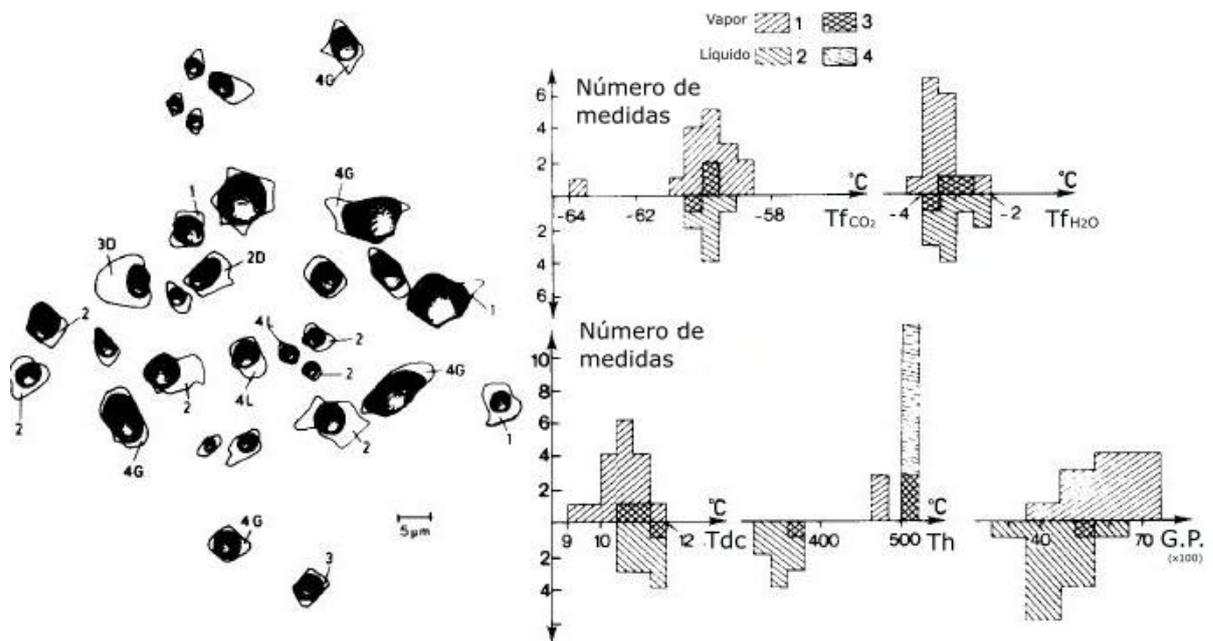


Figura 12 - Exemplo de Ramboz et al. (1982^b) com feições de inclusões de origem heterogênea, mostrando diferentes formatos, tamanhos e proporção de fases. O autor discrimina o sentido das reações e agrupa as IF em: **1** = homogeneização para gás; **2** = homogeneização para líquido; **3** = homogeneização crítica; **4** = inclusões que não homogeneizaram abaixo de 550 °C. Ele então separa os grupos e expõe as diferentes temperaturas de mudança de fase (T_{fCO_2} – temperatura fusão do CO_2 ; T_f – temperatura de fusão fase aquosa, T_{dc} – temperatura dissolução do clatrato; e T_h – temperatura de homogeneização) e o grau de preenchimento das fases (G.P.). Quando não houve homogeneização ou houve crepitação (**D**), o autor usa **L** ou **G** representando a expansão para fase líquido ou gás, respectivamente. Modificado de Ramboz et al. (1982).

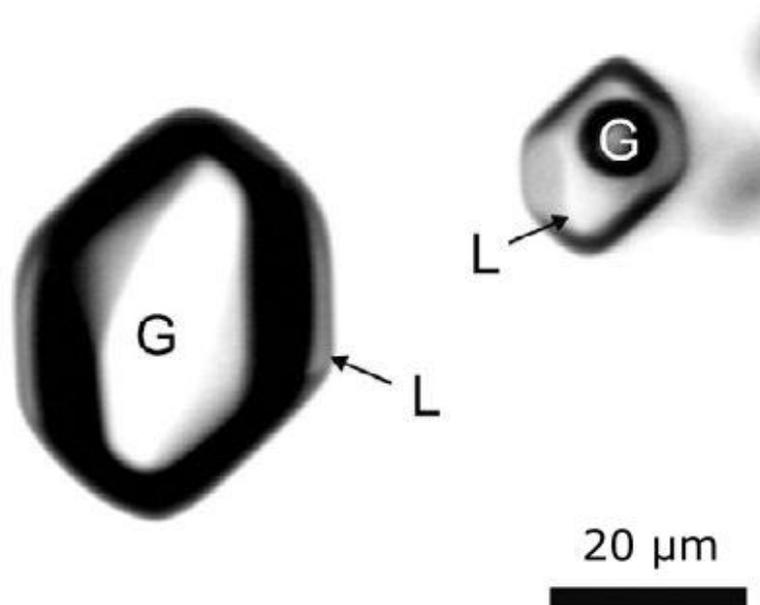
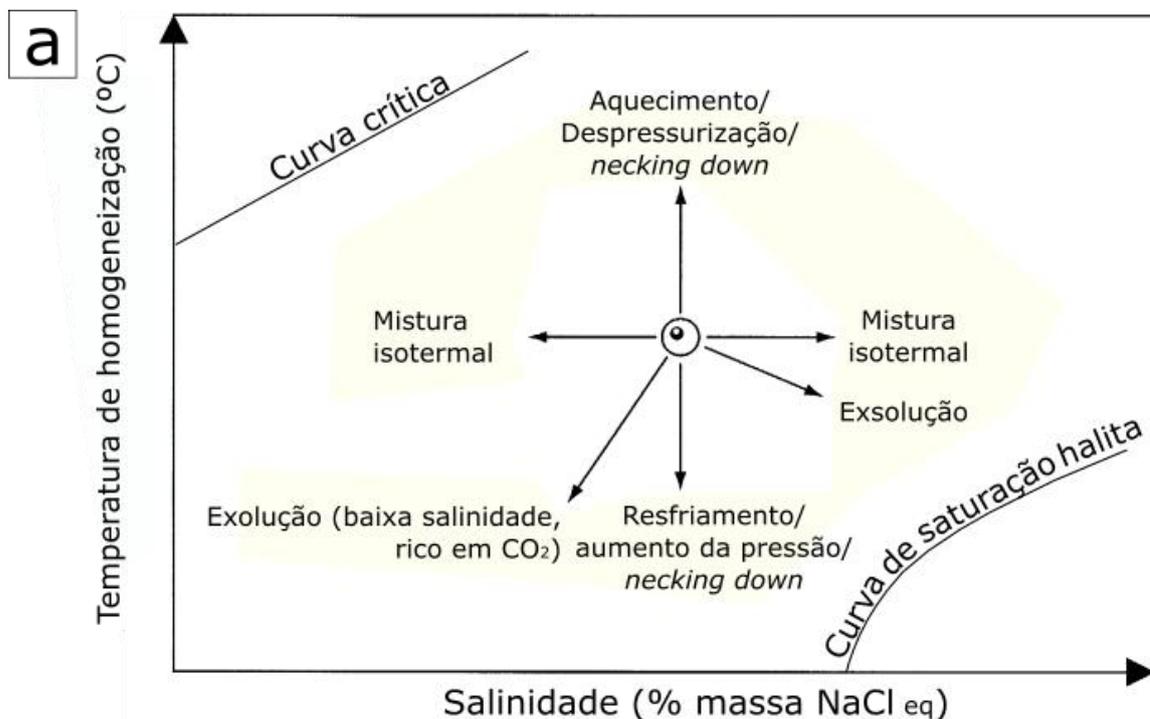


Figura 13 - Foto de duas inclusões primárias formadas por um fluido heterogêneo. Resultado de exsolução de fluidos de baixa salinidade, estas IF são de amostra de quartzo secundário, produto de metassomatismo, formado com ~ 270 °C e 50 bar durante evento vulcânico do Mioceno, onde hoje é *Banská Štiavnica*, Eslováquia. Retirado de Hurai et al. (2015).

A aquisição dos dados de T_h pela microtermometria é direta, a salinidade, porém, requer cálculos que levem em conta equações de estado e *inputs* de temperaturas de fusão ou de dissolução dos hidratos (clatrato ou hidrohalita, por exemplo). A Figura 14a mostra um gráfico $T_h \times$ Salinidade que ilustra possíveis trajetórias de evolução dos fluidos e os processos responsáveis. Shepherd (1985) discute que o fenômeno de separação de fases, como eferescência/ *boiling*, ocorre grande fracionamento de sais na fase líquida em relação a fase gás, fazendo com que haja aumento da salinidade à medida que mais gás é exsolvido e o sistema esfria, o que gera um *trend* característico. Wilkinson (2001) argumenta que o processo mais recorrente na natureza é a mistura de fluidos, normalmente envolvendo dois fluidos com temperaturas e salinidades distintas, gerando diversos possíveis *trends* dependentes das condições da mistura.

Wilkinson (2001) compilou dados de T_h e salinidade da bibliografia referentes a diferentes tipos de depósitos minerais, delimitando os intervalos com maior frequência destes parâmetros para os principais tipos de depósitos hidrotermais (Figura 14b). O autor também destaca que os campos não são definitivos, existindo composições fora dos intervalos delimitados.



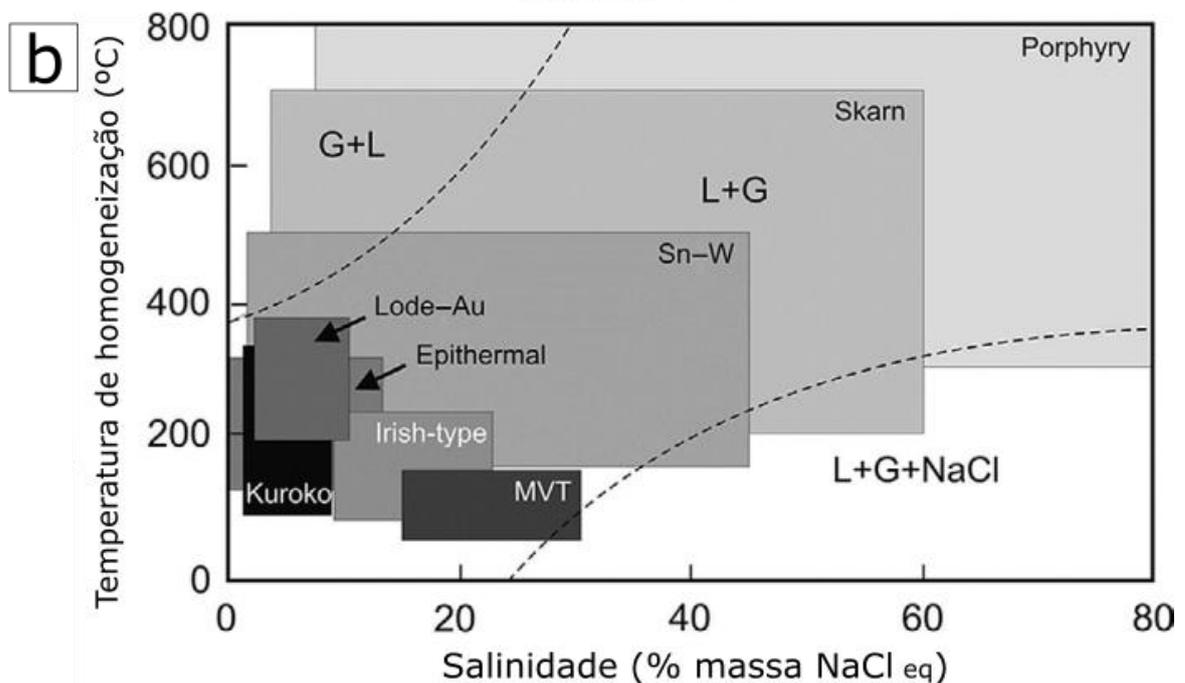


Figura 14 - Interpretações realizadas com gráficos que relacionam Th e salinidade. Em (a), modelo esquemático que ilustra no diagrama os diferentes trends evolutivos dos fluidos como consequência de respectivos processos formadores (modificado de Shepherd (1985) e Wilkinson (2001)). E em (b), principais intervalos de ocorrência de Th e salinidade nos principais tipos de depósitos minerais, sem limites definitivos (modificado de Wilkinson (2001)).

No estudo da microtermometria sempre é destacado o cuidado necessário para classificar inclusões, atentando às diversas escalas de análise na busca de reconhecer possíveis processos de reequilíbrio sofridos pela inclusão. Eventos de deformação e variações P-T devido a eventos metamórfico - deformacionais modificam o volume e/ou a composição das inclusões. Processos deformacionais como *necking down* (estrangulamento da inclusão) podem dividir o conteúdo fluido irregularmente. Há também processos de instabilidade nas paredes da IF causado por variações entre pressão litostática e pressão hidrostática, ocorrendo crepitação (explosão) devido ao aumento da pressão litostática, ou implosão (Figura 15) devido a sua queda, ambos com as mesmas feições reequilíbrio. Nestes casos, o fluido liberado pela IF é aprisionado em inclusões secundárias denominadas *clusters de crepitação*, que podem ocorrer como pequenas trilhas que irradiam da IF original – orientadas cristalograficamente, em deformações cristalográficas ou microestruturas – ou em grandes aglomerados (Figura 15). Ao liberar certo volume de fluido, ocorre intensa recristalização das paredes da inclusão ficando com formato prismático

quando pouco fluido foi expelido e ameboidal quando o processo explosivo/implosivo foi mais intenso, ocorrendo inclusive a cristalização de mineral dentro da cavidade da IF (comum com quartzo) (Figura 15) (HURAI et al., 2015). Touret (2001) discute a influência dos processos metamórficos no reequilíbrio de IF citando retrometamorfismo como sendo a causa mais frequente. O autor faz referência à crença de Roedder (1981) e dos cientistas em geral de que “inclusões *“profundas”*, formadas em alta P-T, vão sofrer maiores mudanças que inclusões formadas em níveis mais rasos” (TOURET, 2001, p. 7). Por modificar volume e composição das IF, a ocorrência natural dos processos mencionados atrapalha e muitas vezes inviabiliza a utilização dos dados e a interpretação microtermométrica.

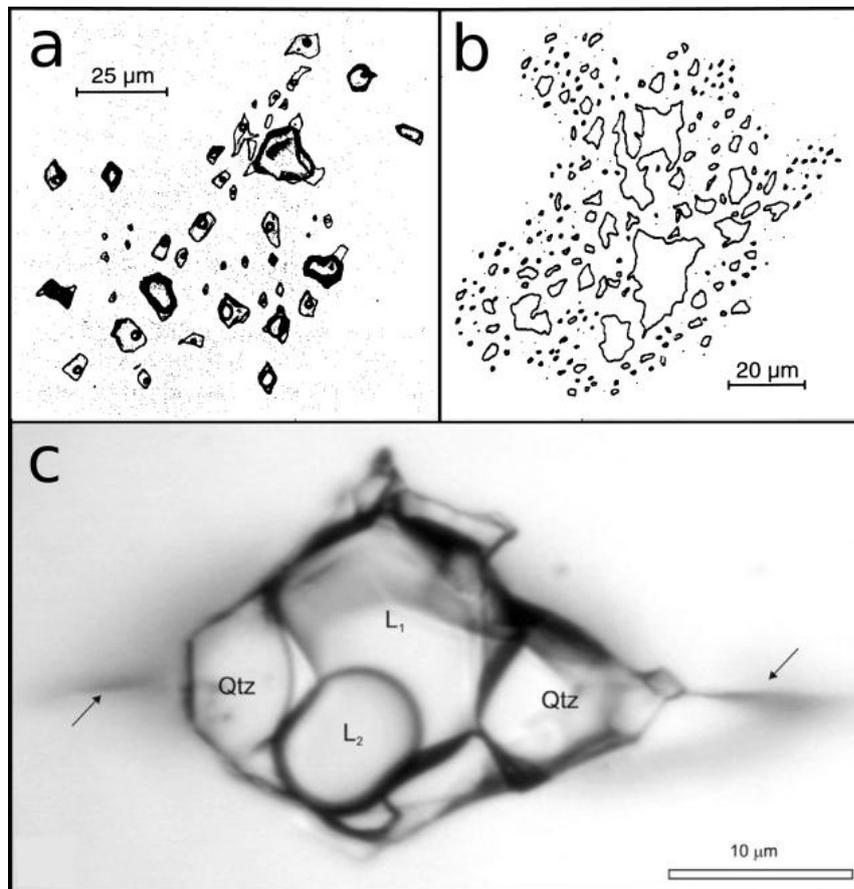


Figura 15 - Feição de inclusões que sofreram processos secundários. (a) *cluster* bifásico de inclusões de composição H₂O – N₂ que podem ter sofrido explosão/implosão, com diversas fases e diferentes proporções entre inclusões. (b) clusters de crepitação com IF ricas em CO₂ gasoso. (c) imagem de crepitação de uma IF, gerando pequeno cluster que irradia do vértice que está vazando (setas), promovendo a precipitação de sílica nas paredes devido a despressurização (Qtz). Desenhos (a) e (b) de Rogaland-Agder Ocidental, Noruega. (SWANENBERG, 1980. Apud TOURET, 2001) e imagem (c) retirada de Hurai (2015)

3.6. PEGMATITOS E INCLUSÕES FLUIDAS

Pegmatitos são rochas ígneas de textura grossa cuja gênese é motivo de intenso debate no meio científico. No modelo clássico de Jahns e Burnham (1969) a formação de pegmatitos indica o ponto de saturação de fluidos no magma, atribuindo à hidratação a redução da curva sólidos e o aumento da taxa de crescimento dos cristais, explicando assim seu tamanho anormalmente grande (> 1cm) e sua formação tardia. Isto esclarece a ocorrência da textura associada a magmas com grau avançado de cristalização fracionada, todavia não explica seu aparecimento em magmas anidros e/ou menos evoluídos. London (1996) tenta preencher esta lacuna mostrando que magmas insaturados em fluidos podem formar pegmatitos ao sofrer processo de *undercooling* devido ao aumento de variados voláteis (B, F e/ou P, por exemplo).

Estas rochas possuem, na maioria das ocorrências, textura pegmatítica simples com composição eutética do magma parental, com quartzo, k-feldspato e muscovita. Porém, é frequente a ocorrência de pegmatitos com texturas complexas, formando zonações por fluxo e frequentemente com mineralogia exótica devido ao enriquecimento em elementos litófilos de alto raio iônico (*LILE*) e elementos de elevado potencial iônico (*HFSE*) (ROBB, 2004). Os pegmatitos foram classificados por Cerny (1991) como pertencentes à duas possíveis assembleias com conotação genética, uma com enriquecimento de Nb-Y-F (NYF), associada a granitos sub-alcalinos e metaluminosos, e a outra com Li-Cs-Ta (LCT), principalmente em granitos peraluminosos. Robb (2004) cita a ocorrência de diques pegmatíticos nos terrenos metamórficos devido ao baixo grau de fusão parcial e nas zonas de cúpula de intrusões graníticas, em especial associado a fases e/ou porções do magma mais diferenciadas e saturadas em fluidos.

Com a saturação em H₂O muitas vezes sendo um fator condicionante para formação dos pegmatitos, as inclusões fluidas são uma importante ferramenta para estudar e gerar dados sobre suas condições de formação. London (1996) cita dados microtermométricos da bibliografia para deduzir que o fluidos de pegmatitos do tipo LCT possuem líquidos de baixa salinidade e vapor com baixa concentração de CO₂

ou CH₄. Enquanto que pegmatitos do tipo NYF são frequentemente hipersalinos, podendo apresentar diversas assembleias de precipitados salinos (*daughter mineral*) contidos nas IF, até mesmo com a fase gás com salinidades consideráveis. Realizando estudos de microtermometria na mina de Tanco (Bernic Lake, MB, Canada), Thomas et al, (1988) demonstrou — fundamentado na teoria de Jahns e Burham (1969) — que o sistema entre o granito peraluminoso e os pegmatitos, do tipo LCT, possuem intervalo de cristalização acima de 700 °C e abaixo de 300 °C, respectivamente. O autor atribuiu as baixas temperaturas de cristalização à saturação em H₂O, porém é possível que a redução da temperatura, em parte, se deva a alta concentração de outros voláteis (B, F e P) (LONDON, 1996).

4. GEOTERMÔMETRO INDEPENDENTE: granada-biotita

Como exposto anteriormente, inclusões fluidas são uma grande ferramenta para discutir a gênese e/ou evolução das rochas. Entretanto, para poder definir a condição de aprisionamento dos fluidos é comumente utilizado um termômetro alternativo (Figura 9), desde que tenham correlação geológica (Shepherd, 1985). Este representaria a temperatura de formação do sistema, balizando o gráfico P-T e indicando a possível trajetória de evolução do fluido, possibilitando, caso as IF sigam as regras de Roedder calcular a pressão de formação (P_c) à partir dos dados microtermométricos.

A presença de granada e biotita marcando diferentes condições metamórficas é discutida desde Barrow (1893), com os minerais coexistindo num grande intervalo P-T. O par granada—biotita, que coexiste estável por largo espectro de condições, é classicamente utilizado como geotermômetro para determinar parâmetros da gênese de rochas metamórficas. Anderson (1996), porém, descreve o método como aplicável às rochas graníticas peraluminosas, apesar de pequeno número de trabalhos que o utilizem esta técnica em rochas ígneas. Os autores precursores

deste geotermômetro perceberam que havia alguma relação entre o grau metamórfico, a distribuição de Fe—Mg e o coeficiente K_d dos minerais (CHUNMING e YUSHENG, 1999). Apesar de ser idealizado por formulações empíricas (PERCHUK, 1967), foram Ferry e Spear (1978) os primeiros a calibrá-lo experimentalmente, com Lavrent'eva e Perchuk (1981; 1983) ampliando a faixa de variação composicional das análises, seguidos de diversos outros autores com variados métodos de cálculo (CHUNMING e YUSHENG, 1999). Os primeiros cálculos utilizaram espécies dos extremos composicionais ferro-magnesianos de granada e biotita (flogopita + almandina \leftrightarrow anita + piropo), demonstrando experimentalmente que o fracionamento de Fe^{+2} e Mg^{+2} entre minerais é fortemente dependente da temperatura. Estes cálculos, porém, consideram baixas as concentrações de Ca e Mn ($X_{Ca} + X_{Mn} < 0,2$) para granada e de Al^{IV} e Ti para a biotita, elementos muito presentes nas respectivas composições. Utilizando parâmetros de mistura desenvolvidos por Ganguly e Saxena (1984) e por Hackler e Wood (1984) — que consideram a composição de Fe-Mg-Mn-Ca na granada — e dispondo de maior base de dados termoquímicos, Bhattacharya et al. (1991) reformula o geotermômetro apresentando um novo modelo que explica as discrepâncias entre os anteriores, resolvendo algumas de suas contradições (BAHTTACHARYA et al. 1991; CHUNMING e YUSHENG, 1999).

Todos métodos de cálculo desenvolvidos consideram que a cristalização dos minerais ocorreu em equilíbrio físico-químico, desconsiderando, por exemplo, o fracionamento químico consequência da cristalização de outros minerais máficos, ou o efeito da variação das condições em micro/macro escala. Houve evolução na calibração empírica de Bhattacharya et al. (1991) por considerar os efeitos de Ca e Mn na cristalização de granada, ainda que idealize a composição da biotita, considerando os teores de Ti e Al^{IV} no cálculo. A dificuldade em modelar a composição da biotita se deve ao grande número de espécies iônicas que podem ocupar sítio de coordenação do octaedro no lugar de Fe^{+2} e Mg^{+2} , resultando em complexas soluções sólidas, sendo, portanto, idealizada como ferro-magnesianas. Outras críticas ao método são por desconsiderar, ainda que pequena, a influência da pressão no cálculo, inclusive sendo fixada na construção de modelos; e por calcular os parâmetros de energia independentemente da condição P-T, ainda que sejam

suas condicionantes (utiliza parâmetro independente). Outras questões discutidas por Chunming e Yusheng (1999) são: os efeitos de eventos retrometamórficos, recristalizando os minerais e registrando nova condição P-T que não a de pico metamórfico ou de cristalização magmática; e as inconsistências no conjunto dos dados utilizados para a construção dos modelos, pois em diversas calibrações empíricas os dados minerais são coletados tanto da análise de pares da natureza quanto de resultados da bibliografia. Como os primeiros modelos utilizaram diferentes geotermobarômetros para calibração empírica — ora com métodos distintos, ora sob condições ideais que desconsideram os efeitos de outros elementos na temperatura —, há variações nas magnitudes de acurácia e precisão dos dados.

Para utilizar granada e biotita como geotermômetro, portanto, é fundamental realizar a caracterização química quantitativa dos minerais, definindo suas estequiometrias e, após escolher um dos métodos de cálculo existentes, calcular as estimativas de temperatura. Tudo isso apesar das ressalvas relativas aos erros intrínsecos e implícitos ao método, como recristalização devido retrometamorfismo, idealizações quanto às condições (P-T-x) e sua homogeneidade entre escalas mineral-afloramento. Leva-se em consideração que a temperatura do pegmatito é, possivelmente, inferior ao leucogranito associado, devido maior saturação de fluidos e consequente processo de *undercooling*. A determinação deste geotermômetro independente servirá como um valor máximo possível, indicando provável trajetória de evolução dos fluidos, com os dados de química mineral obtidos à partir de microsonda eletrônica.

4.1. CÁLCULO

Muitas das calibrações consideram para cálculo do coeficiente de partição (Kd) a razão Fe/Mg contido nos minerais (PERCHUK, 1967, 1977; FERRY e SPEAR, 1979; HODGES e SPEAR, 1982. Entre outros, apud CHUNMING e YUSHENG, 1999), como exposto abaixo:

$$(1) Kd = (Fe/Mg)^{bt} / (Fe/Mg)^{gr}$$

No cálculo do geotermômetro de Bhattacharya et al. (1992), assim como Thompson (1976) e Ganguly e Saxena (1984) (Apud CHUNMING e YUSHENG, 1999), o cálculo do Kd inverte a razão entre os componentes em (1), tornando ferro o denominador:

$$(2) Kd = (Mg/Fe)^{bt} / (Mg/Fe)^{gr}$$

Utilizando parâmetros de mistura, desenvolvidos por Ganguly e Saxena (1984) (GS) e Hackler e Wood (1984) (HW), é possível considerar os efeitos de outros componentes no cálculo da granada, aproximando o modelo à natureza, ainda que para a biotita seja utilizado a constante *Margules (W)* como fator de correção para torná-la “menos ideal”. Para criar a expressão do geotermômetro, Bhattacharya et al. (1992) reuniu os dados de entalpia de mistura entre biotitas ferro-magnesianas e os valores padrões de entalpia e entropia das reações. E então combinou-os à modelos binários concebidos com dados termoquímicos que relacionam grossulária com piropo e almandina, obtendo uma expressão para cada parâmetro de mistura (GS e HW), expostas abaixo (detalhes do cálculo em Bhattacharya et al. (1992)):

$$(3) T(GS) = \frac{13538 + 0,0193P - [837 X_{Mg}^2 - 10460 X_{Fe}^2 - 13807 X_{Ca} \cdot (1 - X_{Mn}) + 19246 X_{Fe} \cdot X_{Mg} \cdot (1 - X_{Mn}) + 5649 X_{Ca} (X_{Mg} - X_{Fe})]^{grt} + 7972 (2X_{Mg}^{bt} - 1)}{6,778 + 8,3143 \cdot \ln Kd + 6,276 \cdot X_{Ca}^{gr} \cdot (1 - X_{Mn}^{gr})}$$

$$(4) T(HW) = \frac{20286 + 0,0193P - [2080X_{Mg}^2 - 6350X_{Fe}^2 - 13807X_{Ca} \cdot (1 - X_{Mn}) + 8540 X_{Fe} \cdot X_{Mg} \cdot (1 - X_{Mn}) + 4215 X_{Ca} (X_{Mg} - X_{Fe})]^{gr} + 4441 (2X_{Mg}^{bt} - 1)}{13,138 + 8,3143 \cdot \ln Kd + 6,276 \cdot X_{Ca}^{gr} \cdot (1 - X_{Mn}^{gr})}$$

Onde: T(K); P(bar); X(%M).

O par de expressões acima - além de ser um dos mais recentes - gerou grande avanço no entendimento no cálculo do geotermômetro granada-biotita. Este soma os conhecimentos prévios de fracionamento de Fe-Mg-Ca da granada com novo fator de correção para composição da biotita, não mais idealizada como pertencente à solução sólida flogopita-annita. Reduzindo o erro, Bhattacharya et al.

(1992) aumenta a capacidade de modelar a natureza, ainda que não fielmente, se tornando uma boa opção de método de cálculo.

5. MÉTODOS E TÉCNICAS

5.1. PRÉ-ANALÍTICO

Com o objetivo de correlacionar a intrusão G3 com o evento de hidrofraturamento, determinando suas condições de formação, foram coletadas amostras em campo dos veios de quartzo associados às brechas e amostras de fase granítica leucocrática pegmatítica (G₃) do Granito Caçapava para análise microtermométrica em inclusões fluidas em quartzo. Também foram coletadas amostras da porção equigranular, com o par mineral granada-biotita para análise de microsonda e cálculo do geotermômetro mineral, talvez utilizando-o como termômetro alternativo junto às inclusões fluidas. Destas amostras foram confeccionadas lâminas delgadas para petrografia, para então escolher as amostras com as melhores inclusões fluidas e aí confeccionar lâminas bipolidas, específicas para microtermometria.

5.2. MICROTERMOMETRIA

Para o estudo microtermométrico de inclusões fluidas é necessário a confecção de lâminas bipolidas com espessura em torno de 90 - 120 µm, dependendo do mineral hospedeiro. Inicia-se o estudo com petrografia minuciosa com a classificação das inclusões, seu agrupamento em famílias e sua ordem temporal, seguido dos métodos de congelamento e aquecimento. As análises de microtermometria foram realizadas na Universidade Federal de Pelotas, com o auxílio do Professor Dr. Luiz Henrique Ronchi, que gentilmente disponibilizou seu laboratório com equipamento Linkam THMSG600 acoplado em microscópio biológico Nikon 50i com objetiva de aumento de 50x e com longa distância focal. Foi

realizado a calibração de baixa temperatura no equipamento utilizando a amostra padrão de Inclusão fluida sintética synth.fi's com CO₂ puro, (-56,6°C), e homogeneização da fase CO₂ no ponto crítico (31,1 °C) e água desmineralizada (Tf = 0,0 °C). Para calibração de temperaturas altas foram utilizados compostos com o ponto de fusão conhecidos: o produto Merck (NaNO₃), fundindo em 306,6°C; e dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), com 398 °C para mudança de fase. Posteriormente foi montada uma curva de calibração para correção das temperaturas medidas.

5.2.1. CLASSIFICAÇÃO

A Classificação de inclusões fluidas (IF) é um processo que leva em conta a análise em diferentes escalas de observação, buscando individualizar e classificar “eventos fluidos”, a partir da distinção de grupos de IF com características físicas, espaciais e composicionais semelhantes, fazendo uso de classificação petrográfica paragenética e composicional, também atentando ao tamanho e forma das IF.

A classificação petrográfica paragenética de inclusões fluidas foi proposta por Roedder et al. (1984) e complementada por Goldstein et al. (2003) e Bodnar et al. (2003), que classificam segundo ordem temporal (Figura 16). Os autores distinguem as IF como: primárias, resultado do crescimento de um cristal que aprisiona IF paralelas às faces de crescimento, em grupos, individuais ou gerando trilhas irregulares; secundárias, como sendo as IF aprisionadas em microfraturas após a formação do cristal, em conjuntos formando trilhas que cruzam os limites dos cristais, e/ou entre eles (Figura 17); e pseudossecundárias, que se assemelham às secundárias por ocorrer em trilhas, porém sem ultrapassar os limites dos cristais. Pseudossecundárias são interpretadas como de origem primária até ser provado o contrário, aprisionadas em pequenos defeitos cristalinos ao longo do crescimento mineral (Figuras 16 e 17). A distinção petrográfica deve definir, além do tipo, a quantidade de inclusões, estimar uma possível cronologia e dar informações acerca da população de inclusões — tipos de fases constituintes, tamanho, forma, se estão isoladas, em *clusters* ou em trilhas, além da relação espacial e temporal das IF com o(s) cristal(is) (Figura 16). Assim é possível distingui-las em Assembleias de Inclusões Fluidas (AIF) (em inglês, *fluid inclusion association (FIA)*; GOLDSTEIN e

REYNOLDS, 1994), que são grupos de IF capturadas num mesmo tempo/ evento fluido, sob basicamente as mesmas condições de temperatura e pressão, podendo ter composições relativamente semelhantes (fluido homogêneo) ou não (fluido heterogêneo).

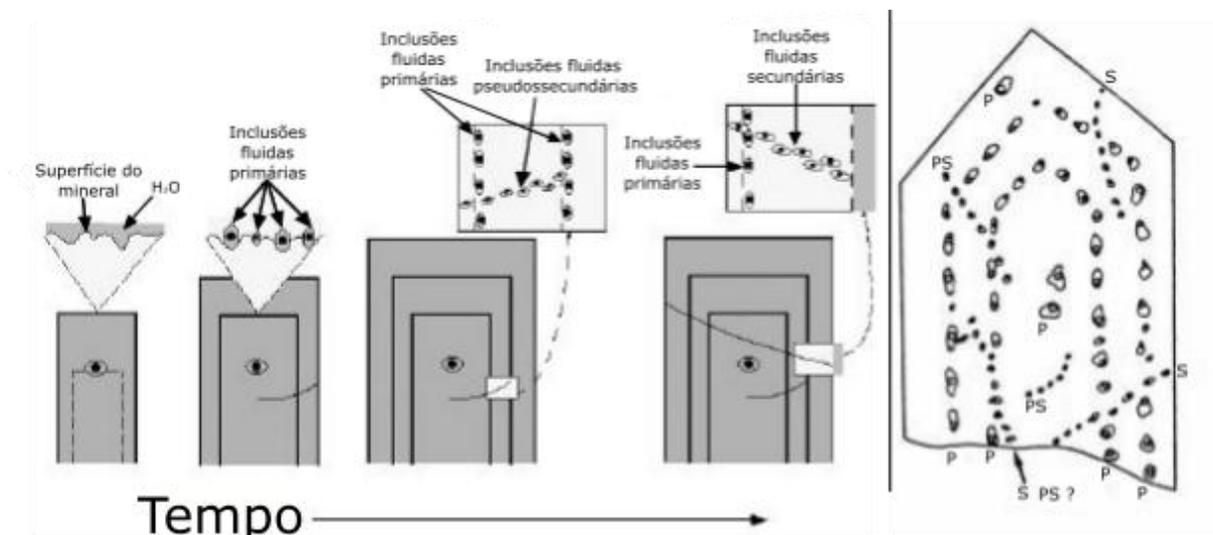


Figura 16 - Ilustrações de como são apreendidas inclusões durante o crescimento do retículo cristalino e suas feições. Em (a), o instante t1 mostra grande disponibilidade de fluido, com apreensão de inclusões primárias no plano de crescimento do mineral em t2, marcando zonação do mesmo. Nota-se, também, que se formam inclusões em irregularidades que não são na face de crescimento do cristal, gerando inclusões pseudossecundárias. Em t4, um outro evento fluido é registrado como inclusões secundárias. Modificados de Bodnar (2003) e Shepherd (1985), respectivamente.

As AIF são, substancialmente, os “eventos fluidos” na história do sistema, e os fluidos presos nas inclusões são, cada um, um instante desse evento (BODNAR, 2003). Há autores, como Goldstein (2003), que não classificam inclusões isoladas como primárias, e sim como de origem indeterminada. Porém, a classificação de Bodnar (2003) considera que, a priori, IF isoladas são primárias (Figura 16). As trilhas de IF são classificadas de acordo com a sua posição em relação aos limites dos cristais, segundo Randive et al. (2014) (Figura 17). É possível, também, classificar IF de acordo com o tipo de estrutura na qual estão aprisionadas dentro de certos minerais. Por exemplo: retidas ao longo dos planos de clivagem de um mineral; contidas em estruturas deformacionais, como lamelas e bandas; entre os cristais ou subgrãos etc.

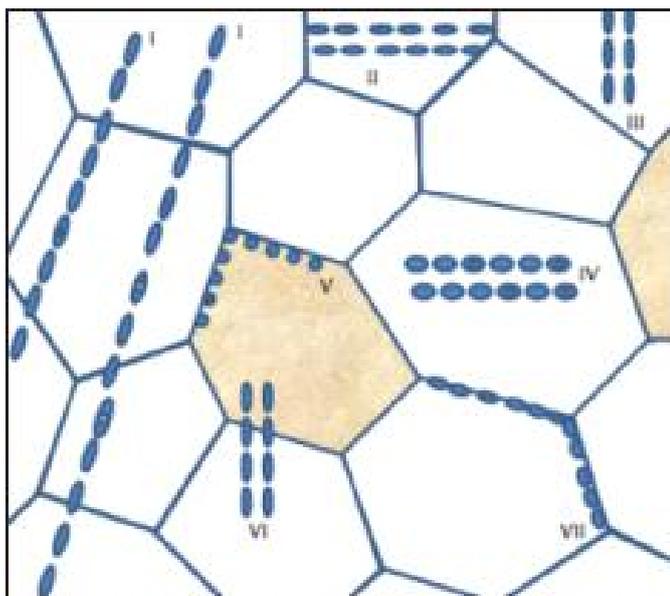


Figura 17 - Classificação referente a distribuição espacial de inclusões em relação ao(s) mineral(is). (I) Transgranular, (II) Intragranular (ambos limites tocando as bordas), (III) Intragranular (um limite tocando a borda), (IV) Intragranular (nenhum limite toca as bordas), (V) Interfase, (VI) Transfase, e (VII) Intergranular. Retirado de Randive, 2014.

A classificação petrográfica composicional das IF leva em conta o que há na inclusão, quais e quantas são as fases presentes, podendo ser mono, bi, tri ou polifásicas, contendo fases sólidas, líquidas e/ou gasosas, com conteúdo basicamente $H_2O - CO_2$ (ou CH_4) - Sal ($NaCl$, KCl , $CaCl_2...$). Analisando as fases metaestáveis e as temperaturas que ocorrem as mudanças, é possível estimar a composição do fluido apreendido pela IF. Para maiores detalhes composicionais, porém, é preciso realizar análises de microespectrometria Raman, detalhando quimicamente a composição de cada fase contida nas inclusões (com exceção da halita, que cristaliza em sistema cúbico, sendo identificado apenas petrograficamente) (RANDIVE, 2014).

5.2.2. PROCEDIMENTO ANALÍTICO

A microtermometria é uma técnica de análise de inclusões fluidas na qual são medidas as temperaturas de transição de fase a partir dos métodos de arrefecimento (congelamento) e aquecimento. Para realizar o primeiro é necessário resfriar a amostra com uso de nitrogênio líquido até cerca de $-100\text{ }^\circ\text{C}$ para ter certeza de que a amostra congelou, e então aquecer gradualmente registrando as temperaturas em

que ocorrem as mudanças de fase e qual sua natureza. As fases que podem ser observadas em cada IF são determinadas pela composição do fluido apreendido, por exemplo, no sistema H₂O-NaCl é possível estabilizar em baixas temperaturas gelo ou halita, dependendo da composição de soluto (se mais ou menos de 61,9 %_M NaCl_{eq}), passando, ou não, pelo eutético à medida que é aquecido (Figura 5). Em concentrações menores que a do peritético, é preciso distinguir a fase estável entre gelo ou hidrohalita para determinar com precisão a salinidade da IF em função da T_f, durante etapa de congelamento. Caso a massa do sal seja superior ao valor do peritético, fase sólida será estável em temperaturas positivas, com salinidade da IF sendo determinada durante etapa de aquecimento em função da temperatura de saturação do mineral. A análise termina quando as fases fluidas homogeneízam (Th). Caso isto ocorra sem a dissolução da fase sólida, significa que esta foi apreendida junto do fluido e não precipitado a partir dele, tendo explicações distintas.

Inclusões com fluidos de composição aquo-carbônico possuem características distintas de inclusões aquosas, tornando a microtermometria um pouco mais complexa. Devido à baixa temperatura do ponto triplo do CO₂ (-56,6°C; 0,5 MPa (DIAMOND, 2001)), a primeira mudança de fase a ocorrer é a fusão e sublimação do CO₂ (T_{fCO2}). A segunda mudança de fase é relacionada à fusão da fase aquosa (T_{fH2O}), que será mais baixa quanto mais salino for o fluido, e o aparecimento desta fase líquida coexistindo com a fase gás já existente está relacionada com o crescimento da fase clatrato. Este possui índice de refração muito semelhante à água e se comporta como uma fase sólida, deformando as fases presentes à medida que funde o gelo e forma o hidrato de gás (Figura 18d). O último dado a ser extraído da etapa de congelamento é, então, a temperatura dissolução do clatrato (T_{dc}) (Figura 18e), que pode ocorrer entre 0 - 12 °C, sendo perceptível visualmente pelo fim da deformação do gás e indicando a salinidade do sistema (Figura 19) (SHEPHERD, 1985; DIAMOND, 2001; DIAMOND, 2002; HURAI et al., 2015).

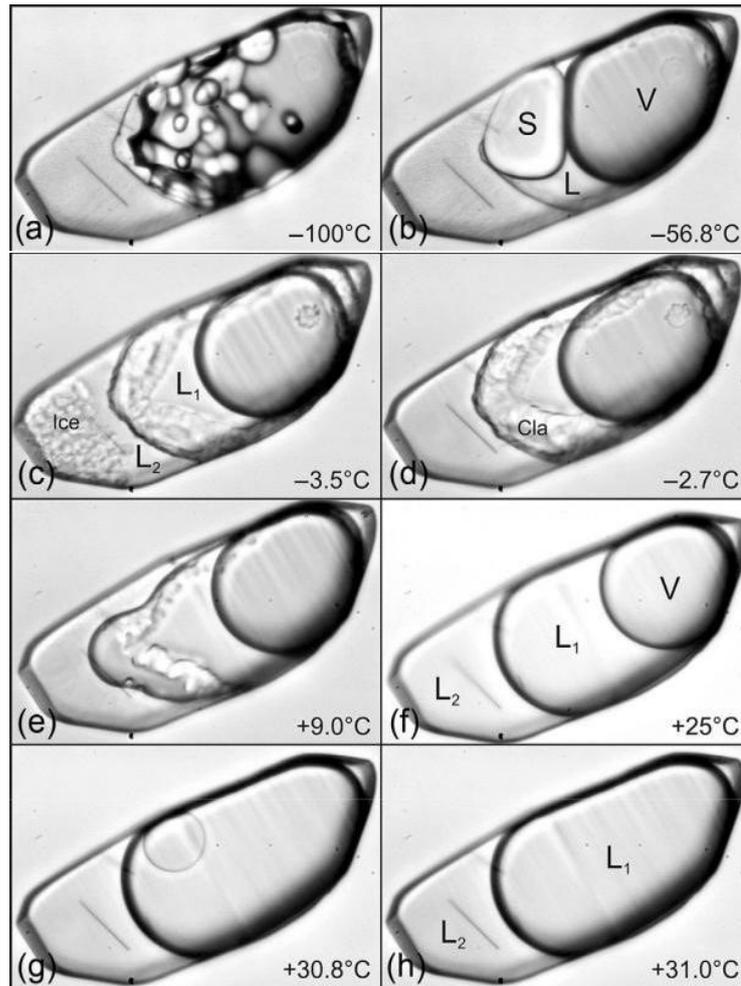


Figura 18 - Figura com todas as feições observadas em inclusões aquo-carbônicas (do tipo 3B da Figura 7). Após o congelamento das fases líquidas (a), deve-se aquecer e registrar a T_{fCO_2} , típica do PT do CO_2 (b). A água líquida da fusão do gelo (c) forma junto ao CO_2 hidratos de gás, do tipo clatrato (d), que se comporta como um sólido. Após a dissolução do clatrato (e), são estáveis dois líquidos, um aquoso e um carbônico, e uma fase vapor, rica em CO_2 . O aquecimento do sistema faz com que uma das fases ricas em CO_2 diminua (g) e homogeneíze (h), devido PC característico de no máximo $31,1\text{ }^\circ\text{C}$ para Th_{CO_2} . S – sólido; L – líquido; V – vapor; Cla – clatrato. Retirado de Hurai et al., (2015).

A Figura 18, modificada de Shepherd (1985), mostra curvas de fusão, do sistema $H_2O-NaCl$ (IMC), e de dissolução de clatrato do sistema $H_2O-NaCl-CO_2$ (CDC), num gráfico de *temperatura x salinidade* (somente com valores inferiores ao eutético de $NaCl$ nos sistemas). Neste caso, é possível estimar graficamente a salinidade da inclusão a partir desta temperatura de mudança de fase, respectivamente para cada tipo de sistema.

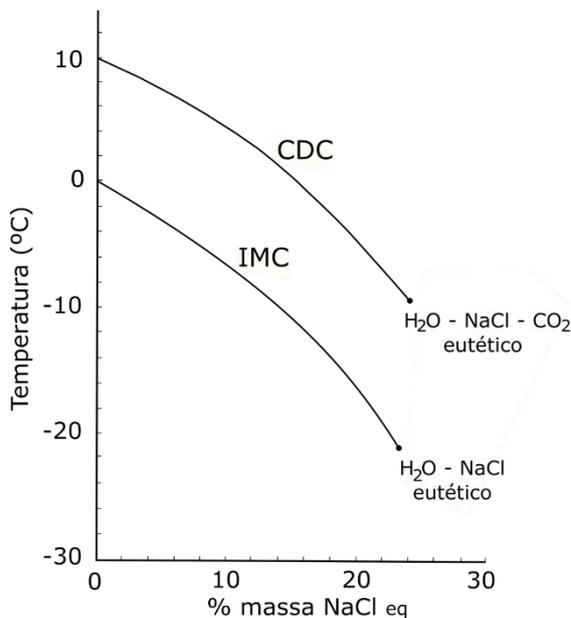
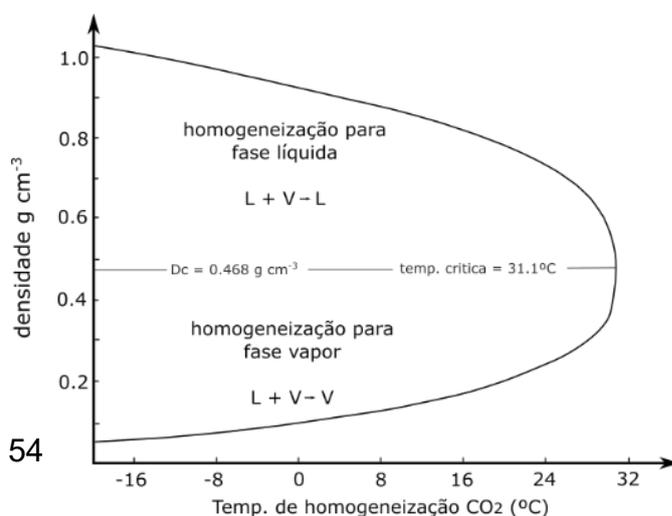


Figura 19 - Diagrama que indica a salinidade ($\text{NaCl}_{(\text{eq})}$) graficamente à partir da temperatura de fusão ou dissolução de clatrato. Estão ilustradas as curvas de fusão do gelo (*ice melting curve* - IMC) e de dissolução da fase clatrato (*clathrate dissolution curve* - CDC) do sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ sem e com CO_2 , respectivamente. Para estimar a salinidade projeta-se nelas o valor obtido na microtermometria. Modificado de Shepherd (1985).

Devido alto PC do CO_2 , inclusões aquo-carbônicas frequentemente possuem conteúdo trifásico à temperatura ambiente ($\text{Liq}_{\text{H}_2\text{O}} + \text{Liq}_{\text{CO}_2} + \text{Gás}$), com a homogeneização das fases CO_2 ocorrendo durante início etapa de aquecimento, ocorrendo até $31,1\text{ }^\circ\text{C}$, sua temperatura crítica teórica, servindo para determinar a densidade da fase CO_2 (Figura 20) (SHEPHERD, 1985). Esta mudança de fase pode ocorrer de três formas, sendo função da pressão CO_2 como isso irá ocorrer: se a densidade for maior que a densidade crítica ($0,466\text{ g/cm}^3$) a fase gás irá diminuir e a inclusão homogeneizará para líquido; se a densidade for menor que $0,466\text{ g/cm}^3$ a fase gás irá crescer e ocupar toda inclusão; caso a densidade seja muito próxima a densidade crítica, a fase gás tem seu limite sumindo gradualmente em relação ao líquido a medida que se aumenta a temperatura, se tornando um fluido homogêneo rico em CO_2 (Figuras 6, 7 e 20).

Figura 20 - Diagrama que indica graficamente a densidade (g/cm^3) de CO_2 no sistema com o dado de temperatura de homogeneização das fases (Th_{CO_2}). A linha central representa a densidade crítica ($0,468\text{ g/cm}^3$), que homogeneizará em $31,1\text{ }^\circ\text{C}$, máximo Th_{CO_2} teórico. Em valores inferiores a este, a homogeneização ocorrerá ou no sentido do vapor (V) ou no sentido do líquido (L), indicando, respectivamente, densidades inferiores e superiores ao valor crítico. Retirado de Shepherd (1985).



A etapa de aquecimento tem sua continuidade com o aumento da temperatura até que a solução aquosa e o vapor (rico em CO₂) homogeneizem (Th). Esta é a temperatura mínima de aprisionamento do fluido no caso de inclusões primárias durante o crescimento mineral, ou secundárias durante evento fluido posterior. A temperatura de aprisionamento/ confinamento (Tc) pode ser estimada como exemplificado nas Figuras 9 e 11. Por último foi realizado a estimativa visual do volume de cada fase contida nas inclusões analisadas (V_{est}), sob temperatura ambiente.

5.2.3. CÁLCULO DOS PARÂMETROS FLUIDOS

À partir dos dados microtermométricos primários é possível calcular diversos outros parâmetros do fluido mineralizante, utilizando equações de estado da bibliografia modeladas por diversos autores. Neste trabalho os cálculos serão realizados com os programas dos pacotes CLATHRATE e FLUIDS (BAKKER e THIÉRY, 1994, BAKKER, 1996, 1997, 1998, 2003, 2009), escritos na linguagem C++ para calcular diversas propriedades. Utilizando como *inputs* os dados microtermométricos é possível estimar parâmetros como composição (xH₂O, xCO₂, xNa⁺, xCl⁻...) e densidade, talvez podendo calcular as respectivas curvas isócoras e as pressões de homogeneização (Ph) e aprisionamento/confinamento do fluido (Pc).

Para as inclusões classificadas como aquo-carbônicas foi utilizado o programa Q2, do pacote *CLATHRATE*. Utilizando como parâmetros de entrada os dados de Tdc, Th_{CO2} e V_{est}, assim como o tipo de homogeneização do CO₂, se vapor, líquido ou homogeneização crítica. Para calcular as fugacidades durante o equilíbrio da fase clatrato é escolhido uma equação de estado, neste caso de Duan et al. (1992a, b) referente ao sistema H₂O-CO₂-CH₄, que se presume ser o mais semelhante ao sistema estudado dentre as opções. Como não há dados sobre a composição do soluto iônico, a salinidade será calculada considerando os sais como NaCl_{eq}, então sendo apenas função de Tdc. Para o cálculo do Vm (e densidade) com maior precisão é necessário estimar o percentual de volume preenchido pela fase aquosa (V_{est}).

Para determinar os mesmos parâmetros nas inclusões aquosas foi utilizado o programa *BULK* do pacote *FLUIDS I* (BAKKER, 2003). Após definir o sistema como H₂O-NaCl e escolher a equação empírica de Bodnar (1993) do comportamento da halita, foi utilizado o dado de $T_{f_{H_2O}}$ como valor de entrada para determinar a salinidade. Para determinar a densidade das IF aquosas foi utilizado a equação de estado de Archer (1992), sendo definida a partir do valor de T_h e com o sentido da reação, se homogeneiza para fase líquido, vapor ou homogeneização crítica.

Normalmente é calculada uma curva isócora para cada tipo composicional de IF (normalmente é apenas um), utilizando inclusões representativas com o maior e o menor valor de T_h . Este intervalo permite que seja interpretado a trajetória de evolução dos fluidos. Para tal cálculo é utilizado o programa *ISOC* do pacote *FLUIDS I* (BAKKER, 2003), que requer os dados composicionais e de densidade de cada inclusão – obtidos nos programas Q2 para aquo-carbônicas e *BULK* para aquosas -, além dos respectivos valores de T_h . Estes cálculos são realizados utilizando a equação de estado de Anderko e Pitzer (1993) e Duan et al. (1995), do sistema H₂O-CO₂-NaCl-KCl, cujos limites P-T são entre 1-5000 bar e 300-700 °C. Como T_h é, numa trajetória de aquecimento, o ponto no gráfico P-T onde o fluido contido na inclusão deixa a curva univariante e passa a ter dois graus de liberdade, o programa ISOC também calcula a pressão de homogeneização (P_h) de cada IF ao construir suas isócoras.

5.3. MICROSSONDA ELETRÔNICA

O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Microsonda Eletrônica ligado ao CPGq – IGEO – UFRGS. De modelo CAMECA SX-Five, possui um espectrômetro tipo *EDS* (*Energy-Dispersive Spectrometry*) e cinco do tipo *WDS* (*Wavelength-Dispersive X-Ray Spectroscopy*), equipado também com microscópio eletrônico de varredura (MEV) nos modos de elétrons secundários, elétrons retroespalhados e catodoluminescência. Com microscópio ótico acoplado nos modos de luz refletida e transmitida, possui campo de visão contínuo variando de 250–1700 μm (mais dados no site: www.ufrgs.br/microsonda).

O método consiste, basicamente, num canhão de elétrons direcionado por meio de lentes para uma pequena área da amostra (lâmina delgada ou sessão polida; devidamente polida e metalizada) excitando a eletrosfera de seus átomos. Isto gera a emissão partículas da amostra com diferentes espectros de energia, detectado por sensores calibrados para tal, identificando diferentes comprimentos de onda, característicos para cada elemento. Utilizando o microscópio e um “mapa” da amostra, localiza-se na amostra os minerais de interesse. Caso haja dúvida quanto a espécie mineral, faz-se uso do *EDS* para determinar qualitativamente/ semi-quantitativamente, em tempo real, a composição obtida pela incidência do feixe sobre a amostra. Isto é útil pois há necessidade de especificar de antemão qual mineral será analisado por *WDS*, que incidirá e destruirá um volume de 10 - 20 μm^3 na superfície da amostra, de modo que analise quantitativamente sua composição (GOMES et al. 1984). Gomes et al. (1984) salienta a precisão quantitativa dos dados obtidos com *WDS*, com limite de detecção de até 100 ppm, e a versatilidade proporcionada pelas análises de *EDS*. O autor argumenta que os erros operacionais e os erros associados às amostras padrão são em torno de 1% e 5%, respectivamente.

Como há acoplado à microsonda eletrônica do IGEO-UFRGS um MEV, seu potencial também foi um pouco explorado. Os elétrons primários do feixe apresentam diferenças entre interações eletrostáticas com a amostra, tendo consequências variadas. Podem, por exemplo, interagir com eletrosfera, excitando-a e liberando elétrons secundários; ou interagir com a eletrosfera e se dissipando forma elástica, sendo chamados de elétrons retroespalhados. O primeiro gera imagens de altíssima resolução da superfície ionizada do material analisado. O segundo, apesar de produzir imagens de menor qualidade de detalhe, provêm dados composicionais qualitativos, pois terá maior probabilidade sofrer dispersão quanto maior for seu número atômico médio, evidenciando certas variações composicionais, como zonações, e possibilitando a confecção de mapas composicionais.

6. RESULTADOS

O trabalho de campo foi realizado na área de mineração de mármore, denominado comercialmente como calcário, e pertencente à empresa Mineração Dagoberto Barcelos©. Observando a vista geral da cava sul da mina é possível distinguir claramente três horizontes de onde se extrai o minério (Figura 21). Com composição dolomítica e cor clara na base, margosa de cor escura no centro, e carbonática silicosa de cor cinza no topo. Os mármore do CMPF possuem, ao menos nesta pedreira, estrutura deposicional S_0 sub-horizontalizada marcada pela variação composicional. Essa estrutura é afetada por deformação horizontal que gera mega dobras com PA sub-horizontal, flancos paralelizados e vergência para oeste, com eixo variando entre N e N15E e caimento variando 0-15° para sul com diversas macrodobras parasitas e evidências de $S_1//S_0$.

Nestes calcários há um sistema de sills e diques com espessuras que variam de escala decimétrica a métrica que pertencem ao CGCS, alterando a encaixante carbonática e formando mineralogia metassomática escarnítica. Há também dique de diabásio, interpretado como do vulcanismo cretáceo da Grupo Serra Geral (Figura 21). As diferentes fases de intrusão neoproterozóicas apresentam diferentes reatividades com o mármore encaixante, ora com intensas reações bi-metassomáticas, ora preservando suas características composicionais e texturais. Dentre as intrusões observadas, foi descrito a fase com a composição mais evoluída do sistema, classificada como leucogranito com granada e biotita, apresentando textura pegmatítica em bolsões e veios (G3). Quando com espessuras de escala decimétrica, os veios se tornam monominerálicos (qz) quanto mais distais do corpo. A Figura 21b mostra um dos principais afloramentos dessa fase, com características de intrusão distintas das fases anteriores — mais condicionadas à estrutura da encaixante —, enquanto G3 é discordante, indicando possível mudança nas condições da intrusão. Na mina há também veios de quartzo com brechas às bordas associados ao hidrofraturamento, descrito na bibliografia como causa da segunda alteração escarnítica, retrometamórfica.

Para determinar as condições do veio de quartzo com brechas mineralizadas e da fase tardia G3 e discutir possível correlação de suas gêneses, foram coletadas amostras de veios de quartzo com brechação da encaixante e amostras do afloramento da Figura 21b do leucogranito e pegmatito. Busca-se determinar a condição P-T de formação destes pelos métodos de microtermometria de inclusões fluidas e microsonda eletrônica, discutindo a origem dos fluidos e os processos envolvidos, assim como seu(s) papel(is) na evolução do sistema, na formação dos escarnitos e com a ocorrência de sulfetos de Cu-Fe.

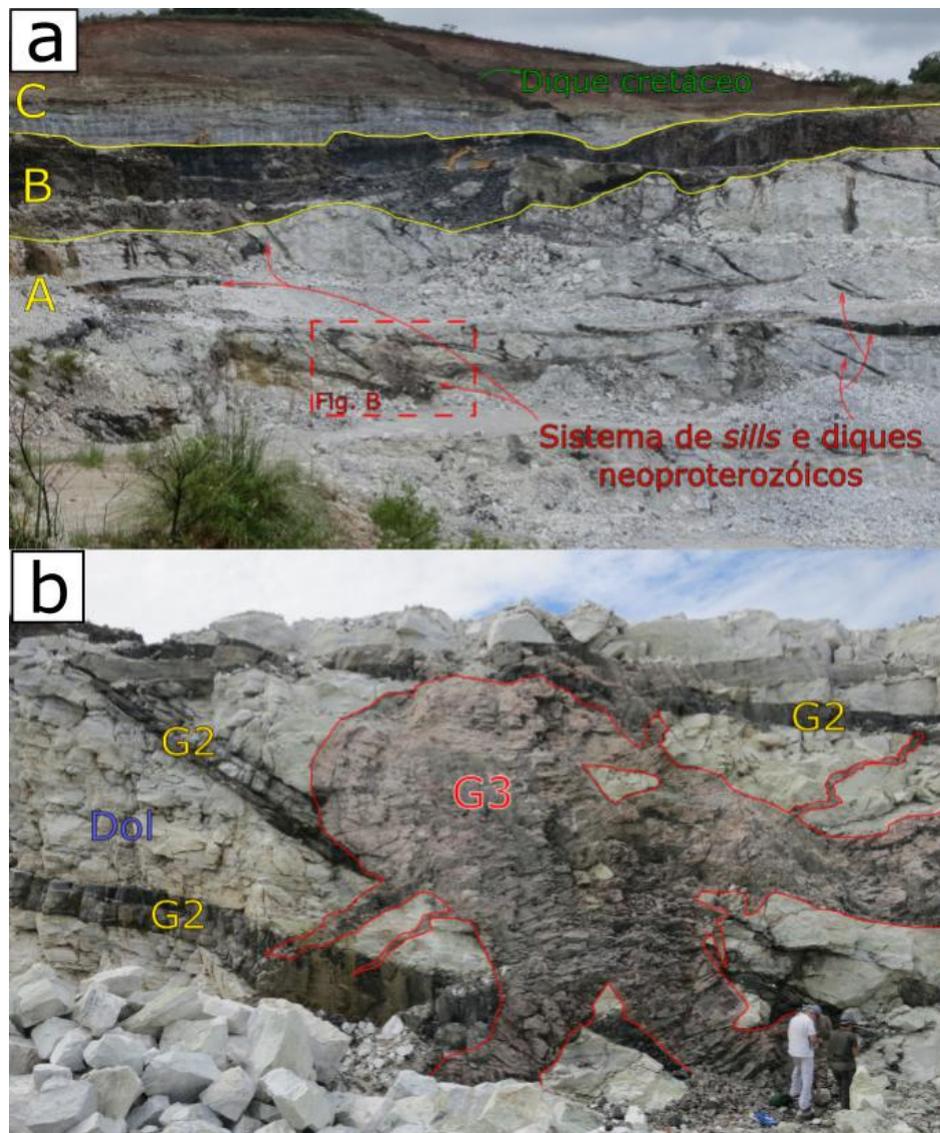


Figura 21 - Fotos da Cava Sul, Mineração Dagoberto Barcelos. (a) Visão geral da mina de calcário, mostrando a sequencia carbonática variando a composição da base ao topo, constituída por mármore dolomíticos na base (A), passando a margosa na porção central (B) e silicosa no topo (C). Também é possível observar diferentes eventos de intrusão, como o sistema de *sills* e diques associados ao CGCS, e dique de diabásio relacionado ao sistema Serra Geral. Em (b) o principal afloramento de G3, onde se coletou as amostras do leucogranito e pegmatito. Nota-se, por relação de corte, que se trata da última fase intrusiva, com características morfológicas distintas das intrusões anteriores.

6.1. PETROGRAFIA

6.1.1. MACRO/MICROSCOPIA

O leucogranito possui composição monzogranítica (40% quartzo (qz), 35% k-feldspato (kf) e 25% plagioclásio (pl)) com granada e biotita como principais minerais acessórios ($M' \sim 2\%$) (Figura 22a). Há duas gerações de kf distintas pelo tamanho, a primeira possui cristais de 3 - 6 mm de diâmetro, com exsolução de pertita na porção central e inclusões minerais (pl e kf) apenas nas zonas de borda; e a segunda tem cerca de 0,5 - 0,8 mm de diâmetro, muitas vezes arredondado, e com (poucas) inclusões de qz. Ambos kf herdam estruturas cristalográficas subédricas — mais bem formados na primeira —, porém possuem boa parte das suas bordas com feições onduladas/ lobadas (Figura 22b, mas principalmente as figuras do APÊNDICE). Essa característica, que lembra processo de corrosão/ absorção da borda dos cristais, também ocorre com o plagioclásio, com no máximo 1 mm, e que assim como o kf, herda feições euédricas a subédricas e possui inclusões minerais de quartzo. Foram descritas, portanto, duas gerações de quartzo: a primeira consiste em inclusões nos feldspatos e na trama da rocha com feições de absorção; e a segunda preenchendo as cavidades de corrosão/ reabsorção e os demais interstícios entre os minerais já formados, talvez com uma terceira geração de kf. Além da corrosão, nota-se grau de fraturamento dos cristais ausente no quartzo secundário, indicando processos anteriores a formação deste. A cristalização orientada/ alinhada deste quartzo secundário é o principal elemento linear da trama da rocha, que possui forte herança ígnea, ainda que apresente extinção ondulante. Indicativo de deformação do seu retículo cristalino, foi interpretada como não tão intensa em função do pequeno número de sub-grãos formados nestes quartzo. Por sua vez, a biotita — frequentemente cloritizada e eventualmente com sericitização

nas bordas (Figura 22c) —, é o principal elemento planar da foliação, evidenciando-a delicadamente devido finos aglomerados do mineral, esparsos e alinhados. Associado a esta foliação há incipiente sistema de microfraturas s-c com cinemática anti-horária, com plano c paralelo à trama da rocha. Os cristais de granada variam de 0,5 - 1 mm com formatos arredondados, eventualmente quebrados e/ou fraturados, sem evidência cinemática.

Os pegmatitos possuem cor bege claro-escuro devido megacristais euédrico-subédrico de k-feldspato com, em geral, 2-3 cm de comprimento. Quartzo anédrico intersticial e com intercrescimento junto ao k-feldspato, formando textura gráfica (Figura 22d), típica de pegmatitos. Há cristais de granada (< 3%) com diâmetro de variando de 0,5 - 1 cm, além de biotita (< 2%) cloritizada; também muscovita e menores quantidades de titanita como minerais acessórios. Os veios pegmatíticos, quando distantes do “corpo principal” (Figura 21b), evoluem para composições monominerálicas de quartzo, evidenciando exaustão de kf no líquido.

As amostras de veio de quartzo (distantes do afloramento da Figura 21b) apresentam nas suas bordas feição de hidrofraturamento com feições deformacionais anti-horárias de característica dúctil-rúptil. Há ocorrência de pirita, aparentemente associada à biotita, nas regiões de baixo *stress* da brechação, também preenchendo microfraturas (Figura 22e). Em lâmina delgada observa-se que preserva característica ígnea, praticamente sem extinção ondulante com microfraturas em escala macro e de lâmina.

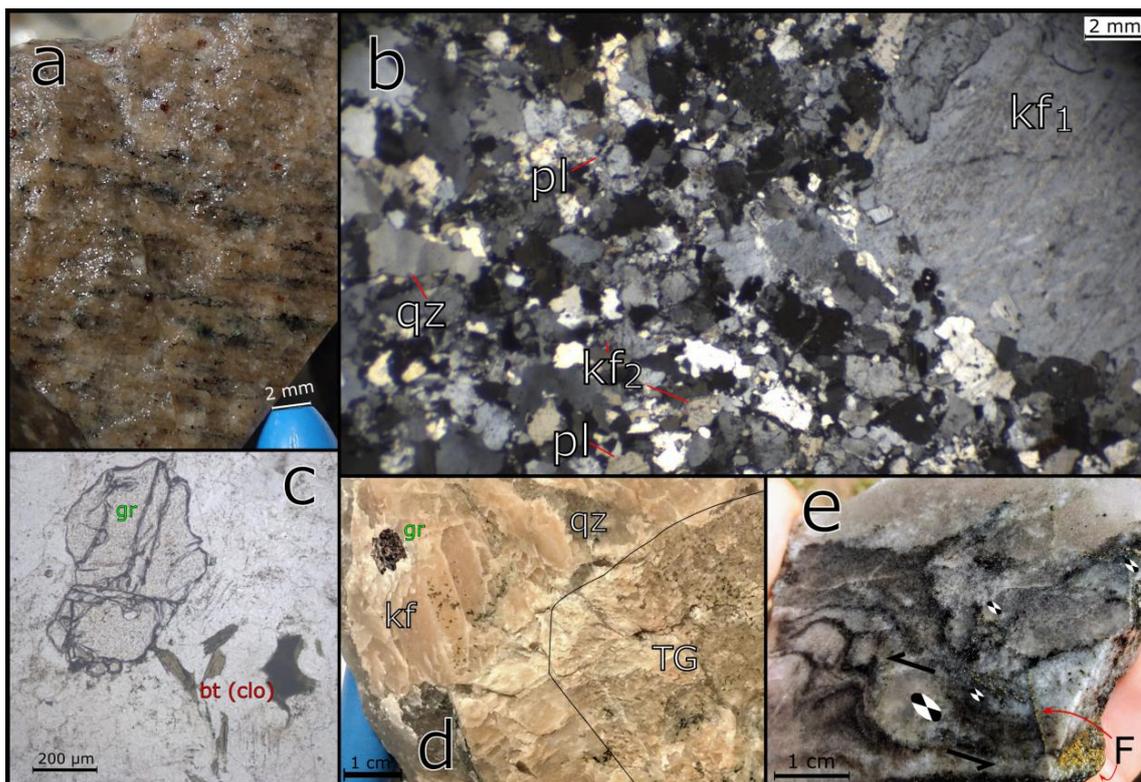


Figura 22 - Imagens macro- e microscópicas das amostras coletadas. Em (a), o leucogranito com granada e biotita; Em (b) foto estereomicroscópica com polarizadores cruzados do leucogranito; (c) Imagem do par mineral granada e biotita em microscópio ótico com polarizadores paralelos; Amostra de mão do pegmatito em (d); Em (e) amostra de mão do veio monomineralico (quartzo), com hidrofraturamento na borda com a encaixante. As setas pretas indicam cinemática anti-horária (setas pretas), com o elipsoide maior representando as tensões e os menores as zonas de baixo *stress* com precipitação de pirita, nas zonas de sombra e fratura (F e setas vermelhas).

6.1.2. INCLUSÕES FLUIDAS

Através da petrografia das IF foi possível distinguir no mínimo três AIF, que registram crescimento do mineral hospedeiro e eventos fluidos posteriores. Nas amostras de veio de quartzo e pegmatito foram descritas inclusões com classificação paragenética e composicional muito semelhantes petrograficamente, com maior número de IF primárias (AIF 1) nas amostras de veio de quartzo (Figuras 24 e 25), contrastando com o pegmatito (Figura 23), que possui menor quantidade de IF primárias preservadas e diversos *clusters* de crepitação (AIF 2) (Figura 23c).

AIF 1 – Inclusões fluidas primárias e pseudo-secundárias

É constituída de duas famílias, IF primárias e trilhas classificadas como pseudossecundárias. Formando trilhas intragranulares, IF pseudossecundárias são mais raras que primárias (no veio de quartzo e pegmatito), não possuindo muito

mais que 5 μm de diâmetro cada, com conteúdo bifásico subordinado às maiores, predominando IF menores com conteúdo monofásico (quanto menor, mais difícil distinguir número de fases, se há uma pequena bolha de gás no líquido, ou uma fina película de líquido ao redor do gás), em geral com formatos arredondados ou elipsoidais (Figuras 24 e 25a). O volume de gás das IF não é regular, variando o grau de preenchimento de gás e líquido entre inclusões cogenéticas, apesar da maioria destas ter em torno de 60 - 40 % de volume de gás (avaliação visual).

Em amostras de quartzo pegmatítico, algumas IF primárias aparentam marcar zonação de crescimento mineral (Figura 23e, f), alinhadas de forma regular e contínua, com diferentes composições entre IF; ocorrem também como pequeno conjunto de inclusões isoladas (Figura 23a, b, d), também variando a composição. Por coexistirem espacialmente próximas e terem diferentes proporções entre fases — mono-, bi-, ou trifásicas —, indicam diferentes composições do fluido apreendido (imiscibilidade). As IF dos pegmatitos registram feições de estrangulamento (crepitação), muitas vezes compondo *clusters* (Figura 23c) com inclusões de formatos irregulares e pontiagudos, eventualmente com precipitação de quartzo nas porções internas das IF (Figura 23c).

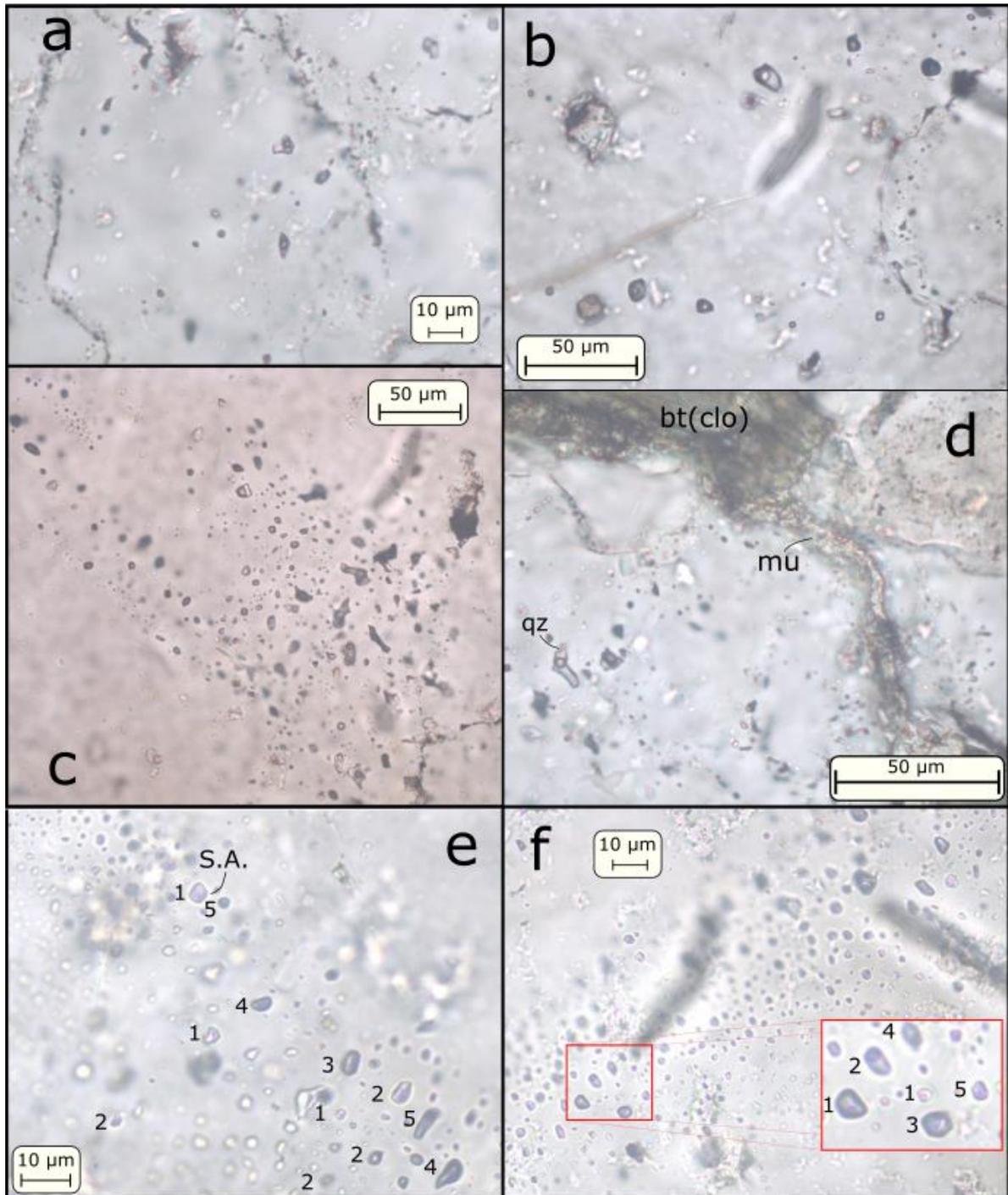


Figura 23 - Inclusões observadas em amostras do **pegmatito**. IF primárias em (a) e (b), com variação de volume das fases entre si. Em (c) *cluster* de crepitação. (d) Precipitação de quartzo (qz) às bordas da cavidade da IF. Em (e) e (f), inclusões primárias (AIF 1) alinhadas no cristal com diversidade de volume das fases. Para ilustrar as variações de volume de gás, as IF foram classificadas visualmente de 1 a 5, quanto maior mais preenchido por gás. S.A. - sólido acidental de alta birrefringência, classificado como fragmento de carbonato. Imagens óticas obtidas com polarizadores paralelos.

As IF primárias do veio de quartzo — mais abundantes que no pegmatito — variam de pouco menos de 5 µm até pouco mais 50 µm, cuja abundância é

inversamente proporcional ao tamanho da população (Figura 24). Principalmente bifásicas, têm como característica marcante grande variação no grau de preenchimento das fases de inclusões cogenéticas (sob condição ambiente) espacialmente próximas, variando volume de gás (V.G.) sem muita regularidade (Figura 25), com maioria do volume estimado (V_{est}) das IF entre 30 - 70 % de V.G.. Também foram descritas inclusões primárias trifásicas (Figura 25), com L_{CO_2} estável em temperatura ambiente – composição inferida pela microtermometria, devido ponto de fusão característico do CO_2 . Portanto, as IF primárias têm diferentes composições entre si, refletidos em diferentes fases e suas proporções (Liq_{Aq} , Liq_{CO_2} e G). Esta variação composicional entre IF isoladas, apesar de espacialmente próximas, gera dúvidas quanto seu caráter cogenético. Esta hipótese, porém, é reforçada pelos dados microtermométricos (próxima sessão), que revelam mesmo intervalo de temperaturas de homogeneização (T_h) entre inclusões com diferentes fases e V_{est} . As IF primárias com até 15 μm possuem, na média, formato arredondado ou elipsoidal, já as maiores possuem formatos irregulares e variados, em meia lua, sinuosos, facetados, arredondados e/ou com um dos extremos em cúspide, também com formato hexagonal positivo (Figura 24 e 25). Há também inclusões com fase mineral sólida de alta birrefringência, descrito como sólido acidental apreendido pela IF (Figura 25c), eventualmente nucleando-a, e que também ocorre como inclusão mineral no quartzo (raro nas IF, não homogeneiza). Foram consideradas inclusões aquosas somente as IF que não estabilizaram a fase clatrato durante microtermometria, portanto sua classificação apenas pela petrografia possui certo grau de incerteza, se restringindo às IF bifásicas com V_{est} de gás menor que líquido

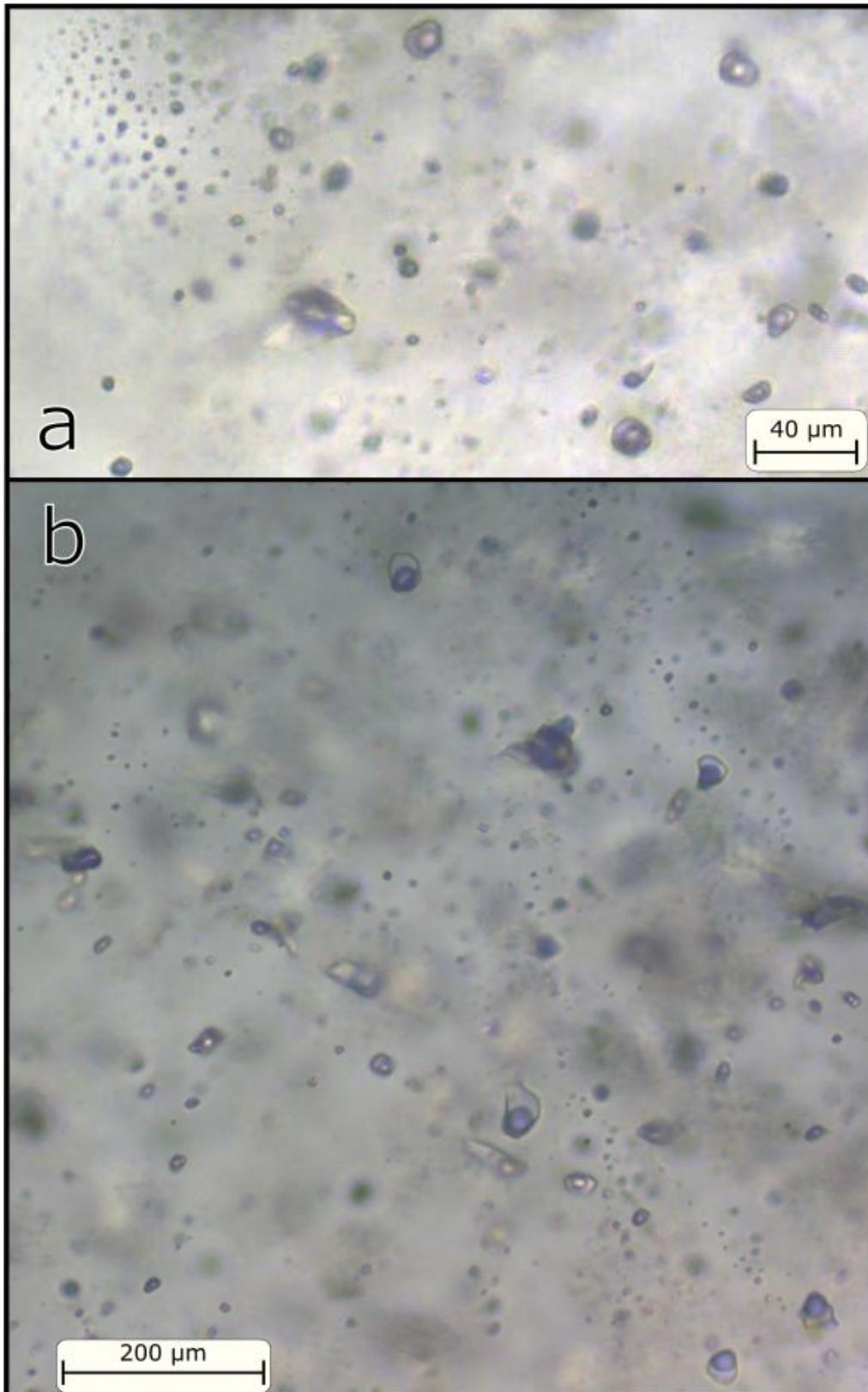


Figura 24 - Imagens que ilustram a feição geral das inclusões da AIF 1 do **veio de quartzo**. Em (a) inclusões primárias bifásicas com volume de gás pouco mais regular, variando em torno de metade do volume da IF. Em (b) há predominam IF primárias bifásicas, com variação do volume de gás entre as inclusões. Há também diversas pequenas trilhas pseudossecundárias aparentemente monofásicas. Imagens obtidas com polarizadores paralelos.

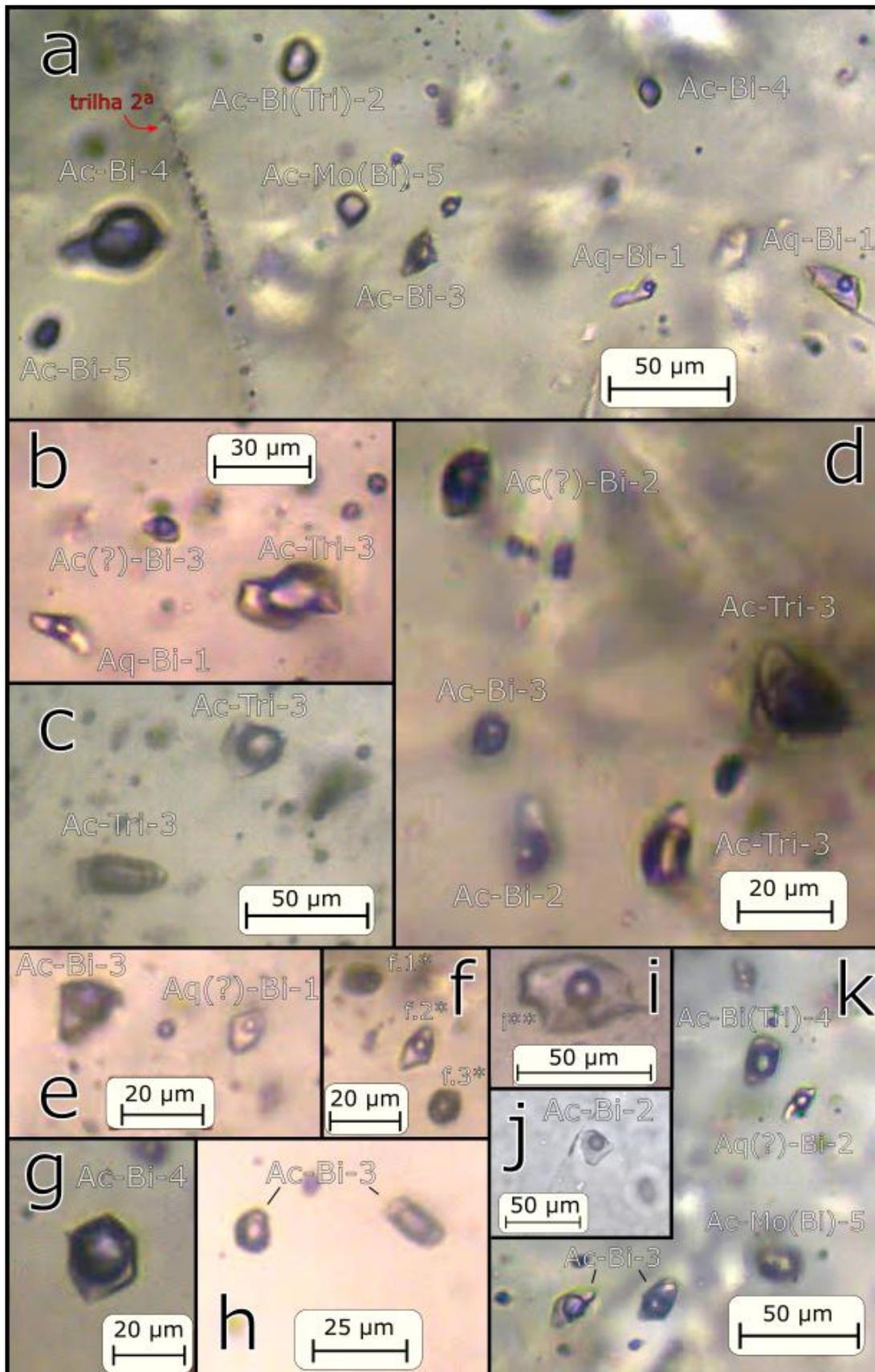


Figura 25 - Inclusões no **veio de quartzo**, classificadas como primárias durante petrografia (AIF 1). . As inclusões foram distintas por três parâmetros: composição aquo-carbônica (Ac) e aquosa; número de fases estáveis em condições ambiente: monofásicas (Mo), bifásicas (Bi) e trifásicas (Tri); e

classificação de grau de preenchimento de gás de 1 à 5 (sendo 1 = L >> G e 5 = L << G). Quando houver o símbolo (?) significa incerteza quanto a classificação. (Classificações indicadas na foto: f.1*: Ac-Bi-5; f.2*: Aq-Bi-1; f.3*: Ac(?) -Bi-4; i***: Ac(?) -Bi-2). Todas as imagens foram obtidas com polarizadores paralelos.

AIF 2 – Inclusões fluidas secundárias monofásicas e bifásicas

O critério para a AIF 2 é a formação de famílias de IF após a cristalização do mineral hospedeiro (todas de origem secundária). A primeira família discriminada é composta por trilhas de IF transgranulares minoritariamente monofásicas e principalmente por bifásicas, com formatos arredondados a elipsoidais, não ultrapassando muito mais de 5 μm . Esta família de IF também possui proporção variada entre fases líquida e gasosa (Figura 26c, d), dificultando a distinção de fases em IF menores. A segunda família (sem sentido temporal) desta AIF foi descrita como inclusões que passaram por algum processo de reequilíbrio após o confinamento do fluido, observando dois processos de modificação das IF. Um deles, pouco abundante, é o processo de *necking down*, que deforma a cavidade da IF de maneira plástica, modificando o volume e dividindo irregularmente sua composição (Figura 26a, b). O outro processo observado é a ocorrência de inclusões em *clusters* (Figura 23c) e/ou com textura de reequilíbrio de quartzo nas paredes da IF (Figura 23d), indicando estrangulamento (crepitação) de inclusões. Nestes casos, formam-se trilhas e/ou conjuntos de inclusões oriundas de uma IF original que estourou naturalmente devido variações na pressão ou temperatura, dividindo desigualmente sua composição. Observa-se maior quantidade destes *clusters* em amostras do pegmatito que no veio de quartzo. Nesta associação de IF foram descritas IF bifásicas com *Liq.* > *Gás* que apresentam movimento browniano sob temperatura ambiente – que, de acordo com a bibliografia, comumente antecipa a homogeneização total.

AIF 3 – Inclusões Fluidas secundárias intergranulares

A última a ser discriminada é a AIF 3, composta por inclusões secundárias intergranulares, com formatos irregulares poligonais facetados e conteúdo monofásico com índice de refração semelhante ao mineral (aparentemente com conteúdo aquoso), ocupando também microfraturas. Frequentemente com feição de vazamentos, “abrindo” o sistema e preenchendo a cavidade com gases atmosféricos que. Não foram coletados dados dessas inclusões.

Decidiu-se realizar a microtermometria apenas em inclusões do **veio de quartzo** (amostra DB-1T) devido a maior abundância de inclusões isoladas classificadas como primárias, para então correlacionar com dados petrográficos e de microsonda do leucogranito e pegmatito. A análise foi direcionada para inclusões aprisionadas durante o crescimento do mineral, que são IF da AIF 1 e supostamente representam o evento fluido associado à formação da rocha.

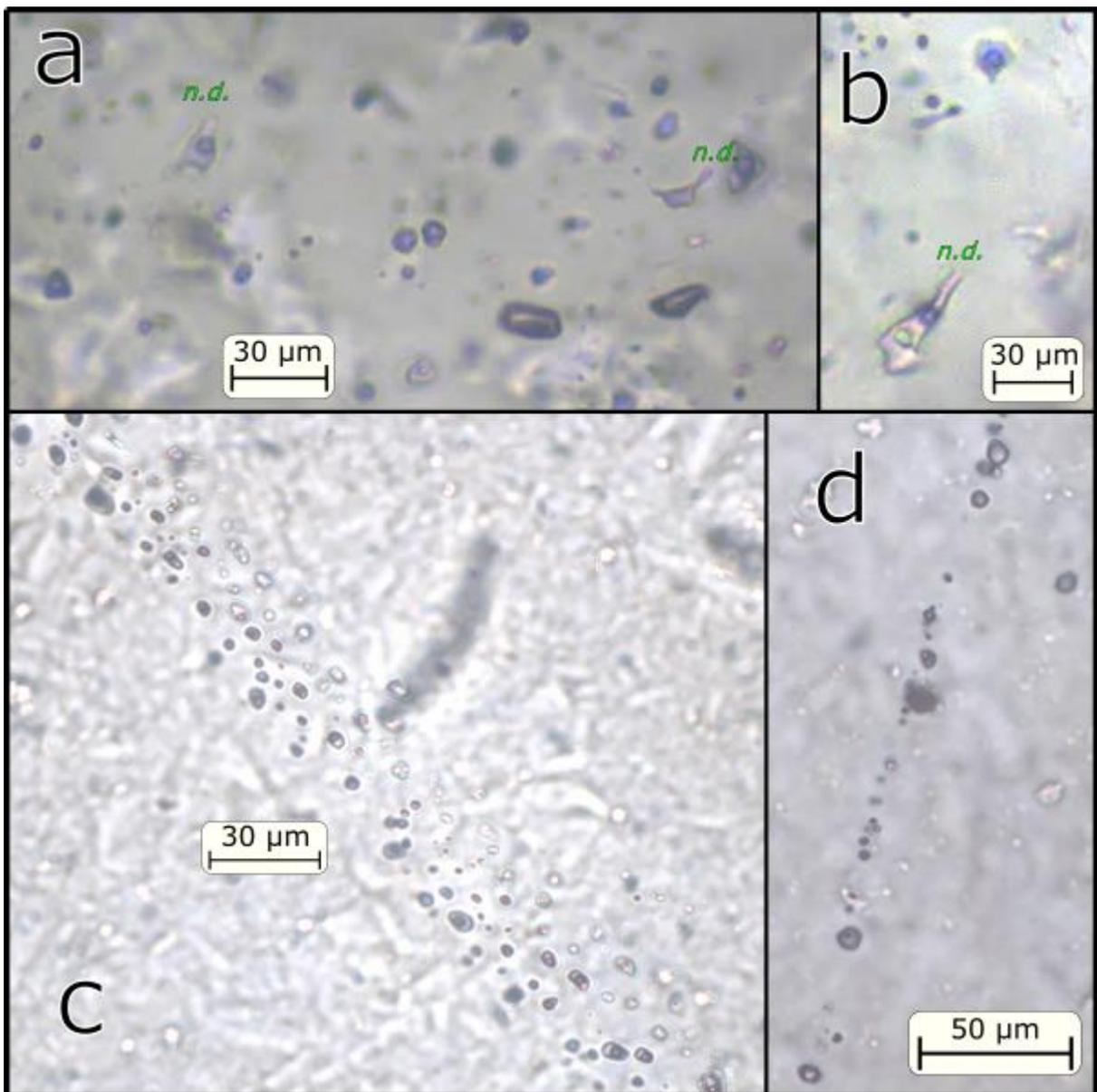


Figura 26 - Fotos que mostram principalmente, inclusões secundárias, classificadas como AIF 2. Em (a) IF bifásicas com diferentes volumes de gás coexistem espacialmente, ora preenchendo quase totalmente ora menos da metade da cavidade. Há, porém, algumas IF com feições de estrangulamento (*n.d.*). Assim como a em (b), que possui um sólido acidental, possivelmente um fragmento de carbonato. Estas aparentam feições semelhantes a *necking down*. Em (c) há uma trilha de inclusões bifásicas com volume de gás regulares entre si (na microtermometria foram medidas as Th mais baixas de todas (177 - 239 °C)). Imagens obtidas com polarizadores paralelos.

6.2. MICROTERMOMETRIA

Com os primeiros ensaios de congelamento (AIF 1) foi possível registrar as primeiras mudanças de fase e estimar as substâncias que constituem os fluidos. A Figura 28 (1) mostra as fases presentes após o aquecimento de uma inclusão de -57,4 para -57,2 °C com fusão de fase sólida, indicando a presença de CO₂ por se aproximar da temperatura teórica de PT desta substância. As temperaturas obtidas para essa mudança têm como moda -58,3 °C e variam entre -57,2 – -59,2 °C, o que pode ser um indicativo de mistura com outros gases, possivelmente CH₄ (MAYASHAR e GHOSH, 2020), ou talvez N₂. Nesta mesma IF foi possível captar a dissolução do clatrato entre 7,5 – 8,8 °C e homogeneização das fases CO₂ entre 29,2 – 29,5 °C (Figura 28). Neste caso, o sistema percorre trajetória do tipo 3 da Figura 7, passando pelo ponto Q2 e com cinco mudanças de fase possíveis de serem observadas: fusão do CO₂; fusão da fase aquosa + formação de clatrato; dissolução do clatrato; homogeneização das fases CO₂; homogeneização total, entre fase vapor e aquosa.

Estas IF classificadas como aquo-carbônicas apresentaram resultados de temperatura de dissolução de clatrato com certa dispersão no histograma de frequência (Figura 27), porém com moda definida em torno de 7,7 °C (Tabela 2), com total de 50 IF analisadas. O registro da homogeneização das fases CO₂ ocorreu em apenas duas IF, nas temperaturas de 27,3 e 30 °C. Observou-se, porém, que muitas das inclusões perderam a fase clatrato sem a formação de L_{CO2}, homogeneizando para vapor entre os pontos quádruplos Q1 e Q2 da (Figura 7). Fazendo correspondência com gráfico da Figura 19, a moda dos dados de dissolução do clatrato indica salinidade de 6 % NaCl_{eq} para as IF aquo-carbônicas, aproximadamente. E ao comparar com a Figura 20, a densidade de CO₂ está próxima à densidade crítica (0,468 g/cm³), apesar do baixo número de medidas observadas no segundo caso para reforçar este dado.

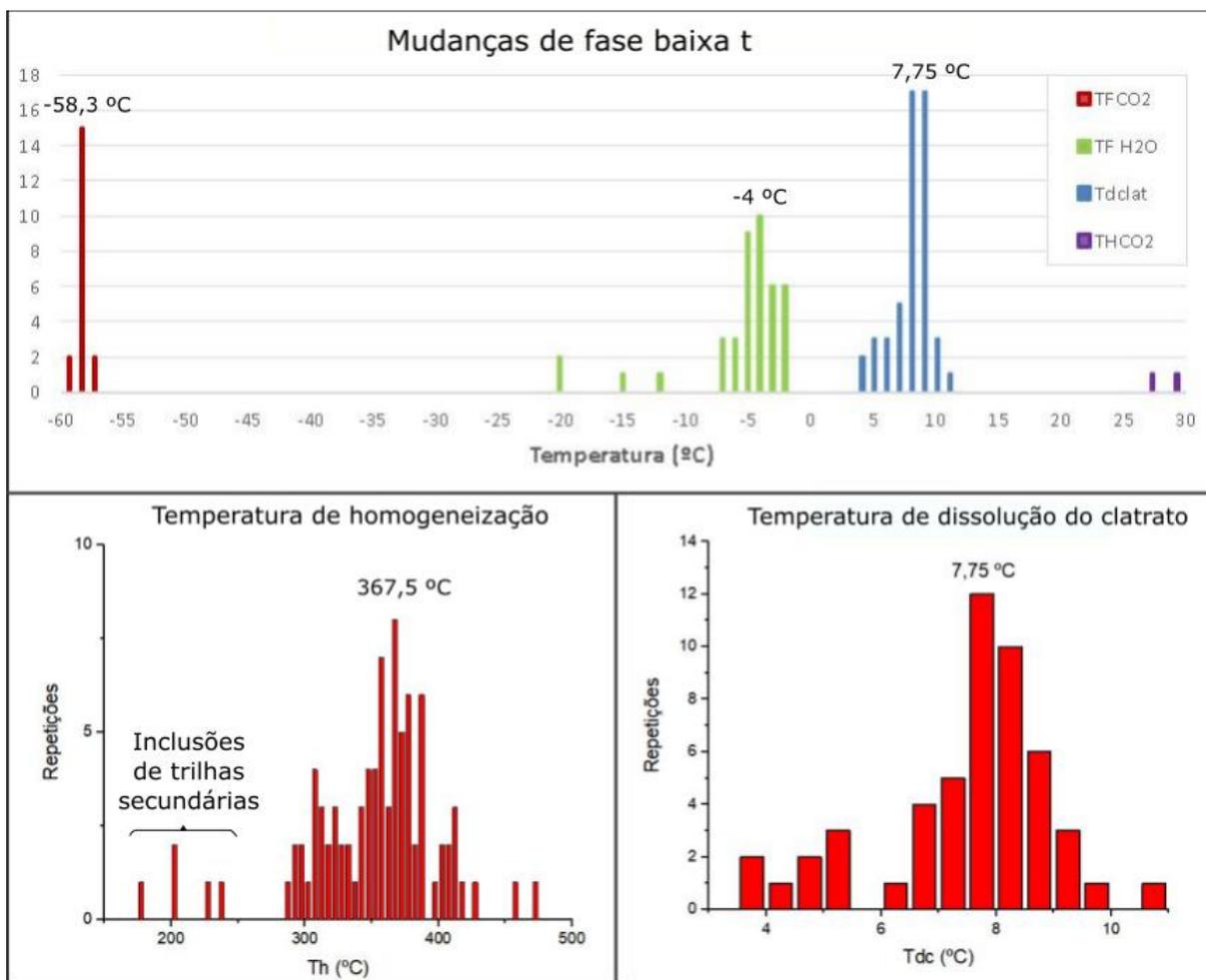


Figura 27 - Histogramas de frequência de todas as temperaturas obtidas na microtermometria de IF do veio do quartzo. Em (a) as temperaturas de fusão do CO₂ (TFCO₂), fusão do gelo (TF H₂O)(de todas inclusões, inclusive as classificadas como aquo-carbônicas e que registram essa mudança), dissolução do clatrato (Tdclat) e homogeneização do CO₂ (THCO₂); em (b), temperaturas de homogeneização total do sistema, com o valor da moda (367,5 °C); e em (c), novamente a frequência das temperaturas de dissolução do clatrato, também com valor de frequência modal (7,75 °C).

Houve inclusões primárias bifásicas (AIF 1) que não estabilizaram fase rica em CO₂. Então estas, e apenas estas, foram classificadas como de composição aquosa, consideradas pertencentes ao sistema H₂O – NaCl_{eq} para fins de cálculo. Como estas não possuem fase de saturação com precipitado salino em temperatura ambiente, se sabe previamente à microtermometria que as inclusões aquosas possuem menos de 26,3% de massa de NaCl_{eq}. Foram observadas temperaturas de fusão do gelo entre -21 e -2 °C e com moda em -4 °C entre todas as IF (incluindo aquo-carbônicas) (Figura 27). Projetando a moda da temperatura de fusão no gráfico da Figura 19 se obtêm o mesmo valor de salinidade da moda das aquo-carbônicas

(6 % NaCl_{eq}). Porém, as IF aquosas têm menor representabilidade estatística, com total de 10 IF analisadas e Tf variando de -21 a -4 sem moda. Ao projetar estas temperaturas de fusão na Figura 19, obtêm-se intervalo de salinidades variando entre 22,5 - 6,5 % NaCl_{eq}.

Tabela 2 - Estatísticas da microtermometria. Temperaturas de fusão de CO₂ (Tf_{CO2}), dissolução de clatrato (Tdc), homogeneização das fases CO₂ (Th_{CO2}) e fusão do gelo (Tf_{H2O}). *Apenas duas amostras com mesmo resultado.

aquo-carbônica	<i>T mín</i>	<i>T máx</i>	<i>T moda</i>	<i>n° medidas</i>
Tf _{CO2}	-59,2	-57,2	-58,3	18
Tdc	3,9	10,0	7,72	47
Th _{CO2}	27,3	30,0	-	2
Aquosa	<i>T mín</i>	<i>T máx</i>	<i>T moda</i>	<i>n° medidas</i>
Tf _{H2O}	-21,0	-4,0	-4,0 *	12

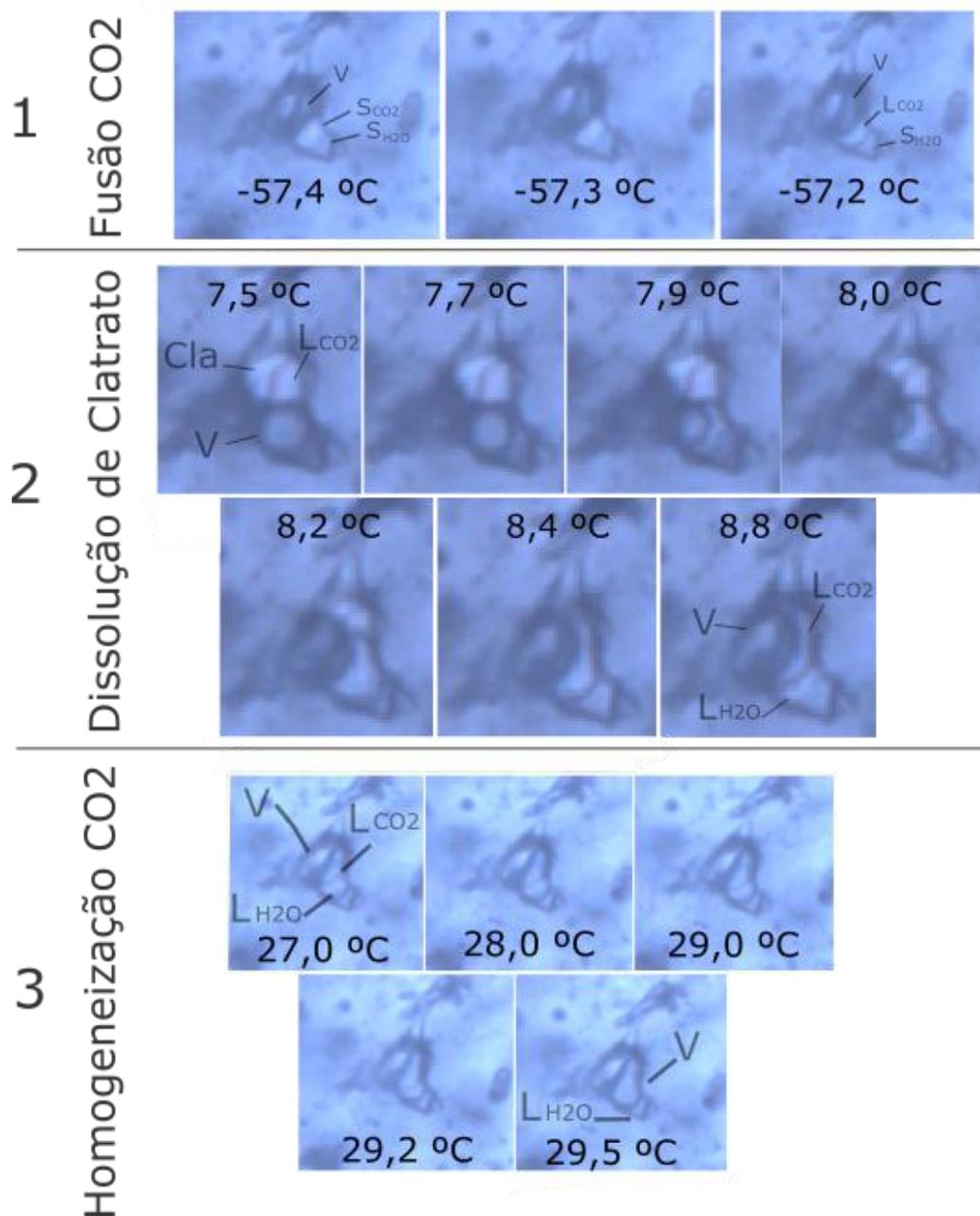


Figura 28 - Mudanças de fase observadas durante microtermometria, com polarizadores paralelos. Observa-se diversas mudanças na mesma inclusão. Esta, apesar de deformada e com feições de estrangulamento, é um forte indicativo da presença de CO₂ no sistema. Em (1) fusão do CO₂, com a reação $S + V \rightarrow L_{CO_2} + L_{H_2O} + V$; (2) dissolução de clatrato, com a reação $L_{CO_2} + Cla + V \rightarrow L_{CO_2} + L_{H_2O} + V$; e (3) homogeneização das fases CO₂, com a reação $L_{CO_2} + L_{H_2O} + V \rightarrow L_{H_2O} + V$. Onde V – vapor; L_{CO₂} – CO₂ líquido; L_{H₂O} – solução aquosa; Cla – clatrato.

Os ensaios de aquecimento foram realizados para obter as temperaturas de homogeneização das IF. O histograma de Th (Figura 27), que possui dados de 83 inclusões, apresenta leve assimetria positiva e varia entre 290 - 420 °C, com moda dos dados de 367 °C. Ao longo dos aquecimentos, foram observados três tipos de homogeneização: um maior número de IF com expansão da fase gás ($G + L \rightarrow G$);

seguido por número pouco menos expressivo de IF que tiveram bolha de gás contraindo até sumir ($G + L \rightarrow L$), frequentemente com aumento do movimento *browniano*; e dois casos de homogeneização crítica ($G + L \rightarrow Fc$), com o limite entre fases sumindo gradualmente. A tendência observada é de que a IF com a predominância de uma determinada fase homogeneíze para ela, como descrito na bibliografia para sistema de fluidos imiscíveis (RAMBOZ, 1982; HURAI, 2015). Foram registradas, porém, diversas IF com predominância de líquido que homogeneizam com expansão da fase gás, não ocorrendo o oposto (não se trata de vazamento do fluido, pois as fases se separam ao resfriar). Ao discriminar os dados de homogeneização para gás e líquido, nota-se que as IF com expansão da fase gasosa apresentam cerca de 18 °C a mais que a moda de Th das IF com expansão da fase líquido (Tabela 3), ocorrendo em cada tipo de IF praticamente no mesmo intervalo de temperatura (310 - 455 °C). Outros dois fenômenos descritos foram: ensaios de aquecimento que chegaram a temperaturas anormalmente altas para o que estava sendo observado, com raras IF com homogeneizações de até 470 °C; e IF primárias que não homogeneizam, tendo de encerrar os ensaios devido crepitações (explosões) de inclusões fora do campo de visão do microscópio. Fluidos heterogêneos previamente ao aprisionamento das IF tendem a homogeneizar em temperaturas superiores, explicando a anomalia positiva do histograma e sendo mais um indicativo de imiscibilidade observado.

Tabela 3 - Estatísticas das Th de todas inclusões classificadas como AIF 1. Também discriminando entre reações que homogeneizam para gás e para líquido, para mostrar que possuem valores semelhantes.

	Th total	Th para fase líquido	Th para fase gás
Moda	370,00	356,00	374,00
Média (x)	359,86	352,52	367,20
Mediana	365,25	359,20	374,05
Max.	470,50	470,50	455,00
Mín.	295,4	310,6	295,4

Assim como descrito e ilustrado pela PETROGRAFIA e nas Figuras 23, 24, 25 e 26 há diversos casos de inclusões espacialmente próximas com grande variação de proporção das fases. Ao realizar a etapa de aquecimento nestas inclusões, foi registrada a ocorrência de homogeneização das inclusões para fase gás ou líquido, normalmente com a reação no sentido da fase predominante, ocorrendo em ambos casos praticamente no mesmo intervalo de temperatura e com o mesmo valor modal dos dados (Tabela 3). Para tentar ilustrar de forma semelhante à Figura 12 — em que Ramboz et al. (1982) discrimina o sentido da reação ilustrando as inclusões e seus histogramas de frequência, suportando a ideia de que o sistema seja imiscível —, foi confeccionado a Figura 29, que ilustra a diversidade de inclusões observadas. Estas, apesar de variar composicionalmente e ter diferentes homogeneizações, têm o mesmo intervalo de Th. A figura mostra como está distribuída a classificação composicional e o tipo de homogeneização nos histogramas de temperatura de homogeneização (Figura 29b) e de salinidade (Figura 29c). Este novo histograma de frequência de temperatura difere da Figura 26 por discriminar como ocorreu a homogeneização nas IF, expandindo ou contraindo a bolha, formando gás ou líquido. Eventualmente nenhum dos dois ocorre, com o limite entre as fases sumindo gradualmente (*fading*), típico de IF com densidade crítica (homogeneização crítica). Por dificuldades de observação não foi registrado em todas as IF a maneira que ocorreram as reações de homogeneização, justificando a exposição dos dados em dois histogramas (Figuras 27 e 29).

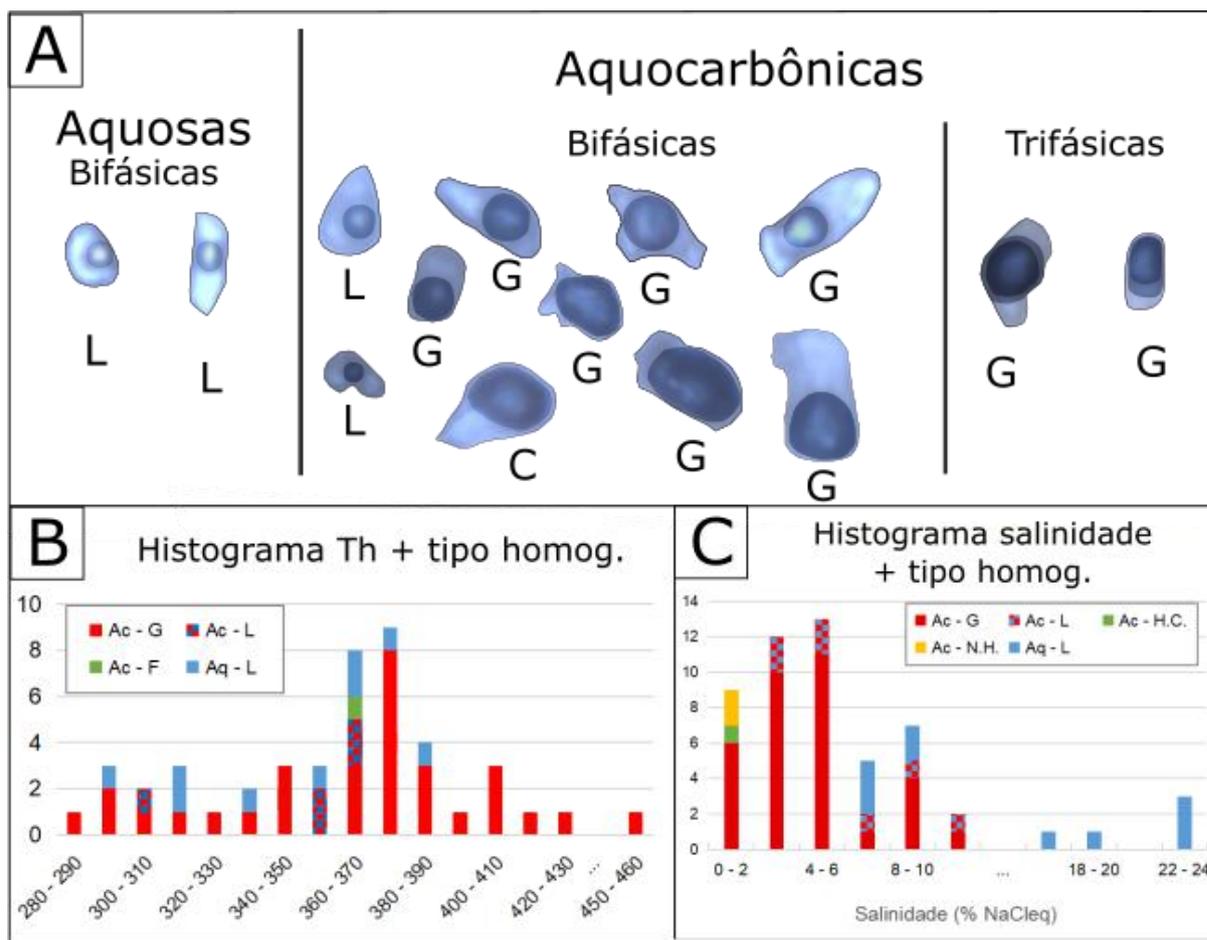


Figura 29 - Feições e dados das inclusões analisadas (veio de quartzo). (a) Recorte das diferentes inclusões, segmentadas em composição, número de fases (temperatura ambiente) e tipo de homogeneização, para fase gás ou líquida, raramente crítica. L - homogeneização para fase líquida (contração da bolha); G - homogeneização para fase gás (expansão da bolha). As inclusões não estão em escala. Em (b) há histograma de frequência das temperaturas de homogeneização (Th), que se diferencia do histograma da Figura 26b por discernir os tipos de homogeneizações observadas. Além de indicar quantas IF tiveram expansão ou contração da bolha de gás, indicam homogeneizações críticas, com desaparecimento gradual do limite entre as fases (homogeneização crítica - H.C.). Em (c) está exposto a frequência das salinidades (% NaCl_{eq}), com os mesmos parâmetros de tipo de homogeneização de (b), porém com inclusões que não homogeneizaram (N.H.). Ac - IF aquo-carbônica (sistema CO₂ - H₂O - NaCl); Aq - IF aquosa (H₂O - NaCl).

Os dados microtermométricos das etapas de congelamento e aquecimento estão expostos nas tabelas Tabela 4 e 5, já com as correções de acordo com a curva de calibração. Devido dificuldade em determinar o número de fases e/ou instante das mudanças, há diversas inclusões com apenas parte dos possíveis dados a serem adquiridos. Previamente ao cálculo dos parâmetros de obtenção indireta, foi estimado o volume das fases (V_{est}) presentes em cada IF sob condição ambiente. Para realizar esta estimativa, se comparou as fotos das IF tiradas durante microtermometria com ilustrações teóricas da bibliografia com proporção volumétrica

entre fases ideais (SHEPHERD, 1985. Fig. 3.14, p.56, e APÊNDICE II, p.225-226; HURAI, 2015. Fig. 5.13, p.139, e Fig. 5.14, p.140).

Tabela 4 - Dados das inclusões analisadas e classificadas como aquo-carbônicas, em inclusões do veio de quartzo. Primeira coluna é o nome do fragmento e da inclusão (p/ ex: F7 - 096). Tdcla – temperatura de dissolução do clatrato; Th – temperatura de homogeneização; Vm – volume molar; D – densidade; Vest – volume estimado. Na última coluna: L – homogeneização total para líquido; G – homogeneização total para gás; H.C. – homogeneização crítica; N.H. – não homogeneizou; C – crepitou. N° de inclusões = 52.

Nº Frag. - Nº IF	Tdclat (°C)	Th (°C)	Salinidade (% massa NaCleq)	Vm (cc/mol)	D (g/cc)	Vest. LIQAq.	Vest. Gás	Vest. Fase CO2(l)	Reação p/ fase
F3 - 024	7,70	403,10	4,05	63,73	0,42	20%	65%	15%	G
F4 - 036	8,80	-	1,97	63,72	0,42	20%	50%	30%	G
F4 - 038	4,80	355,40	9,26	30,44	0,69	55%	40%	5%	L
F4 - 039	6,70	-	5,89	115,96	0,31	5%	90%	5%	G
F4 - 040	6,90	-	5,52	91,09	0,35	10%	90%	0%	G
F4 - 042	7,90	356,20	3,68	22,75	0,85	80%	20%	0%	L
F4 - 043	4,50	376,60	9,77	55,462	0,45	25%	55%	20%	G
F4 - 051	9,50	345,40	0,62	27,09	0,75	65%	25%	10%	G
F4 - 052	9,00	374,05	1,59	49,00	0,49	30%	60%	10%	G
F4 - 053	9,20	371,00	1,21	33,52	0,64	50%	45%	5%	G
F4 - 054	7,40	384,50	4,61	39,79	0,56	40%	55%	5%	G
F4 - 055	5,10	366,90	8,73	39,85	0,56	40%	60%	0%	G
F4 - 056	8,90	375,05	1,78	91,05	0,35	10%	85%	5%	G
F4 - 057	3,90	309,60	10,80	24,07	0,80	75%	25%	0%	-
F4 - 058	4,00	300,40	10,63	20,57	0,90	90%	10%	0%	L
F4 - 061	3,90	290,60	10,80	75,05	0,38	15%	85%	0%	G
F5 - 065	7,60	375,05	4,24	49,02	0,49	30%	70%	0%	G
F5 - 066	7,50	372,80	4,42	33,53	0,63	50%	50%	0%	G
F5 - 067	6,60	367,90	6,07	21,60	0,88	80%	20%	0%	L
F6 - 068	8,20	388,35	3,11	27,10	0,74	65%	35%	0%	G
F6 - 069	7,70	365,70	4,05	33,53	0,63	50%	50%	0%	L
F6 - 070	8,40	368,15	2,74	22,75	0,85	80%	20%	0%	G
F6 - 071	8,40	330,90	2,74	39,81	0,56	40%	60%	0%	G
F6 - 072	5,00	376,10	8,91	31,03	0,67	55%	45%	0%	G
F6 - 073	8,40	368,90	2,74	39,81	0,56	40%	60%	0%	G
F6 - 075	5,30	387,35	8,38	55,45	0,45	25%	50%	25%	G
F6 - 077	8,70	-	2,17	91,06	0,35	10%	70%	20%	G
F6 - 078	8,20	-	3,11	22,75	0,85	80%	20%	0%	G
F6 - 079	8,10	-	3,30	25,48	0,78	70%	30%	0%	L
F6 - 080	8,70	-	2,17	25,47	0,78	70%	30%	0%	-
F6 - 081	7,90	-	3,68	49,01	0,49	30%	70%	0%	N.H.
F6 - 082	8,00	-	3,49	33,53	0,64	50%	45%	5%	N.H.
F6 - 084	7,40	348,30	4,61	20,55	0,92	90%	10%	0%	-
F6 - 087	7,80	341,60	3,86	39,82	0,56	40%	60%	0%	G
F7 - 088	6,80	295,40	5,71	91,09	0,35	10%	70%	20%	G
F7 - 089	8,10	316,40	3,30	25,48	0,78	70%	30%	0%	G

F7 - 090	7,90	-	3,68	33,53	0,63	50%	50%	0%	C
F7 - 091	7,50	470,50	4,42	20,55	0,92	90%	10%	0%	L
F7 - 092	7,80	406,30	3,86	55,41	0,46	25%	65%	10%	G
F7 - 093	7,70	288,90	4,05	-	-	-	-	-	G
F7 - 094	6,00	326,95	7,15	33,55	0,63	50%	40%	10%	G
F7 - 095	7,20	377,10	4,97	21,60	0,88	85%	15%	0%	G
F7 - 096	8,10	455,00	3,30	31,07	0,67	55%	45%	0%	G
F8 - 100	8,80	239,95	1,97	28,95	0,71	60%	40%	0%	L
F8 - 101	7,80	204,80	3,86	25,48	0,78	70%	30%	0%	G
F8 - 105	10,5	413,00	0,00	177,22	0,25	10%	90%	0%	G
F8 - 106	9,10	403,70	1,40	36,39	0,60	45%	50%	5%	G
F8 - 107	7,20	426,20	4,97	36,41	0,60	45%	50%	5%	G
F8 - 108	8,40	365,90	2,74	33,52	0,64	50%	50%	0%	H.C.
F8 - 109	7,50	201,40	4,42	19,60	0,96	95%	5%	0%	L
F8 - 110	7,00	397,60	5,34	33,54	0,63	50%	50%	0%	G

Tabela 5 - Dados das inclusões classificadas como aquosas, em inclusões do veio de quartzo. Primeira coluna é o nome do fragmento, hífen e o nome da inclusão (p/ ex: F6 - 076). T_{fH_2O} – temperatura de fusão da solução aquosa; T_h – temperatura de homogeneização; V_m – volume molar; D – densidade; V_{est} – volume estimado. Na última coluna: L – homogeneização total para líquido; G – homogeneização total para gás. N° de inclusões = 10.

N° Frag.	T_{fH_2O}	T_h	Salinidade	V_m	D	Vest.	Vest.	Vest.	Reação
-	(°C)	(°C)	(% massa	(cc/mol)	(g/cc)	LIQAq.	Gás	CO2(l)	p/ fase
N° IF			NaCleq)						
F2 - 019	-21,00	310,60	23,05	23,02	0,93	70%	30%	0%	L
F3 - 025	-20,50	294,45	22,71	22,64	0,94	95%	5%	0%	L
F2 - 023	-20,30	351,55	22,58	24,01	0,89	-	-	-	-
F2 - 016	-15,00	310,60	18,63	22,89	0,90	75%	15%	10%	-
F3 - 026	-12,50	364,80	16,43	31,94	0,58	80%	20%	0%	L
F8 - 102	-5,80	177,70	8,95	20,10	0,96	95%	5%	0%	L
F4 - 049	-5,60	-	8,68	29,64	0,72	55%	45%	0%	-
F6 - 074	-5,50	336,20	8,55	25,53	0,75	55%	45%	0%	L
F6 - 076	-4,60	387,35	7,31	30,80	0,62	50%	50%	0%	-
F1 - 003	-4,00	372,00	6,45	29,67	0,64	90%	10%	0%	L
F1 - 001	-4,00	360,75	6,45	28,47	0,66	90%	10%	0%	L

Além de servir para construir os histogramas de frequência, os dados microtermométricos acima citados são utilizados para calcular os valores de salinidade, densidade e volume molar do fluido contido em cada inclusão. Com todos estes dados, expostos nas Tabelas 4 e 5 (referentes respectivamente às IF aquo-carbônicas e aquosas), montou-se gráfico de dispersão relacionando T_h x

Salinidade das inclusões (Figura 30). Destes cálculos também foram adquiridos dados composicionais ($x\text{CO}_2$ e $x\text{H}_2\text{O}$), que não estão nas tabelas citadas.

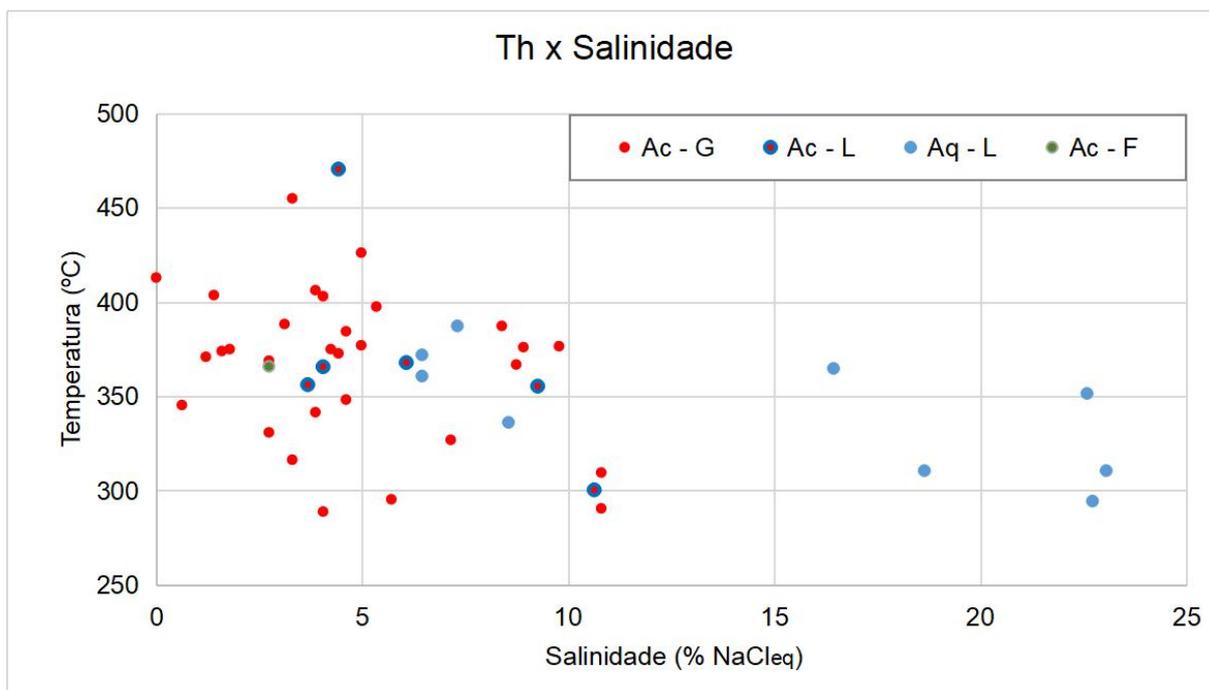


Figura 30 - Diagrama de dispersão das inclusões do veio de quartzo, relacionando seus respectivos valores de Th e salinidade. Os dados de IF que homogeneizam para líquido (Aq - L; Ac - L) têm correlação estatística de -0,711, enquanto nas IF aquo-carbônicas apresenta apenas -0,35 de correlação (Ac - G). Ac - aquo-carbônico; Aq - aquoso; G - expansão do gás; L - contração do gás; F - homogeneização crítica.

Após adquirir todos parâmetros (Tabela 4 e 5) foram calculadas as isócoras para a IF de maior e de menor Th, duas para cada tipo fluido observado nas IF (aquo-carbônica e aquosa). Para tal são requeridos dados composicionais ($x\text{CO}_2$ e $x\text{H}_2\text{O}$), salinidade (NaCl_{eq}) e de densidade de cada inclusão, além do dado de Th, obtido diretamente da microtermometria. Th representa o ponto do gráfico P-T em que o fluido da inclusão, numa trajetória de aquecimento, deixa a curva univariante e evolui com dois graus de liberdade pela curva isócora, considerada a temperatura mínima possível para sua formação. Ao calcular a curva isócora, gera-se um valor de pressão para cada temperatura, assim determinando Ph à partir de Th e, talvez, Pc caso haja outro geotermômetro disponível. As quatro curvas calculadas estão ilustradas na Figura 31, com valor de temperatura máxima balizada pelo geotermômetro mineral *granada + biotita*, da porção monzogranítica fina. Por

último, percebe-se que há dois cruzamentos entre curvas isócoras, entre as inclusões de baixa e alta T de cada tipo fluido, podendo ser discutidos dois possíveis pontos de confinamento ($T_c; P_c$). Nota-se que o cruzamento das IF de mais alta temperatura ocorre exatamente sobre o geotermometro independente, no ponto referente a 450 °C e 750 bar. A área entre as curvas representa a possível zona de evolução dos fluidos.

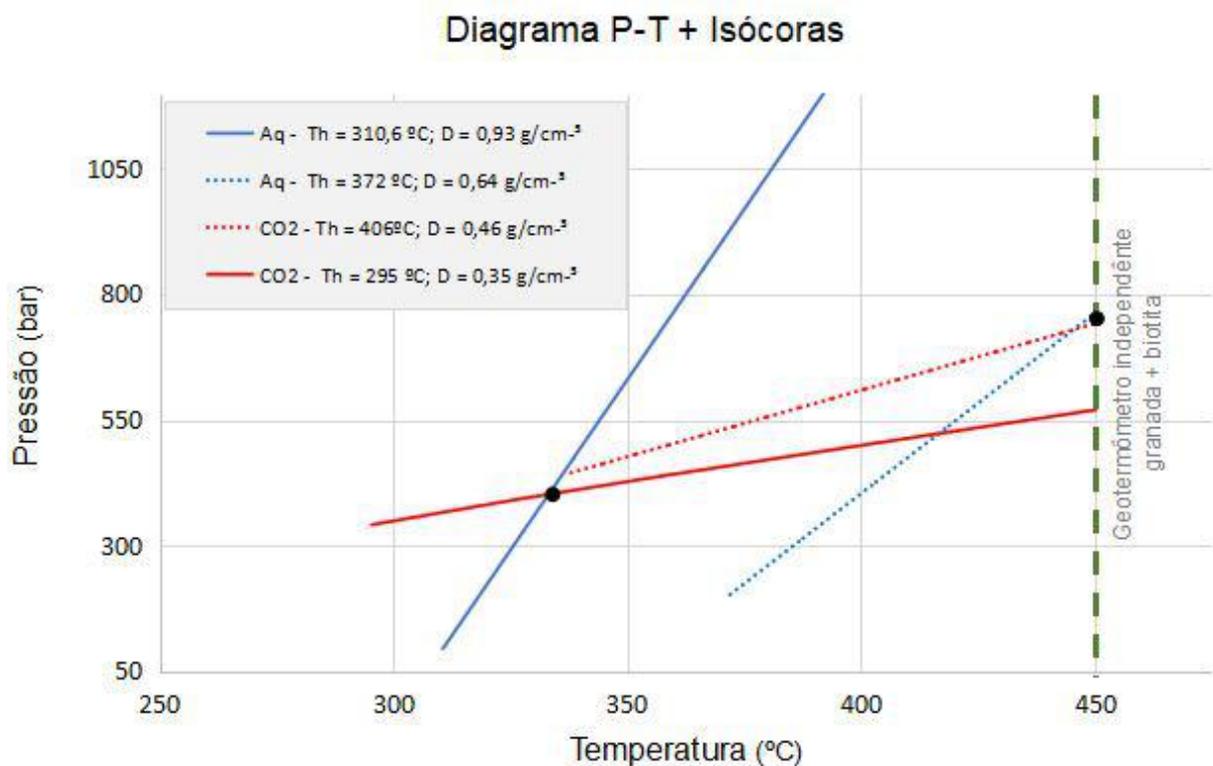


Figura 31 - Gráfico P-T construído com quatro inclusões analisadas do veio de quartzo, duas aquo-carbônicas e duas aquosas. As respectivas linhas isócoras foram calculadas pelo programa *ISOC* (BAKKER, 2003), que também calcula a condição de pressão. O geotermometro independente baliza a temperatura máxima do sistema, indicando um possível campo P-T de evolução do sistema fluido, entre as curvas. Nota-se que há dois cruzamentos entre isócoras aquo-carbônica e aquosa (os dois pontos pretos). O par de mais alta temperatura cruza exatamente sobre o geotermômetro independente. A isócora de CO₂ com maior Th foi estirada até tocar na curva aquosa de baixo Th.

6.3. MICROSSONDA ELETRÔNICA

Como é necessário um ΔT para nuclear uma bolha quando a IF aprisiona fluidos homogêneos ($T_h \neq T_c$) (Figura 8), desde o início se pensou em algum geotermômetro independente para balizar a temperatura, encontrando o ponto T_c

pelo cruzamento com a isócora que irradia da curva univariante, que parte de Th (Figura 9) (SHEPHERD, 1985). Por isso, foi escolhido o par mineral granada e biotita de G3 – descrito como leucogranito fino-médio com textura pegmatítica – como geotermômetro da condição de cristalização. Para tal foi realizado meia sessão de microsonda eletrônica em uma lâmina do leucogranito, com a finalidade de determinar as concentrações de Fe-Mg-Ca-Mn na granada e Fe-Mg-Al^{IV}-Ti na biotita.

Foram analisadas composições das nove granadas encontradas na lâmina, assim como os cristais de biotita mais próximos (todas as análises em ANEXO). Muitas vezes, porém, a biotita apresenta grau de cloritização ligeiramente avançado, o que eventualmente tenha modificado sua razão Fe/Mg, resultando em análises com estequiometria abaixo do limite aceitável. Para o cálculo, portanto, foi selecionado as análises com maior percentagem estequiométrica (%M), que sofreram menos cloritização, em detrimento da proximidade às granadas. Portanto, foi escolhido a composição de oito pares de minerais para estimar o geotermômetro de Bhattacharya et al. (1992), utilizando os parâmetros de mistura de Hackler e Wood (1984). A composição dos pares, assim como os resultados dos cálculos e do geotermômetro, estão expostos na Tabela 6 abaixo. Os resultados indicaram granadas com composição média de 53 % almandina, 40 % espessartita, 3 % piropo, 2 % grossulária e 2 % outros; e a temperatura média obtida no cálculo do geotermômetro é de 446 °C.

Tabela 6: Dados composicionais obtidos com microsonda e os respectivos resultados no cálculo do geotermômetro (0,5 kbar). Gr - número da análise em granada; Bt - número da análise em biotita; Alm - teor de almandina, Sps - teor de espessartita, Prp - teor de piropo, Grs - teor de grossulária, X(Ti) - % massa de Ti, X(Al^{IV}) - % massa Al^{IV}, Par gr-bt (°C) - temperatura (°C) calculada.

Gr	FeO	MnO	MgO	CaO	Sps	Prp	Alm	Grs	Bt	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	X (Ti)	X (Al ^{IV})	Par gr-bt (°C)
19	2,69	2,09	0,14	0	41%	2%	52%	4%	24	0,71	4,09	3,19	1,38	0,08	0,44	392
45	2,72	2,05	0,15	0	40%	3%	52%	4%	51	0,69	4,04	3,14	1,15	0,08	0,45	430
78	2,84	1,96	0,16	0	39%	3%	55%	1%	86	0,66	3,9	3,16	1,11	0,07	0,44	442
114	2,91	1,93	0,18	0	38%	3%	57%	0%	120	0,95	3,78	3,02	1,14	0,11	0,43	446
135	2,85	1,98	0,17	0	39%	3%	55%	1%	137	0,80	3,9	3,13	0,90	0,09	0,45	487
8	2,79	1,99	0,18	0	39%	3%	55%	1%	12	0,72	3,91	3,05	1,33	0,08	0,43	434
68	2,88	2,00	0,18	0	39%	4%	54%	0%	13	0,51	3,81	2,92	2,50	0,05	0,39	493
6	2,86	1,98	0,17	0	39%	3%	56%	1%	12	0,72	3,91	3,05	1,33	0,08	0,43	415

Durante a sessão de microsonda foram feitas imagens de elétrons retroespalhados (BSE) na amostra, evidenciando algumas texturas nos minerais de interesse. Percebe-se zonação composicional nos cristais de granada, cujos núcleos possuem ligeiro enriquecimento em Mn-Ca e empobrecimento em Fe-Mg na comparação à composição das bordas (Figura 30). Este padrão da textura é típico de granadas ígneas, controlado por mecanismo de cristalização fracionada (RENE e STELLING, 2007; MULLER, 2012; ZHANG et al., 2017; MANER et al., 2019). Também utilizando imageamento BSE, foi observado em biotitas cloritizadas a presença de pequenos pontos claros descritos como pirita, indicando a ocorrência de sulfetos associados à alteração.

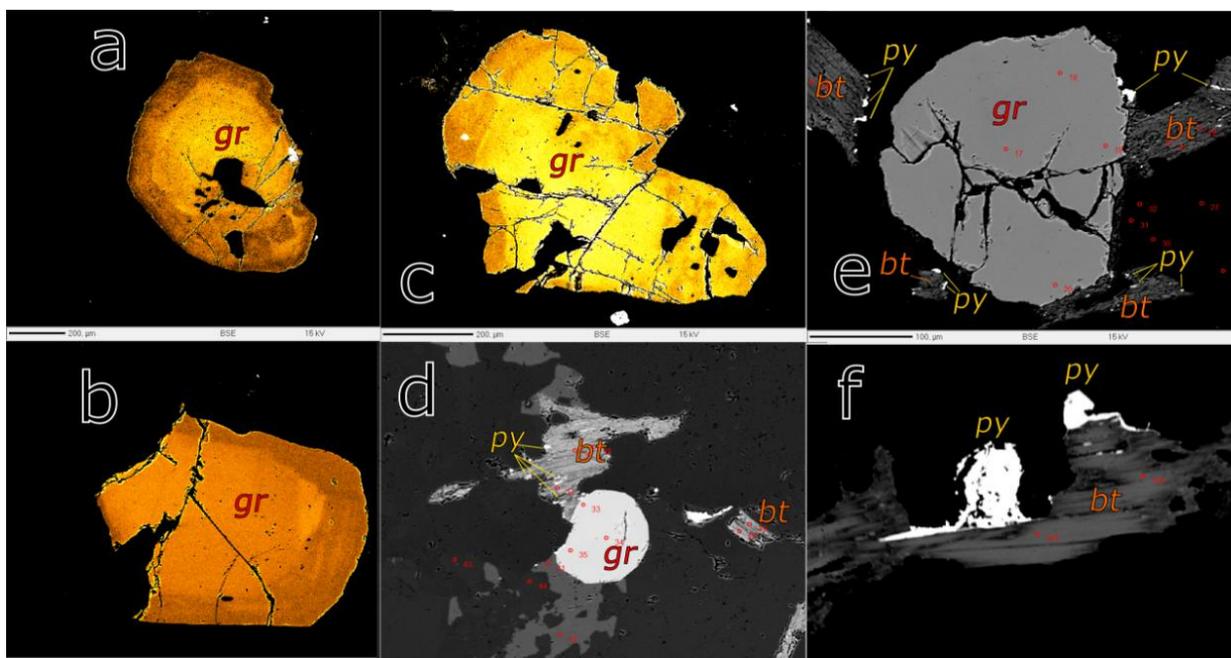


Figura 32 - Imagens de backscattering do leucogranito. Em (a), (b) e (c) imagens de cristais de granada utilizando cor falsa, destacando a zonação composicional de Mn, enriquecendo em direção às bordas. Em (d) e (e) percebe-se pontos claros na biotita que são pequenos núcleos de pirita (nestes também há granada), já (f) possui maior crescimento do sulfeto.

7.DISSCUSSÕES

O monzogranito possui mineralogia peraluminosa (*gr*, *bt*, *mu*) e diversas texturas peculiares, constituindo uma fonte de informações muito fértil para discutir a ordem de cristalização dos minerais e possíveis processos associados. A sequência de

cristalização é evidenciada por fenocristais kf (1ª geração), de núcleo com exsolução de pertita (indicando cristalização de solução sólida entre feldspatos) e inclusões minerais de pl e kf (2ª geração) somente nas bordas (2 feldspatos, indicando aumento da pressão hidrostática — 2 - 5 kbar, no exemplo de Tuttle e Bowen (1958)) (Figura 22b). Pl e kf (2ª geração) também ocorrem na matriz da rocha, preservando formas subédricas em alguns domínios, no mínimo iniciando a cristalização de quartzo. A trama previamente solidificada teria sofrido evento que corrói as bordas dos minerais de forma onduladas/ lobadas e possivelmente fraturando-os parcialmente (principalmente em APÊNDICE, mas também na Figura 22b). Esta feição é interpretada como assimilação dos cristais pelo líquido magmático tardio, talvez devido a sua ascensão por decompressão após estágio avançado de cristalização. Estas porções corroídas são preenchidos por *quartzo*, também cristalizando nos interstícios minerais, com formato alongado. O quartzo alongado, juntamente com a orientação dimensional da biotita são os principais elementos que evidenciam macroscopicamente a lineação e/ou foliação da rocha. Com poucos subgrãos e extinção ondulante suave (Figura 22b), os cristais de quartzo registram deformação na matriz da rocha, apesar de característica ígnea parcialmente preservada. Posterior à cristalização, verifica-se microfraturas S-C de cinemática anti-horária, cujo plano de cisalhamento (C) é o mesmo da trama planar da rocha. A biotita muitas vezes possui grau avançado de alteração para clorita, com diversos núcleos de de pirita na clivagem dos cristais, indicando relação entre alteração e precipitação do sulfeto.

O pegmatito a ele associado possui mineralogia muito similar (exceto ausência de plagioclasio), com texturas típicas como megacristais euédricos de k-feldspato, ora formando textura gráfica no eutético composicional e então puro quartzo com cristais anédricos ocupando os interstícios (Figura 22d). Sua trama possui forte característica ígnea, com alto grau de desorientação dos cristais, ainda que com algum condicionamento pelos veios. Nestes, a composição mineral tende a deixar de cristalizar kf, se tornando monomineralica quartzosa quanto mais distante do “corpo principal” (Figura 21b). O veio de quartzo estudado possui características intrusivas mais semelhantes à G3 — em comparação às fases anteriores (G1 e G2) —, coletado a pouco mais de cem metros do afloramento mencionado acima, tem

feições de hidrofraturamento em condição dúctil - rúptil com precipitação de pirita nas porções de baixo *stress* da brechação e em microfraturas (Figura 22e), zonas de alta circulação de fluidos.

A petrografia das IF evidencia grande semelhança entre as inclusões do pegmatito (Figura 23) e do veio de quartzo (Figura 24, 25 e 26), apesar das amostras do primeiro registrarem maior quantidade de crepitações naturais (AIF 2). Foram distinguidas, no mínimo, três AIF. Dentre elas, a AIF 1 possui maior relevância neste trabalho, pois se trata de IF primárias e pseudossecundárias cujo conteúdo fluido é contemporâneo à cristalização do mineral hospedeiro. As inclusões primárias desta AIF possuem grande variedade composicional, assim como as proporções entre as fases constituintes, ora bifásicas ($\text{Liq}_{\text{aq}} + \text{G}_{\text{CO}_2}$) ora trifásicas ($\text{Liq}_{\text{aq}} + \text{Liq}_{\text{CO}_2} + \text{G}_{\text{CO}_2}$), que coexistem espacialmente próximas (Figura 23, 24 e 26a), com certa predominância de fase gás. Esta diversidade de inclusões inicialmente gerou dúvida quanto sua contemporaneidade, hipótese posteriormente sustentada pelos dados microtermométricos. Outras possibilidades para explicar a variedade composicional exposta nos RESULTADOS são: ou a ocorrência de mudanças pós-formacionais (reequilíbrio) — processos secundários que modifiquem o conteúdo das IF —, ou as inclusões não são cogenéticas — esta é minimizada por similaridade dos dados microtermométricos entre as inclusões. A interpretação dos dados de IFs levantados remetem para 3 hipóteses/possibilidades: 1) as IFs são cogenéticas e resultam de imiscibilidade de fluidos durante confinamento do fluido (como na Figura 8); 2) mudanças após a formação (reequilíbrio); 3) inclusões não cogenéticas.

Segundo Ramboz et al. (1982) e Hurai (2015), há diversas evidências que podem indicar aprisionamento de uma mistura de fluidos composicionalmente heterogênea. Neste caso são possíveis apenas dois cenários para a apreensão, como exemplificado nas inclusões da Figura 8.2: confinamento de fluido homogêneo (inclusões A e B); ou de uma mistura imiscível com diferentes proporções entre tipos fluidos (inclusão C). No primeiro caso, a nucleação de uma bolha de gás - ou condensação de “filme de líquido” - ocorrerá na IF devido pequeno decréscimo na temperatura, logo após aprisionamento do fluido pela estrutura do mineral. Assim, os dados de homogeneização destas IF representam os valores mais próximos às

condições de confinamento do fluido (cristalização do mineral). Portanto, IF com “extremos composicionais” de vapor e de solução aquosa devem ter os menores valores de Th obtidos para toda AIF. Ao contrário das IF do segundo caso, que por aprisionar dois componentes já imiscíveis, homogeneizarão em temperaturas (às vezes muito) superiores à gênese do mineral hospedeiro. Apreensão de sistemas fluidos naturalmente heterogêneos causa anomalia positiva nas temperaturas de homogeneização e conseqüente assimetria positiva no histograma de frequência. Ademais, esta condição significa variação composicional entre inclusões cogenéticas, variando, portanto, as salinidades, densidades e pressões de vapor (fase que fraciona o CO₂) das IF, e resultando em homogeneizações ora para fase gás, ora para fase líquida.

Apesar das heterogeneidades e da dúvida inicial quanto à coetaneidade das IF, estas, independente da composição (Figura 29a), possuem o mesmo intervalo nos dados de Th (310 - 455 °C) (Tabela 3). Parte destas homogeneizam para fase vapor e outra para fase líquida (em poucos casos com homogeneização crítica), sem a crepitação de algum dos tipos de IF — indicando condições semelhantes de formação entre inclusões. A variação no tipo de homogeneização ocorre dispersa nos histogramas de frequência (Figura 29b, c), sem caracterizar dois eventos fluidos. Tudo isso são fortes indicativos de que, ao ser apreendido, o sistema fluido não era homogêneo, com o crescimento mineral aprisionando diferentes proporções entre H₂O e CO₂. Deste modo, explica a razão de algumas IF permanecerem bifásicas em temperaturas elevadas (acima dos 420 °C) e o motivo de algumas não terem homogeneizado. Caso haja imiscibilidade composicional previamente ao aprisionamento das IF o sistema deixa de cumprir com a primeira regra de Roedder (3.2. INCLUSÕES FLUIDAS), o que não exclui que sejam feitas interpretações a respeito das condições de sua gênese.

Ao analisar os resultados obtidos sob a ótica da imiscibilidade de fluidos, nota-se que cumpre com todos pré-requisitos de Ramboz et al. (1982) para diagnosticá-la. Que apesar da variedade composicional das IF (observadas nas Figuras 29a, 24, 25 e 26) — , apresenta similaridades nos dados microtermométricos. No entanto, a grande evidência disso, poucas vezes relatada na bibliografia, é a variação nos tipos de homogeneização entre IF, ora com a expansão, ora com a retração da bolha de

gás. Então, partindo da premissa de imiscibilidade, significa que os valores de T_h que melhor indicam o fechamento do sistema são os menores do histograma (Figura 27), que também representariam a temperatura de aprisionamento (T_c) do fluido pelo crescimento do mineral (T_c) (SHEPHERD, 1985). Esta relação também ocorre com a pressão de homogeneização, com ambos sendo determinados sem a necessidade de um termômetro independente. Observando a Figura 31 sob esta ótica, faz mais sentido pensar apenas nas inclusões de mais baixa T_h (representativas de cada tipo fluido) para montar o gráfico. Homogeneizando em 295 e 310 °C, calculados respectivamente com 95 e 342 bar, a IF aquosa e aquo-carbônica têm o cruzamento de suas isócoras em 333 °C e 400 bar. Shepherd (1985) sugere que o ponto P-T gerado pelo cruzamento das isócoras de IF cogenéticas é a melhor maneira para estimar a condição de formação do mineral (Figura 11), enquanto Ramboz et al. (1982) sugere as condições de homogeneização. Talvez por acaso, ou não, o par de IF de mais alta temperatura têm o cruzamento de suas isócoras sobre o geotermometro independente (granada biotita) do leucogranito, em 450 °C e 750 bar.

Num sistema magmático - hidrotermal, de acordo com a bibliografia (LOWENSTERN 2001; DIAMOND, 2003), a presença de CO_2 junto a fluidos graníticos promove imiscibilidade entre fases, com fracionamento desse e de solução aquosa de baixa salinidade junto ao vapor, e solução aquosa hipersalina, mais densa. Apesar de descrever inclusões com mudanças de fase características do sistema $H_2O-NaCl$, possuem salinidade baixa (6,5 - 23 % $NaCl_{eq}$). A abundância de inclusões ricas em CO_2 , somado à menor quantidade de IF aquosas com baixa salinidade são descritos na bibliografia como fracionados na fase vapor com a exsolução de sistemas magmáticos (HEDENQUIST e LOWENSTERN, 1994; LOWENSTERN, 2001; ROBB, 2004). É comum, nestes casos, que haja duas famílias de inclusões, uma representando a composição do vapor e outra do líquido, normalmente com o segundo muito mais denso e salino que o primeiro. Wilkinson (2001), porém, divide em cinco os possíveis tipos de IF exsolvidos em sistemas Cu-pórfiro, no qual dois deles (tipos 1 e 2) coexistem insaturados em $NaCl$, homogeneizando um para líquido e outro para vapor — semelhante às IF analisadas —, representando respectivamente a composição das duas fases exsolvidas.

O gráfico de *Th x Salinidade* (Figura 30) apresenta correlação negativa nos dados de inclusões aquosas (-0,711), tendência semelhante às IF classificadas como aquo-carbônicas e que homogeneízam para fase líquido (“Ac - L” na figura). Estas possuem orientação semelhante ao trend “*boiling*” da Figura 14a — com o aumento da salinidade a medida que arrefece o sistema (SHEPHERD, 1985) —, apesar da baixa representatividade estatística. Já as inclusões aquo-carbônicas que homogeneízam para vapor (Ac - G) representam o maior número de inclusões analisadas, porém possuem pequena correlação entre os dados na figura (-0,350). Isto poderia ocorrer devido a diversos processos, como mistura isotermal, exsolução de fluido pouco salino rico em CO₂, despressurização e/ou processos de deformação da IF (SHEPHERD, 1985; WILKINSON, 2001). As possibilidades de correlação dos resultados da Figura 30 pode ser diversa, dado que os *trends* para comparação (Figura 14a) são idealizados como isotermiais e considerados como homogêneos no confinamento. Na natureza, porém, os processos não são ideais e podem ser interdependentes, podendo ocorrer, por exemplo, a mistura entre fluidos composicionalmente distintos e não isotermiais, que poderiam ocorrer associado à outro processo, como a despressurização do sistema. Se projetado na Figura 14b, o intervalo dos resultado corresponde principalmente, de acordo com Wilkinson (2001), a depósitos do tipo Sn — W, *Skarn* e Pórfiro, e parcialmente semelhante, a área correspondente aos tipos *Lode*-Au (Au orogênico), epitermal e às IF do depósito de *Kuroko* (estes três últimos bem pouco prováveis). Os dados, portanto, correspondem às expectativas sobre o depósito, descritos na bibliografia como ocorrência de escarnitos (*skarns*) associados à depósito tipo pórfiro - epitermal.

Os dados de microsonda possibilitaram calcular o geotermômetro mineral granada - biotita para o leucogranito segundo método de cálculo de Bhattacharya et al. (1992), utilizando os parâmetros de mistura de Hackler e Wook (1984), obtendo valor médio de 450 °C, aproximadamente. Este resultado para a formação de G3 é cerca de 120 °C mais que o resultado da microtermometria, com valores similares aos pares granito + pegmatito obtidos por London (2005) — que os justificou devido alto teor de fluidos dissolvidos e consequente *undercooling* do magma. Caso o sistema cumprisse com todas as regras de Roedder (1981, 1984), este dado seria utilizado como termômetro independente para balizar a curva isócora das IF e

determinar pressão de formação das rochas. Apesar de, posteriormente, verificar que o sistema fluido estudado está em desequilíbrio químico — não cumprindo com a primeira regra —, as análises de microsonda possibilitaram outras discussões. Com as imagens de *BSC* verificou-se a formação de pirita associada à biotita cloritizada (Figura 32d, e, f); e zonação composicional nas granadas. Analisando brevemente os resultados composicionais da Tabela 6, nota-se que as granadas do leucogranito possuem composição rica nos extremos da solução sólida almandina - espessartita, com o enriquecimento do extremo manganífero e decréscimo do outro do centro às bordas, típico de granadas ígneas. Estudos experimentais indicam que a cristalização de granadas ricas em Mn (espessartita) ocorre em sistemas graníticos de mais baixa pressão (GREEN, 1977). Este autor argumenta que teores entre 20 - 25 % mol espessartita indicam pressão de aproximadamente 3 kbar (~12 km) ou ainda menos. Embora as estimativas de pressão baseadas no teor de Mn da granada ígnea não seja um método preciso, existem, relações semi-quantitativas indicando relação direta entre o aumento de concentração de espessartita com menores valores de pressões de cristalização.

Após expor as primeiras interpretações dos dados é possível discutir os processos envolvidos na gênese dos fluidos e da rocha hospedeira, assim como o papel que possam ter desempenhado na evolução do sistema e na formação dos escarnitos e sulfetos. O CGCS, descrito como um sistema pórfiro - epitermal (REMUS, 2000), apresenta nos mármorees do CMPF que afloram na sua borda leste este sistema de apófises. Trabalhos realizados na área (REMUS et al., 2000, 2011; Reis et al. 2017; HOERLLE et al., 2018; HOERLLE et al., em andamento) discutem a formação de escarnitos com mineralogia de alta temperatura associada à intrusão de magma altamente reativo com o mármore — que antecede G3 devido a relações de corte observadas em campo (Figura 21b). Discussões de Einaudi et al. (1981) e Meinert et al. (1997), afirmam que reações entre rocha (ou fluido) silicosa(o) e rochas carbonáticas geram, além de mineralogia escarnítica, a decarbonatação da encaixante. Este CO₂ poderia permanecer nas fraturas da rocha devido à mudança de volume causada pela alteração (HOERLE et al., em andamento) ou tenderá a migrar para câmara magmática, aumentando sua pressão interna e se somando aos fluidos magmáticos. A alteração escarnítica que precede G3, portanto, pode ter

aumentado a concentração de CO₂ de origem metassomática na câmara magmática, aumentando sua pressão de vapor, aumentando sua saturação no sistema e eventualmente sendo exsolvido, junto de diversos outros componentes.

Hoerle et al. (em andamento) argumenta que a mudança no volume da rocha produto da decarbonatação, somado ao resfriamento e evento de despressurização - como soerguimento do plúton ou relaxamento tectônico - tenham propiciado hidrofraturamento, formando com veios e brechas mineralizadas (Cu - Fe), também precipitando sulfetos nos *sills* máficos metassomatizados (G1). É este evento, de acordo com o autor, a causa do retrometamorfismo, gerando segunda alteração metassomática com serpentinização dos escarnitos magnesianos e cloritização das das apófises ígneas. Faltam argumentos, porém, que relacionem esta alta atividade de fluidos com G3, ou se há contemporaneidade e relação de causa-efeito com o hidrofraturamento/ retrometamorfismo (H/R), ou se são dois eventos distintos, sem relação entre a intrusão e H/R.

Os resultados de Remus et al. (2011), Reis et al. (2017) e Hoerle et al. (em andamento) utilizando o geotermômetro da clorita indicam temperaturas entre 270 - 310 °C para a alteração clorítica, muito semelhante aos resultados microtermométricos obtidos, com temperaturas de cristalização de 290 - 310 °C (RAMBOZ et al, 1982) ou 333 °C (SHEPHERD, 1985). Estas temperaturas de IF são referentes à formação de veio de quartzo, que possui inclusões de natureza e composição muito semelhantes às IF do pegmatito de G3. Por sua vez, este se formou junto do leucogranito, com indício de aumento de pressão hidrostática ao longo da cristalização (fenocristais com núcleo perítico e bordas com dois feldspatos), previamente ao evento de corrosão de suas bordas. Esta feição é interpretada como reabsorção (*embayed*) dos minerais, textura comumente associada à ascensão magmática (www.alexstrekeisen.it/english/vulc/embayed). A ausência destas texturas no pegmatito, somado às discussões anteriores, levam a crer que os feldspatos iniciam sua cristalização mais profundos que o resto de sua trama, que teria se formando após este suposto evento de ascensão magmática. E como suas IF são petrograficamente muito semelhantes às IF dos veios de quartzo, considera-se plausível supor possíveis relações entre a injeção da fase ígnea

estudada (G3), os eventos de descompressão, o início do hidrofraturamento com veios e brechas mineralizadas e retrometamorfismo associado.

A microtermometria das inclusões fluidas no veio de quartzo evidencia a apreensão de um sistema fluido quimicamente heterogêneo a base de CO₂ e H₂O, possivelmente associado aos fluidos de fase tardia do CGCS. A mineralogia peraluminosa (*gr*, *bt*, *mu*) do monzogranito — indício de origem por fusão crustal —, a transição de pertita (1 feldspato) para plagioclásio e k-feldspato (2 feldspatos) e o maior grau de cristalização fracionada em relação às rochas da área são indicativos de possível abundância de fluidos no magma, propício para formação de pegmatito (JAHNS e BURNHAM, 1969). Água e dióxido de carbono compõem magmas de diversas origens, sendo exsolvidos em diferentes condições e características, controlados principalmente por mudança de pressão, mas também por saturação devido a cristalização de minerais anidros (em geral, magmas profundos) — *first* e *second boiling* (ROBB, 2004), respectivamente. Com dissolução no magma um grau de magnitude menor que H₂O, o CO₂ tende a exsolver primeiro, em níveis intermediários da crosta (LOWENSTERN, 2001). Como os dados obtidos indicam baixa pressão, a origem do CO₂ possivelmente não é magmática, possivelmente tendo migrado para câmara após a já discutida decarbonatação, fracionando para vapor e aumentando sua pressão de vapor — e/ou permanecendo nas fraturas. Nesse caso há uma mistura deste fluido metassomático (CO₂) com o fluido magmático (aquoso) de salinidade até 23 %NaCl_{eq}. Esta possível mistura é um processo secundário entre os fluidos e pressupõe uma origem para cada um deles, ainda que possa ser a mesma — no caso de assimilação do CO₂ pelo magma e consequente exsolução de ambos. Em sistemas ígneos hidrotermais há indícios de que sob baixas pressões, ou na presença de CO₂, ocorra a segregação do fluido em dois, com uma solução progressivamente mais salina e densa (salmoura, *brine*); e outra de baixa salinidade e densidade, compondo o vapor (*steam*) (ROBB, 2004). Como já mencionado, no entanto, as IF analisadas se encaixam nos tipos 1 e 2 de Wilkinson, em que ambas são insaturadas em sais (NaCl_{eq}), uma tendo apreendido fluido rico em fase vapor e a outra conteúdo líquido (teoricamente, com até 26,3% NaCl_{eq}). Como CO₂ fraciona para fase vapor, a mistura entre estes sistemas (metassomático e magmático) aumentará a proporção de vapor em relação ao

líquido, aumentando o fracionamento de componentes que também concentram nesta fase, como vapor aquoso de baixa salinidade, outros gases apolares (p. ex.: CH₄ e N₂) e complexos de enxofre, capazes de mobilizar Cu e Au. Já a salmoura tende a concentrar sais (NaCl_{eq}) com a progressão da exsolução — tendência essa observada nas IF analisadas, aquosas (Aq - L) e talvez com as aquo-carbônicas que homogeneízem para líquido (Ac - L) (Figura 30). É possível que estas IF tenham composição aquosa originalmente, com parte delas misturadas com diferentes frações de G_{CO2}, talvez explicando a preponderância de fase gás nas inclusões, assim como a tendência de homogeneização para esta fase (Figura 25 e 29).

Hoerle et al. (2018) descreve as duas fases ígneas anteriores (G1 e G2) totalmente distintas composicionalmente, porém concordantes com a foliação sub-horizontal e/ou dobrada, havendo corte mútuo entre elas (HOERLE et al., em andamento). Comparando G3 com as fases que o antecederam, verifica-se semelhança com G2 devido a baixa reatividade com a encaixante (1^a alteração, de alta temperatura) e preservação da mineralogia ígnea original. Além de maior grau de cristalização fracionada, observa-se que o formato de G3 (Figura 21b) indica outra condição nas tensões em comparação às descrições dos *sills* sintectônicos G1 e G2 (HOERLE et al., 2018). Esta evidência de campo sugere variação na pressão e/ou nível crustal entre G1-G2 e G3, talvez associada à processo de alívio de pressão, como soerguimento ou relaxamento tectônico, por exemplo. Consoante com as discussões petrográficas, que sugerem início de cristalização profunda (pertita) seguido de ascensão do magma (textura de corrosão), o que pode ter causado *first boiling* e, talvez, início do evento de hidrofraturamento.

No veio de quartzo, o cálculo barométrico da cristalização à partir da microtermometria resultou em 95 - 341 bar (RAMBOZ et al., 1982) ou 400 bar (SHEPHERD, 1985). O cruzamento do par de isócoras das IF de maior temperatura, porém, ocorreu exatamente sobre o geotermometro independente, em 450 °C e 750 bar (Figura 31), sendo interpretado apenas como o intervalo de evolução do fluido. Como a interpretação é de imiscibilidade de fluidos, há incerteza nos dados barométricos devido a necessidade que a inclusão tenha aprisionado fluido de composição homogênea, com apenas uma das fases da mistura. Apesar das discussões quanto a confiabilidade nos dados de pressão obtidos por IF (devido às

simplificações composicionais), estes são reforçados qualitativamente pela composição das granadas do leucogranito, levando a crer que se estes valores não estão corretos, são ao menos uma boa aproximação. Os teores obtidos de esperessartita (Tabela 6) — na média 40 % — são tidos por Green (1977) como indício semi-quantitativo de baixa pressão de cristalização, diferente de outros dados barométricos da área. Hoerle et al. (em andamento) indica que as intrusões das fases ígneas anteriores ocorreram em pressões de 4,1 - 4,9 kbar, representando profundidade de 16 -18 km. Estes são indícios de menor nível crustal para a formação de G3, de acordo com o cálculo da pressão de confinamento das inclusões (400 - 750 bar).

Além de CO₂, a saturação de vapor no magma propicia o fracionamento de complexos sulfetados, que, segundo Lowenstern (2001) e Robb (2004), seriam capazes de transportar metais como cobre. Kokh et al. (2017) sugere que em depósitos tipo pórfiro haja pulsos ricos em CO₂ — neste caso oriundos de alterações escarníticas (*skarns*) — que ao aumentar sua concentração estabilizam os ligantes que transportam Cu-Fe-Au. Apesar de haver outras interferências, os metais precipitariam do líquido aquoso ao se misturar com o CO₂, tornando-se um agente de precipitação de minerais de minério. A Figura 22e evidencia hidrofraturamento no contato do veio de quartzo com a encaixante, ocorrendo precipitação de pirita na estrutura da brechação. Percebe-se a relevância dos fluidos ao perceber que os sulfetos se formam nas zonas de baixo *stress* e alta permeabilidade de fluidos, “às sombras” dos fragmentos e/ou preenchendo fraturas. As imagens de *BSE* mostram a precipitação de pirita associada à biotita cloritizadas, formando pequenos núcleos (5 µm) ao longo das clivagens, até cristais de 100 µm. É possível, portanto, que a fase vapor tenha fracionado complexos sulfetados, capazes de transportar Cu e Fe (ou utilizando este da clorita) e precipitar pirita durante o H/R. Na área são descritas outras ocorrências, como precipitando sulfetos nas apófises ígneas pretéritas (REMUS et al., 2000; GAZZONI, 2010; REMUS et al., 2011; HOERLLE et al., 2018), cuja gênese é discutida por alguns autores como sendo este hidrofraturamento. A origem mista dos fluidos é consoante com a interpretação de Remus et al. 2000 para origem do enxofre nos sulfetos da área, com características isotópicas de contribuição de metassedimentos e magmática.

Ao integrar todos os dados e discussões busca-se sintetizar possível hipótese de evolução de um sistema co-genético entre G3 (leucogranito + pegmatito) e veio de quartzo. Os dados de petrografia mostram que a fase tardia do CGCS, de composição monzogranítica peraluminosa, possui história de cristalização complexa. Os fenocristais de *kf* indicam início da cristalização com relativa maior profundidade crustal, com núcleo peritítico e inclusões minerais (*pl* e *kf*) às bordas. Também compondo a matriz, estes feldspatos possuem corrosão de suas bordas, feição interpretada como reabsorção devido a ascensão do magma, consoante com a mudança na condição de intrusão de G3, destoando das anteriores (G1 e G2) (Figura 21b); somando isso à composição espessartítica das granadas, há forte indício de cristalização em baixa pressão — contrastando com dados barométricos de G2 (HOERLE et al., em andamento). Na amostra de veio de quartzo, o intervalo P-T obtido pelo cruzamento dos dois pares de isócoras, um com menores valores (400 bar; 333 °C) e outro com maiores (750 bar; 450 °C). O segundo par têm o cruzamento das curvas sobre o geotermômetro independente obtido para G3, enquanto o primeiro par cruza em temperatura muito semelhante às obtidas para cloritização das apófises ígneas, mesmo evento que serpentiniza os minerais escarníticos de alta temperatura. Este retrometamorfismo é descrito na área como associado ao hidrofraturamento, representado pelo veio de quartzo analisado, que por sua vez têm inclusões com classificação paragenética e composicional semelhantes ao pegmatito de G3. Os indícios de depressurização de ambos (veio de quartzo e G3) os tornam potencialmente síncronos, talvez propiciando *first boiling* na câmara magmática e exsolvendo par de fluidos magmáticos imiscíveis e de baixa densidade/ salinidade, ainda se misturando com fase vapor rica em CO₂ de origem metassomática — mais abundante. Esta mistura rica em vapor, possivelmente com alto pH (rico em CO₂), pode ter fracionado complexos de enxofre capazes de mobilizar Cu e resultando na precipitação de sulfetos de Cu-Fe durante o hidrofraturamento. Caso haja relação entre a fase tardia e os veios de quartzo, G3 possivelmente marca o ponto de transição entre fase pegmatítica e fase hidrotermal.

É possível, porém, que G3 não tenha relação de causa e efeito com evento de H/R, com a formação posterior e dos veios de quartzo. Neste caso as discussões

para a gênese das rochas e dos fluidos se manteria, porém sem a relação temporal e entre eventos.

No entanto, feições de *clusters* de crepitação e cristalização de quartzo nas bordas internas das IF são indicativos de processos secundários (Figura 15), responsáveis por deformar as inclusões dividindo seu conteúdo desigualmente entre diversas outras menores. Por ocorrer em diversas escalas microscópicas e dividir conteúdo heterogêneo em novas IF, é possível gerar efeitos e feições similares as inclusões produto de processos de imiscibilidade (Figura 8) (RAMBOZ et al., 1982). A causa deste tipo de processo é a diferença de pressão entre o fluido e as paredes da cavidade mineral. Com maiores instabilidades nas IF de maiores volumes, a crepitação natural é descrita como comum em processos de retrometamorfismo, nestes casos não mais indicando processo primário da rocha. Por ocorrerem em *clusters*, se busca identificar inclusões isoladas durante a microtermometria. Porém, sua ocorrência em diversas escalas e orientações no cristal dificultam sua identificação. Observa-se maior ocorrência deste fenômeno nas inclusões do pegmatito em comparação com IF do veio de quartzo. Para minimizar a possibilidade de que todas IF tenham origem na crepitação é necessário maior refinamento estatístico, realizando microtermometria em maior número de amostras e inclusões. Assim, ou se certificando de que as crepitações apenas registram a continuidade da decompressão; ou evidenciando que há processos secundários que modifiquem as IF primárias por crepitação natural, com sua gênese não tendo relação com H/R.

Há também trilhas de inclusões intergranulares descritas como secundárias, que possuem temperaturas que variam entre 177 – 247,5 °C (Figura 26), como mostra o histograma (Figura 27). Pertencentes à AIF 2 (Figura 26), podem ser interpretadas ou como progressão do hidrofraturamento ou de outro evento fluido secundário não mencionado, formando trilhas de IF semelhantes (Figura 26c). Algumas das trilhas com IF de conteúdo variado (Figura 26d) podem ser produto de crepitação natural (Figura 23c).

8. CONCLUSÕES

À partir das discussões baseadas nos resultados de campo, petrografia, microtermometria de inclusões fluidas e microsonda, é possível chegar a algumas conclusões sobre G3, os veios de quartzo e seus fluidos.

1) As relações de corte e cronologia do posicionamento dos diques e *sills* evidencia que G3 (leucogranito + pegmatito) constitui fase tardia, isto é, a última fase de geração de granitóides da área. Em campo, nota-se condição de intrusão mais rúptil em comparação às fases anteriores.

2) Classificado como monzogranito com granada, biotita e muscovita, tem fenocristais de núcleo perfitico (≥ 2 kbar) e bordas de k-feldspato com inclusões minerais de plagioclásio (2 feldspatos), ambos também compondo a trama da rocha. Estes minerais primários têm feição de corrosão (*embayed*) em suas bordas, textura típica de ascensão do magma. O quartzo preenche as bordas corroídas e os interstícios da trama e encontra-se na forma de fitas (*ribbon*) que evidenciam a lineação e foliação da rocha.

3) O pegmatito é maciço e possui composição simples, com mineralogia a base de quartzo e k-feldspato. Há megacristais de k-feldspato; megacristais de k-feldspato intercrescidos com quartzo (textura gráfica, típico de pegmatitos que cristalizam no eutético composicional); e quartzo intersticial. Possui como mineralogia secundária: granada, biotita (ora cloritizada), muscovita, titanita e pirita. Não possui as feições de corrosão dos minerais como o monzogranito, evidenciando cristalização posterior à suposta ascensão magmática.

4) O conteúdo fluido das inclusões da AIF 1 do veio de quartzo foram simplificadas como pertencentes ao sistema $H_2O-CO_2-NaCl_{eq}$, formando dois conjuntos de IF primárias composicionalmente distintas. Ora são aquosas – sempre bifásicas, com salinidade variando de 6,5 - 24 % $NaCl_{eq}$ –, ora ricas em CO_2 bi- e trifásicas variando as proporções entre Liq_{aq} , Liq_{CO_2} e G_{CO_2} , com salinidade entre 0,5 - 10,8 % $NaCl_{eq}$. Apesar destas variações, têm o mesmo intervalo de temperaturas para homogeneização total das fases, que ocorrem, porém, ora para líquido e ora para gás, indicando a heterogeneidade composicional entre fluidos apreendidos durante a cristalização da rocha.

5) No caso de imiscibilidade composicional entre fluidos, o intervalo de temperaturas para cristalização do quartzo é 295 - 310 °C. Estas são as menores temperaturas obtidas pela homogeneização de inclusões representativas aos extremos composicionais da mistura — indicativo da temperatura de cristalização, de acordo com Ramboz et al. (1982). O cruzamento das respectivas isócoras num gráfico P-T se dá em 333 °C e 400 bar, indicando a condição de temperatura de cristalização do veio de quartzo, segundo Shepherd (1985).

6) Apesar das ressalvas quanto a aplicação do método e as condições de alteração da rocha, foram determinados 450 °C para a formação do par granada-biotita no leucogranito G3. A diferença de cerca de 120 °C com a microtermometria do veio de quartzo pode ser entendida como consequência — se não das limitações do método/ sua aplicação — do efeito de *undercooling*, consequência da abundância de fluidos no veio de quartzo. Coincidentemente as isócoras das IF de maior temperatura se cruzam nesta temperatura (450 °C), e em 750 bar.

7) As baixas pressões obtidas pela microtermometria contrastam fortemente com dados de geobarômetro da área de outros trabalhos (~ 4,5 kb), determinadas em fases intrusivas anteriores (G1/G2). Outro parâmetro que diverge é a presença de texturas com núcleos pertíticos dos fenocristais de k-feldspato na fase G3, indicando pressões acima de 2 kb no início da cristalização (anterior ao evento que gera textura tipo *embayed*). A presença de granada de composição rica em espessartita no leucogranito G3, embora estável em pressões relativamente baixas (até 3 kb), não é um parâmetro de comparação preciso. A feição petrográfica de corrosão/ absorção da borda dos feldspatos, porém, é indicativo de ascensão do magma. Nesse sentido, portanto, é possível que a gênese de G3 esteja associada à evento de despressurização. Podendo haver relação temporal entre este evento e o hidrofraturamento/ retrometamorfismo, marcando a transição para esta etapa do sistema.

8) A despressutização é descrita na bibliografia como também sendo a causa de hidrofraturamento e retrometamorfismo na área, ocorrendo serpentização dos escarnitos magnesianos e cloritização das apófises ígneas. Diversos autores aplicaram o geotermômetro nestas cloritas, com resultados praticamente idênticos agora obtidos nas inclusões fluidas analisadas (veio de quartzo) — sob a ótica de imiscibilidade de fluidos. Portanto o pulso G3, caso ligado à despressurização/

hidrofraturamento, se torna (ao menos) um agente causador da segunda alteração escarnítica (baixa temperatura) com brechação e mineralização (Cu-Fe).

9) A abundância de inclusões com CO₂ e a baixa salinidade das IF aquosas pode indicar inclusões que: ou apreenderam fluido com composições de fracionados essencialmente de fase vapor — CO₂, complexos de enxofre, G_{H2O} (pouco salino) e talvez outros gases; ou registra a apreensão de vapor e salmoura aquosa insaturada em NaCl_{eq}. Diversos trabalhos na área discutem processos de decarbonatação como produto da 1ª alteração escarnítica, de alta temperatura, possivelmente disponibilizando CO₂ para o sistema. Acredita-se que este gás possa ter migrado para câmara magmática, se misturando com fluido magmático, sendo assimilado ou como fase independente. O processo de decarbonatação também ocorre na segunda fase (alteração tardia) por ocasião da serpentinização e formação de veios de calcita-clorita.

10) As evidências de campo e petrográficas de G3 são indícios de gênese com queda de pressão envolvida. Os veios de quartzo têm suas IF com correlação semelhante ao *trend* de exsolução, possivelmente do tipo *first boiling* com os dados microtermométricos e petrográfico/ composicionais das IF coerentes com a hipótese de evento de despressurização/ hidrofraturamento. Neste caso envolveria, talvez, a segregação de duas fases fluidas imiscíveis oriundas no magma. As IF analisadas, insaturadas em NaCl_{eq}, se assemelham às IF dos tipos 1 e 2 de Wilkinson (2001), descritas em depósitos do tipo pórfiro. Alternativamente, o espaço amostral de inclusões não abrangeu as IF da salmoura, sendo analisado apenas fluido da fase vapor, explicando a baixa salinidade e abundância de CO₂.

11) Apesar das discussões quanto aos efeitos de sua concentração nos minerais, a maior disponibilidade de CO₂ teria aumentado a proporção de vapor em relação a fase líquida após a exsolução magmática. Poderia, então, ocorrer o fracionamento de complexos sulfetados, capazes de transportar metais (como Cu), possivelmente associados à precipitação de pirita durante o processo de cloritização da biotita, observado em imagens de BSE nas amostras de G3, assim como outras ocorrências descritas em estudos na área.

12) Dada dificuldade em comprovar a imiscibilidade de fluidos, tenta-se imaginar outras alternativas para o sistema. A variação composicional observada pode apenas ser reinterpretada como produto de crepitação natural, modificando as

inclusões primárias e as dividindo em *clusters*. Feições como esta foram observadas, porém dificilmente representam todas IF analisadas, muitas vezes isoladas. A crepitação natural possivelmente é produto das oscilações de pressão associadas ao retrometamorfismo da região — aparentemente afetando mais as IF do pegmatito que do veio de quartzo, com maior número de feições de crepitação natural.

REFERÊNCIAS

ANDERKO, A; PITZER, K. S. Equation-of-state representation of phase equilibria and volumetric properties of the system NaCl-H₂O above 573 K. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, n. 8, p. 1657–1680, 1993.

ANDERKO, A.; PITZER, K.S. Phase equilibria and volumetric properties of the systems KCl-H₂O and NaCl-KCl-H₂O above 573 K: Equation of state representation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, n. 20, p. 4885–4897, 1993.

ARCHER, D.G. Thermodynamic properties of the NaBr+ H₂O system. **Journal of physical and chemical reference data**, v. 20, n. 3, p. 509–555, 1991.

BAKKER, R. J. Improvements in clathrate modelling II: the H₂O-CO₂-CH₄-N₂-C₂H₆ fluid system. **Geological Society, London, Special Publications Geological Society, London, Special Publications**, v. 137, n. 1, p. 75–105, 1998.

BAKKER, R. J. Package FLUIDS. Part 3: correlations between equations of state, thermodynamics and fluid inclusions. **Geofluids**, v. 9, n. 1, p. 63–74, 2009.

BAKKER, R.J.; DUBESSY, J.; CATHELINÉAU, M. Improvements in clathrate modelling: I. The H₂O-CO₂ system with various salts. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 10, p. 1657–1681, 1996.

BAKKER, R.J. Clathrates: Computer programs to calculate fluid inclusion V-X properties using clathrate melting temperatures. **Computers & Geosciences**, v. 23, n. 1, p. 1–18, 1997.

BAKKER, R.J. Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. **Chemical Geology**, v. 194, n. 1–3, p. 3–23, 2003.

BAKKER, R.J.; THIÉRY, R. Application of clathrates to fluid inclusions studies. **IMA '94 Short Course on Fluid Inclusions in Minerals**, p. 191–208, 1994.

BHATTACHARYA, A *et al.* Non-ideal mixing in the phlogopite-annite binary: constraints from experimental data on Mg– Fe partitioning and a reformulation of the biotite-garnet geothermometer, **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 111, n. 1, p. 87–93, 1992.

BITENCOURT, M.F. Geologia, petrologia e estrutura dos metamorfitos da região de Caçapava do Sul, RS. **Unpublished M. Sc. Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil**, 1983.

BITENCOURT, M.F. Metamorfitos da região de Caçapava do Sul, RS: geologia e relações com o corpo granítico. **Simpósio Sul-brasileiro de Geologia**, v. 1, p. 37–48, 1983.

BODNAR, R.J. Introduction To Fluid Inclusions. *In*: SAMSON, I.; ANDERSON, A.; MARSHALL, D.D. (Eds.). **Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation**. [s.l.]: Mineralogical Association of Canada, 2003, p. 1–8. (Mineral short course, 32).

BODNAR, R.J.; VITYK, M.; VIVO, B.D.; *et al.* Philosophy of fluid inclusion analysis. **Fluid Inclusions in Minerals: Methods and Applications**. De Vivo, B. and Frezzotti, M.(Eds.). **Short Course of the Working Group (IMA)" Inclusions in Minerals"**. Pontignano-Siena, p. 1–7, 1994.

ČERNÝ, P. Fertile granites of Precambrian rare-element pegmatite fields: is geochemistry controlled by tectonic setting or source lithologies?, **Precambrian Research**, v. 51, n. 1–4, p. 429–468, 1991.

CHUNMING, W; YUSHENG, P. Reviews in garnet-biotite geothermometer: Its versions, inherent problems of accuracy and precision, and perspective for further research, **Chinese Journal of Geochemistry**, v. 18, n. 1, p. 54, 1999.

DIAMOND, L.W. Introduction to gas-bearing aqueous fluid inclusions. **Mineralogical Association of Canada Short Course Volumes**, v. 32, 2002.

DIAMOND, L.W. Review of the systematics of CO₂–H₂O fluid inclusions. **Lithos**, v. 55, n. 1, p. 69–99, 2001.

DUAN, Z.; MØLLER, N.; WEARE, J.H. An equation of state for the CH₄-CO₂-H₂O system: I. Pure systems from 0 to 1000 C and 0 to 8000 bar. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 56, n. 7, p. 2605–2617, 1992.

DUAN, Z.; MØLLER, N.; WEARE, J.H. An equation of state for the CH₄-CO₂-H₂O system: II. Mixtures from 50 to 1000 C and 0 to 1000 bar. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 56, n. 7, p. 2619–2631, 1992.

DUAN, Z.; MØLLER, N.; WEARE, J.H. Equation of state for the NaCl-H₂O-CO₂ system: Prediction of phase equilibria and volumetric properties. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 14, p. 2869–2882, 1995.

EINAUDI, MT; MEINERT, L.D. Skarn deposits. 1981.

FERRY, J.M.; SPEAR, F.S. Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg between biotite and garnet. **Contributions to mineralogy and petrology**, v. 66, n. 2, p. 113–117, 1978.

GAZZONI, C.P. Padrão mineralógico de ocorrência dos depósitos de minério de cobre hospedados em escarnitos e mármores da região de Caçapava do Sul-RS, 2010.

GOLDSTEIN, H.R.; REYNOLDS, T.J. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. **SEPM short course**, v. 31, p. 199, 1994.

GOLDSTEIN, R. Petrographic analysis of fluid inclusions. *In: Petrographic Analysis of Fluid Inclusions*. [s.l.: s.n.], 2003, p. 9–53.

GOULART, R; VINÍCIUS, M; REMUS, M.V.D.; *et al.* Composição isotópica de Sr, C e O e geoquímica de ETR das rochas carbonáticas do Bloco São Gabriel, Rio Grande do Sul. **Pesquisas em Geociências**, v. 40, p. 75–97, 2013.

GREEN, T.H., Garnet in silicic liquids and its possible use as a PT indicator, **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 65, n. 1, p. 59–67, 1977.

HEDENQUIST, J; LOWENSTERN, Jacob. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. **Nature**, v. 370, p. 519–527, 1994.

HOERLE, G.S.; REMUS, M.V.D., METASSOMATISMO SINTECTÔNICO NA PORÇÃO LESTE DO TERRENO SÃO GABRIEL, *in: Anais do 49o Congresso Brasileiro de Geologia*, Rio de Janeiro, BR: [s.n.], 2018.

HOERLE, G.S.; REMUS, M.V.D.; DANI, N. CU-FE-MO MINERALIZATION IN THE SÃO GABRIEL TERRANE. p. 29, 2020.

HURAI, V.; HURAIÓVÁ, M.; SLOBODNÍK, M.; *et al.* **Geofluids: developments in microthermometry, spectroscopy, thermodynamics, and stable isotopes**. [s.l.]: Elsevier, 2015.

JAHNS, R.H.; BURNHAM, C.W. Experimental studies of pegmatite genesis; I, A model for the derivation and crystallization of granitic pegmatites, **Economic Geology**, v. 64, n. 8, p. 843–864, 1969.

KERKHOF, A.M.Van den; HEIN, U.F. Fluid inclusion petrography. **Lithos**, v. 55, n. 1, p. 27–47, 2001.

KERKHOF, A.M.Van den; THIÉRY, R. Carbonic inclusions. **Lithos**, v. 55, n. 1, p. 49–68, 2001.

KOKH, M; AKINFIEV, N.; POKROVSKI, G.; *et al.* The role of carbon dioxide in the transport and fractionation of metals by geological fluids. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 197, p. 433–466, 2017.

Laboratório de Microsonda Eletrônica do CPGQ - IGEO - UFRGS, disponível em: <<https://www.ufrgs.br/microsonda/servicos/capacidades-analiticas/>>, acesso em: 22 jun. 2020.

LEINZ, V; BARBOSA, A.F.; TEIXEIRA, E.A. Mapa Geológico Caçapava-Lavras. Boletim da Diretoria da Produção Mineral. **Mapa Geológico Caçapava-Lavras**, 90. ed. p. 1–39, 1941.

LONDON, D. Magmatic-hydrothermal transition in the Tanco rare-element pegmatite: Evidence from fluid inclusions and phase-equilibrium experiments, **American Mineralogist**, v. 71, n. 3–4, p. 376–395, 1986.

LONDON, D. Granitic pegmatites, **Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh**, v. 87, n. 1–2, p. 305–319, 1996.

LONDON, D. Granitic pegmatites: an assessment of current concepts and directions for the future. **Lithos**, v. 80, n. 1–4, p. 281–303, 2005.

LOWENSTERN, J.B., Carbon dioxide in magmas and implications for hydrothermal systems, **Mineralium Deposita**, v. 36, n. 6, p. 490–502, 2001.

MANER, J.; LONDON, D.; ICENHOWER, J. Enrichment of manganese to spessartine saturation in granite-pegmatite systems, **American Mineralogist**, v. 104, p. 1625–1637, 2019.

MAYACHAR, G.K.; GHOSH, S. Fluid Inclusion Characteristics of Tungsten Mineralization in the Agargaon Area of Sakoli Fold Belt, Central India. **Journal of Earth Science**, v. 31, n. 3, p. 559–570, 2020.

MEINERT, L.D. Application of skarn deposit zonation models to mineral exploration. **Exploration and Mining Geology**, v. 6, p. 185–208, 1997.

MÜLLER, A. *et al*, Petrogenetic implications of magmatic garnet in granitic pegmatites from southern Norway, **The Canadian Mineralogist**, v. 50, n. 4, p. 1095–1115, 2012.

PORCHER, C.A.; LOPES, R.C. Cachoeira do Sul: folha SH.22-Y-A. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil-PLGB. . (1:250.000).

PICHAVANT, M.; RAMBOZ, C.; WEISBROD, A. Fluid immiscibility in natural processes: use and misuse of fluid inclusion data: I. Phase equilibria analysis—a theoretical and geometrical approach. **Chemical Geology**, v. 37, n. 1–2, p. 1–27, 1982.

Pirajno, F. **Hydrothermal Processes and Mineral Systems**. Springer. 2009

RAMBOZ, C.; PICHAVANT, M.; WEISBROD, A. Fluid immiscibility in natural processes: Use and misuse of fluid inclusion data: II. Interpretation of fluid inclusion data in terms of immiscibility. **Chemical Geology**, v. 37, n. 1, p. 29–48, 1982.

RANDIVE, K R; HARI, K R; DORA, M L; *et al*. Study of Fluid Inclusions: Methods, Techniques and Applications. p. 11, 2015.

REIS, R.; REMUS, M.V.D.; DANI, N.; *et al*. Alteração clorítica no flanco leste do Granito Caçapava, Rio Grande do Sul: evolução do metassomatismo e sulfetos de Cu-Fe associados. **Geologia USP. Série Científica**, v. 17, p. 61, 2018.

REMUS, M. V. D.; HARTMANN, L. A.; MCNAUGHTON, N. J.; *et al*. The link between hydrothermal epigenetic copper mineralization and the Caçapava Granite of the Brasiliano Cycle in southern Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 13, n. 3, p. 191–216, 2000.

REMUS, M.V.D.; DANI, N.; GAZZONI, C.; *et al*. Minério de Cu (Au) de alto teor em zonas de alteração clorítica em escarnitos magnesianos de Caçapava do Sul, RS. *In*: [s.l.: s.n.], 2011.

RENÉ, M; STELLING, J. Garnet-bearing granite from the Třebíč pluton, Bohemian massif (Czech Republic), **Mineralogy and Petrology**, v. 91, n. 1–2, p. 55–69, 2007.

RIBEIRO, M.; BOCCHI, P.R.; FIGUEIREDO FILHO, P.M.; *et al.* Geologia da quadrícula de Caçapava do Sul, RS, Brasil. **Boletim da divisão de Geologia e Mineralogia, DNPM**, v. 127, 1966.

ROEDDER, E. **Fluid Inclusions: An Introduction to Studies of All Types of Fluid Inclusions, Gas, Liquid, Or Melt, Trapped in Materials from Earth and Space, and Their Application to the Understanding of Geologic Processes**. [s.l.]: Mineralogical Society of America, 1984. (Reviews in Mineralogy).

ROEDDER, E. Origin of fluid inclusions and changes that occur after trapping. *In: Fluid Inclusions: Applications to Petrology*. [s.l.]: Mineral association of Canada Calgary, 1981, v. 6, p. 101–137.

SHEPHERD, T.J; RANKIN, A.H; ALDERTON, D.H.M. **A Practical Guide to Fluid Inclusion Studies**. Glasgow: Blackie, 1985.

SIRBESCU, M-L.C.; NABELEK, P.I. Crystallization conditions and evolution of magmatic fluids in the Harney Peak Granite and associated pegmatites, Black Hills, South Dakota—Evidence from fluid inclusions, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 13, p. 2443–2465, 2003.

STREKEISEN, A. Alex Strekeisen. Disponível em:
<<https://www.alexstrekeisen.it/english/index.php>>. Acesso em: 21 ago. 2020.

THOMAS, A.V.; SPOONER, E.T.C. Fluid inclusions in the system H₂O-CH₄-NaCl-CO₂ from metasomatic tourmaline within the border unit of the Tanco zoned granitic pegmatite, SE Manitoba, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 52, n. 5, p. 1065–1075, 1988.

TOURET, J. L. R. Fluids in metamorphic rocks. **Lithos**, v. 55, n. 1, p. 1–25, 2001.

TUTTLE, O.F.; BOWEN, N.L. **Origin of granite in the light of experimental studies in the system: NaAlSi₃O₈**. [s.l.]: Geological Society of America, 1958.

WILKINSON, J. J. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. **Lithos**, v. 55, n. 1, p. 229–272, 2001.

ZHANG, Y. *et al.*, Petrogenesis of Jurassic tungsten-bearing granites in the Nanling Range, South China: Evidence from whole-rock geochemistry and zircon U–Pb and Hf–O isotopes, **Lithos**, v. 278, 2017.

APÊNDICE

Fotos da lâmina do monzogranito (G3) (mesma amostra das Figuras 22 a, b, c), expostas aqui para melhor expor a textura de corrosão (*embayed*), bem desenvolvida nos feldspatos. Os círculos vermelho indicam alguns dos cristais das imagens que apresentam tal feição, mas é possível observar em outros cristais não destacados. As imagens foram obtidas com lupa estereomicroscópica, com polarizadores cruzados.

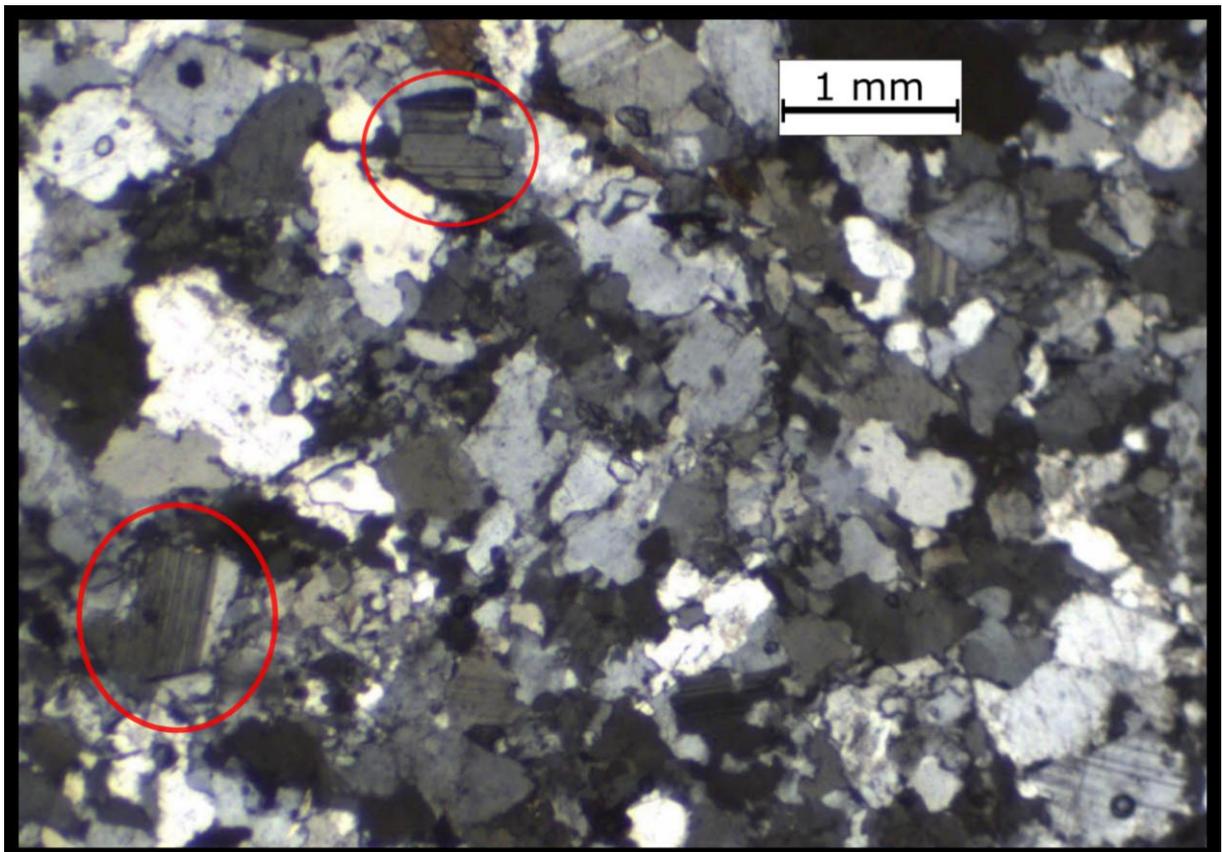


IMAGEM - 1

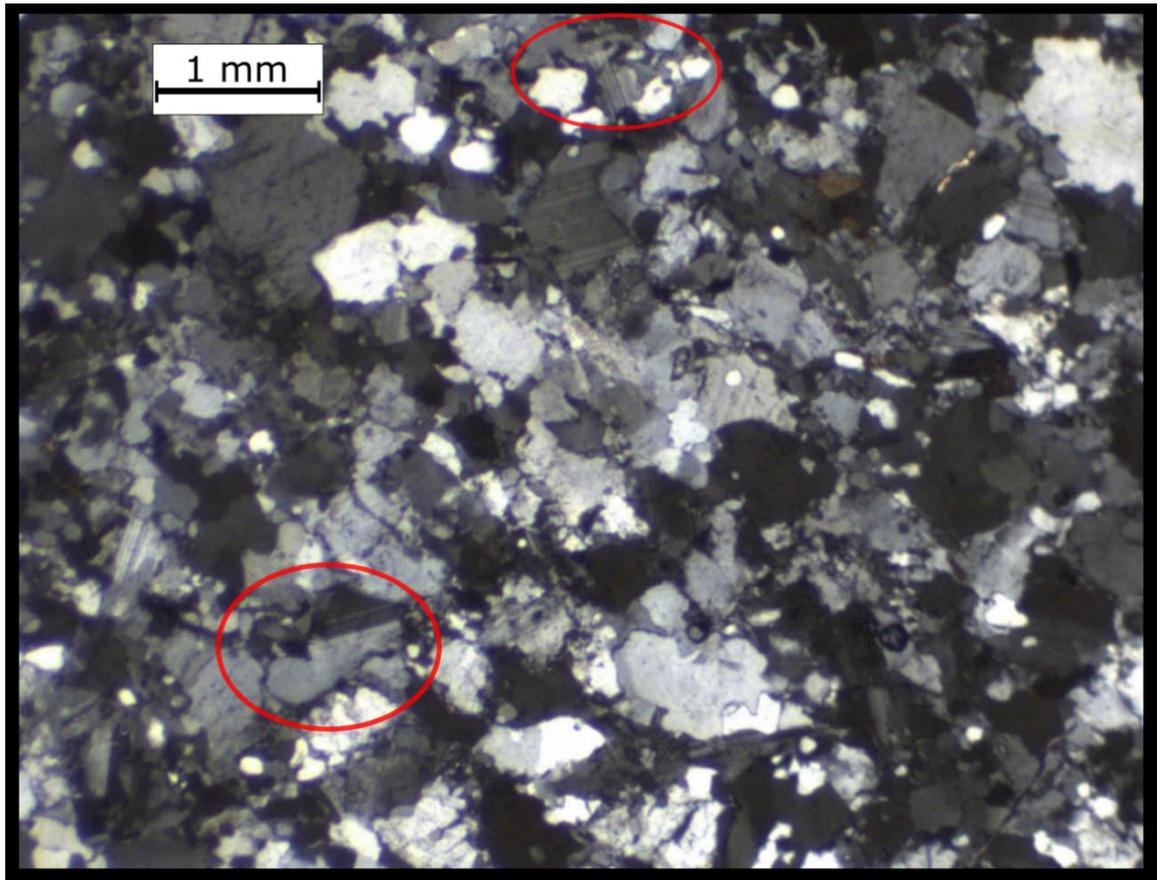


IMAGEM - 2

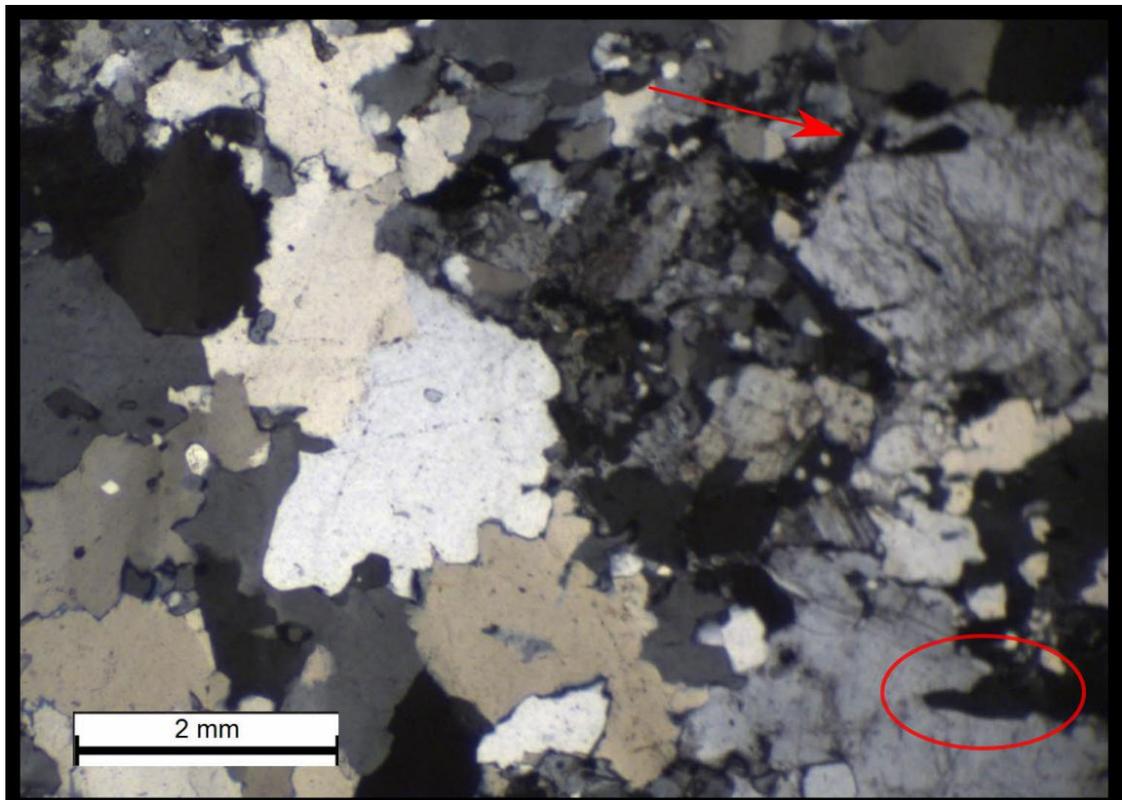


IMAGEM 3 - Seta vermelha indicando fenocristal de pertita euédrico - subédrico com corrosão de sua borda.

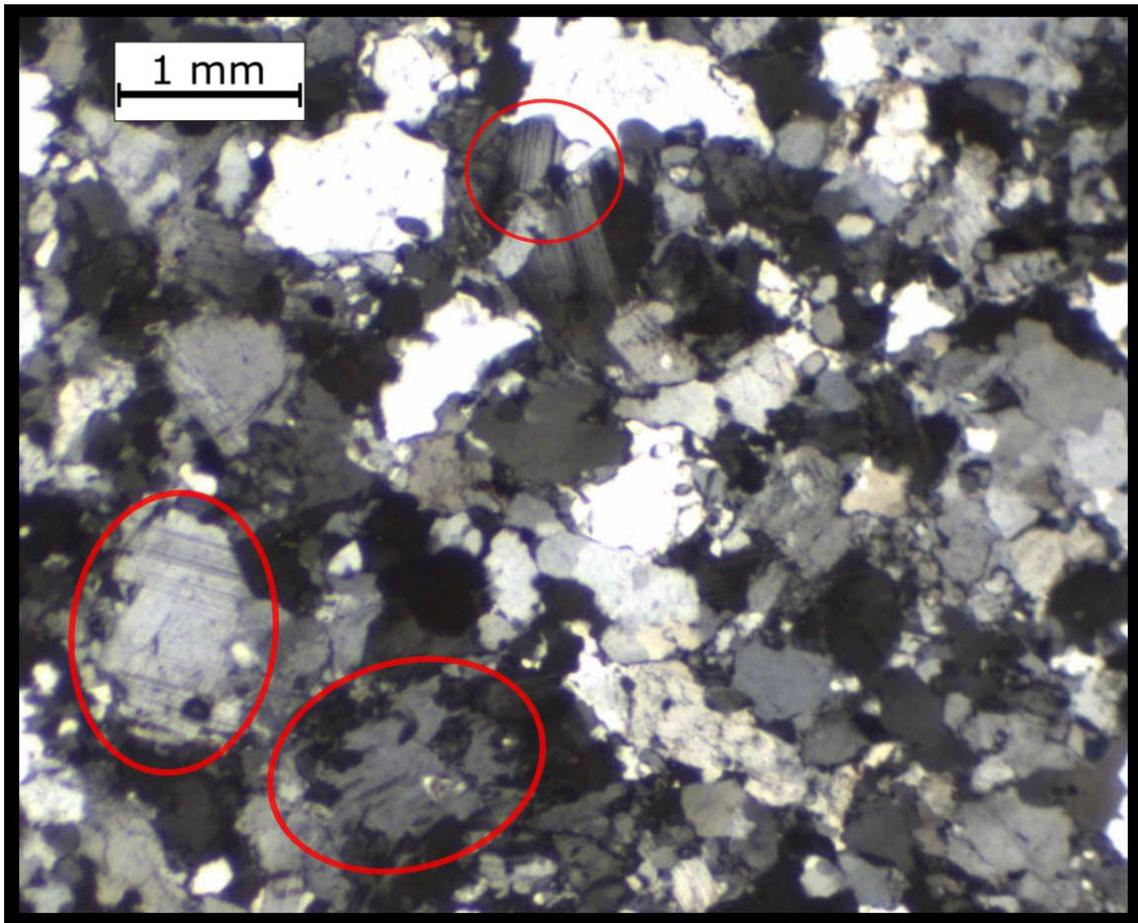


IMAGEM APÊNDICE - 4

ANEXO

Dados composicionais (em óxidos) das granadas e biotitas do leucogranito G3, obtidos em análises de microsonda eletrônica.

Granada:

Análise	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	Cr ₂ O ₃	Total
1	36,13	0,64	20,86	2,12	0,02	17,54	22,3	0,1	99,71
2	36,12	0,77	20,62	0,49	0,1	16,83	24,45	0,04	99,42
6	36,37	0,8	20,57	0,59	0,08	16,88	24,74	0	100,03

8	36,43	0,87	20,37	0,6	0,09	16,95	24,08	0	99,4
18	36,67	0,71	20,62	1,91	0,03	17,5	23,31	0,11	100,85
19	37,07	0,68	20,56	1,65	0,04	17,83	23,26	0,02	101,12
20	37	0,71	20,64	1,64	0,04	17,66	23,52	0	101,21
33	35,99	0,54	20,87	1,82	0,07	19,18	21,65	0	100,12
34	36,65	0,72	20,29	1,97	0,08	17,73	23,26	0,03	100,73
35	36,78	0,62	20,65	2,11	0,06	17,91	22,74	0	100,87
45	36,57	0,74	21,09	1,48	0,01	17,46	23,47	0,03	100,86
46	36,46	0,78	20,79	0,89	0,06	17,35	24,25	0	100,59
47	36,12	0,8	20,66	0,75	0,12	17,29	24,16	0	99,91
57	36,41	0,83	20,66	0,61	0,11	17,46	24,16	0,03	100,26
58	36,37	0,79	20,74	0,56	0,12	17,22	24,62	0	100,43
59	36,66	0,72	20,84	1,6	0,03	17,27	23,8	0	100,91
67	36,56	0,7	20,85	1,71	0,02	17,29	23,56	0	100,7
68	36,15	0,86	20,54	0,56	0,09	17,02	24,85	0,04	100,11
69	35,99	0,81	20,28	0,57	0,1	16,6	25	0,09	99,43
70	36,64	0,68	20,79	1,87	0,02	17,29	23,13	0,11	100,53
71	36,88	0,72	20,57	2	0,01	17,58	22,75	0,02	100,53
72	36,6	0,79	20,75	1,18	0,07	17,32	23,75	0,02	100,47
76	36,26	0,78	20,72	0,55	0,07	17,63	24,07	0,11	100,19
77	35,66	0,78	21,03	0,73	0,07	16,88	24,13	0,05	99,33
78	35,77	0,78	20,37	0,67	0,15	16,74	24,5	0	98,99
81	36,15	0,71	20,62	1,94	0,02	17,09	23,59	0	100,11

89	36,88	0,7	20,69	0,96	0,07	17,64	23,46	0	100,38
90	36,08	0,73	21,11	0,6	0,09	17,53	23,99	0	100,13
91	36,64	0,7	20,71	0,86	0,06	17,26	24,03	0,01	100,26
92	36,39	0,78	20,72	1,06	0,03	17,39	23,96	0	100,33
112	36,1	0,62	20,5	1,67	0,01	17,97	22,71	0,08	99,66
113	35,61	0,81	20,64	1,14	0,13	16,17	23,96	0	98,46
114	36,27	0,85	20,5	0,49	0,08	16,45	25,11	0,05	99,81
115	36,31	0,73	21,01	0,92	0,08	16,71	24,27	0,07	100,1

Biotita:

Análise	SiO2	MgO	Al2O3	CaO	TiO2	MnO	FeO	Na2O	K2O	F	Total
11	30,88	7,53	15,89	0	3,41	0,54	27,1	0,07	5,4	0,38	91,2
12	32,97	6,43	15,97	0	3,48	0,66	26,3	0,05	7,11	0,3	93,28
13	32,47	12,11	15,58	0,07	2,45	0,46	25,19	0,04	4,35	0,5	93,23
21	30,04	12,63	16,6	0,27	2,64	0,43	25,31	0,07	1,98	0,11	90,09
23	30,98	8,02	16,77	0,13	2,87	0,5	26,22	0,09	4,18	0,29	90,06
24	32,24	6,67	16,69	0,01	3,42	0,73	27,54	0,04	6,43	0,42	94,19
25	32,09	7,83	16,31	0,06	2,83	0,61	26,92	0,09	4,74	0,1	91,58
26	30,69	8,32	16,74	0,07	2,88	0,67	27,96	0,09	4,8	0,1	92,33
39	67	0,12	21,32	1,49	0,04	0	0,25	10,62	0,2	0	101,03
51	33	5,56	16,49	0	3,3	0,93	27,1	0,05	8,11	0,35	94,89
52	55,57	2,95	20,23	0,03	0,03	0,08	7,42	0,19	9,63	0,07	96,2
73	31,67	6,33	16,27	0	3,5	0,69	27,46	0,03	6,68	0,45	93,08

75	31,72	7,7	16,2	0	3,23	0,68	27,5	0,08	6,02	0,16	93,29
82	30,87	9,27	16,62	0,16	4,03	0,63	25,06	0,02	4,07	0,34	91,06
84	30,86	7,35	16,32	0,07	2,93	0,66	27,62	0,06	5,29	0,29	91,44
86	33,29	5,39	15,95	0,01	3,18	0,74	27,32	0,07	7,36	0,33	93,65
88	29,83	11,18	16,87	0,05	2,54	0,63	26,19	0,05	2,51	0,22	90,06
94	36,67	2,23	14,29	0,15	40,55	0,12	5,4	0,15	3,6	0,02	103,18
95	45,87	10	12,42	0,07	0,45	0,63	20,52	0,14	0,16	0,05	90,3
96	32,88	7,93	15,89	0,07	3,02	0,62	25,45	0,05	5,74	0,05	91,68
99	32,43	5,85	16,46	0	3,32	0,61	27,23	0,03	7,12	0,29	93,33
100	30,64	9,54	17,09	0,08	2,14	0,52	27,61	0,01	3,37	0,27	91,27
117	31,58	10,87	16,42	0,14	1,89	0,7	26,95	0,06	3,97	0,12	92,71
118	62,96	0,12	18,57	0	0,03	0,02	0,89	0,37	15,18	0,06	98,19
120	32,3	5,5	15,44	0,08	4,57	0,85	26,07	0,03	8,06	0,39	93,3
121	62,21	0,35	20,16	1,19	0,25	0,13	3,28	8,21	0,92	0,1	96,79
137	32,94	4,37	15,95	0	3,86	0,96	27,06	0,01	8,84	0,31	94,3
138	63,65	0,5	18,85	0,03	0,57	0,3	6,56	7,38	1,46	0	99,32
140	33,96	4,2	15,7	0	4,38	0,92	26,67	0,07	9,15	0,17	95,22
141	57,07	1,53	19,12	0,62	0,32	0,36	10,13	4,96	0,66	0,04	94,8
142	40,47	6,94	14,18	0,03	2,83	0,74	24,2	0,08	4,51	0,33	94,33
143	32,49	7,09	15,49	0	4	0,73	25,92	0,03	6,58	0,35	92,69
144	31,41	5,73	15,63	0,02	3,72	0,82	26,31	0,04	7,01	0,45	91,15
161	32,26	7,2	18,12	1,53	2,06	0,74	28,63	0,07	0,51	0	91,12
162	32,97	5,35	16,18	0	3,52	0,97	26,71	0,05	7,94	0	93,68

163	33,56	5,02	16,05	0	3,68	0,9	26,73	0,01	8,97	0,22	95,13
164	33,09	6,9	15,29	0,21	3,2	0,91	27,57	0,06	7,06	0,2	94,5