

Estudo de inclusões fluidas num pegmatito litinífero da região de Covas do Barroso

Marcela Filipa Carneiro Rodrigues

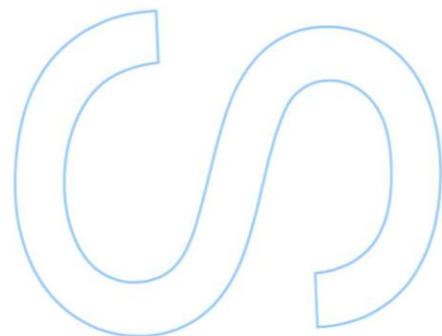
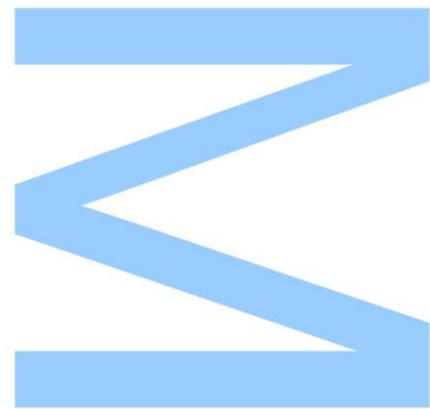
Mestrado em Geomateriais e Recursos Geológicos
Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território
2017

Orientador

Doutora Maria Alexandra de Mascarenhas Guedes,
Professora Auxiliar, Faculdade de Ciências da Universidade
do Porto

Coorientador

Doutor Alexandre Martins Campos de Lima,
Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências da Universidade
do Porto

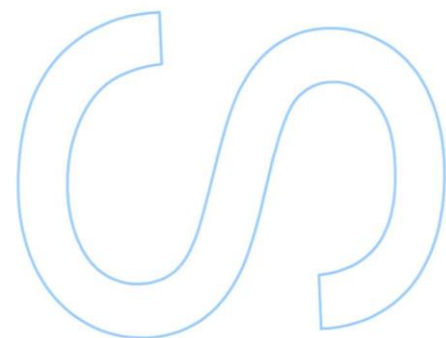
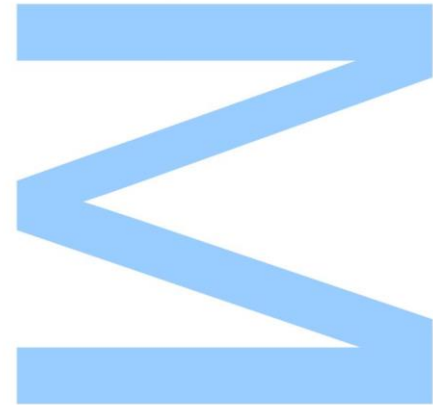




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____ / ____ / ____



Agradecimentos

Antes de mais, gostaria de agradecer ao Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território e ao ICT, pela ajuda administrativa e monetária que possibilitou esta dissertação e a apresentação dos posters nas Jornadas do ICT e na conferência Goldschmidt 2017.

À Dra. Alexandra Guedes, minha orientadora, pela constante disponibilidade, pelos ensinamentos neste campo maravilhoso da geologia, pela amizade, otimismo, simpatia e também pela grande paciência que teve comigo. Também gostaria de agradecer pela disponibilidade de apresentação do poster na conferência Goldschmidt 2017.

Ao Dr. Alexandre Lima, pelo entusiasmo ao longo do ano em relação ao meu trabalho, pelos ensinamentos e pela mente aberta e amabilidade mostrada perante as minhas dúvidas e hipóteses, por muito improváveis que pudessem ser.

Ao Dr. Fernando Noronha, por dar o seu contributo nos posters e verificar a validade das hipóteses colocadas ao longo do ano.

Ao Sr. Tito Azevedo e Márcio Silva pela possibilidade de assistir ao processo de preparação da lâmina de inclusões fluídas e inclusive permitirem-me participar.

Aos meus pais, Helena e António, que com o seu esforço me proporcionaram todos estes anos de estudo.

Ao meu namorado José, pelo apoio incondicional ao longo do ano e por acreditar sempre em mim, mesmo quando eu não acreditei.

À minha irmã Carolina, aos meus amigos Armando, Mara, Fábio e amigos do ELC Botânico pelas alturas de descontração neste ano difícil.

A todos amigos, familiares e conhecidos que embora não tenham sido mencionados, contribuíram de alguma forma na conclusão desta dissertação.

Resumo

Na área de Covas do Barroso afloram diversos aplitopegmatitos com mineralizações litíferas expressas sob a forma de espodumena e/ou petalite, encaixados em sequências metassedimentares de idades compreendidas entre o Ordovícico Superior e o Devónico Inferior, com um metamorfismo correspondente à zona da andaluzite (500-550 °C, 250-350 MPa). Na região afloram granitos sintectónicos de duas micas (Granitos dos complexos de Cabeceiras de Basto e das serras do Barroso) e granitos pós-tectónicos biotíticos (Maciços de Vila Pouca de Aguiar e Gerês).

De forma a caracterizar a composição dos fluídos associados às mineralizações litíferas foram realizados estudos de inclusões fluídas nos quartzos associados à espodumena (SQI) de um dos pegmatitos da Mina do Barroso.

Os estudos petrográficos, microtermométricos e de micro-espectrometria Raman levados a cabo nessa associação revelaram a existência de diferentes fluidos aprisionados em inclusões fluidas: fluidos aquo-carbónicos $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2-\text{NaCl}$, com elevados conteúdos em água (entre 70,70 e 97,18 mole%) e uma fase volátil, dominada pelo CO_2 (entre 2,78 e 23,20 mole%), com baixas quantidades de CH_4 e N_2 (entre 0 e 2,28 mole%). Apresentam salinidade baixa a moderada (entre 1,12 e 5,94 mole% de NaCl) e densidade entre 0,25 e 0,90 g/cm³; fluidos carbónicos $\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2$, dominados pelo CO_2 (entre 93,20 e 95,00 mole%), com baixas quantidades de CH_4 e N_2 (entre 3,30 e 7,40 mole%) e densidade entre 0,74 e 0,79 g/cm³; fluidos aquosos $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, com vestígios de CH_4 e N_2 na fase volátil, salinidade moderada (entre 3,21 e 4,47 mole% de NaCl) e densidade entre 0,77 e 0,85 g/cm³. A análise de micro-espectroscopia Raman nas fases sólidas das inclusões fluidas revelou a existência de quartzo e zabuyelite inclusos na espodumena e de nahcolite em quartzo.

A combinação dos dados das inclusões fluidas com o diagrama de estabilidade dos aluminossilicatos de lítio e o pico térmico da área em estudo, permitiu definir condições P-T de aprisionamento de 320-550 °C, com pressões variáveis abaixo dos 350 MPa para os fluidos aquo-carbónicos; 330-550 °C e 140-240 MPa para os fluidos carbónicos. Para os fluidos aquosos foram encontradas temperaturas entre os 290-550 °C e pressões abaixo os 330 MPa. Estima-se que a conversão da petalite em SQI tenha ocorrido no intervalo 460-550 °C e 260-320 MPa na presença de fluidos aquo-carbónicos de densidade aproximadamente 0,80 g/cm³. Posteriormente terão sido

sucessivamente aprisionados fluidos menos densos, provavelmente em resposta a uma variação de pressão.

O papel dos fluidos carbónicos e aquosos ainda não é claro, bem como a possibilidade de derivarem de fenómenos de imiscibilidade, como tem sido apontado por diversos autores em pegmatitos com espodumena e/ou petalite.

Palavras-chave: inclusões fluidas; pegmatito litífero; Barroso-Alvão; Covas do Barroso; petalite; espodumena; microtermometria; micro-espectrometria Raman; isócora; condições P-T-X.

Abstract

The Covas do Barroso area comprises several aplite-pegmatite veins with spodumene and/or petalite mineralization that crosscut metasediments of Upper Ordovician to Lower Devonian age. The host-rocks exhibit a metamorphism corresponding to the andalusite zone (500-550 °C, 250-350 MPa). In the region, syntectonic two-mica granites (Cabeceiras de Basto and Barroso granites) and post-tectonic biotite-rich granites (Vila Pouca de Aguiar and Gerês massifs) occur.

Aiming at characterizing the fluid composition associated with Li-mineralizations, fluid inclusion studies were carried out in the quartz and spodumene intergrowth association (SQI) from a pegmatite vein from “Barroso Mine”.

Petrographic, microthermometric and micro-Raman spectrometry analyses carried out in that association, revealed the existence of different fluids trapped in fluid inclusions: H₂O-CO₂-CH₄-N₂-NaCl fluids, with high water content (between 70.70 and 97.18 mol%) and a volatile phase dominated by CO₂ (between 2.78 and 23.20 mol%) with lower amounts of CH₄ and N₂ (between 0 and 2.28 mol%). These fluids show medium salinity (between 1.12 and 5.94 mol% of NaCl) and a density between 0.25 and 0.90 g/cm³; CO₂-CH₄-N₂ fluids, dominated by CO₂ (between 93.20 and 95.00 mol%), with lower amounts of CH₄ and N₂ (between 3.30 and 7.40 mol%) and a density between 0.74 and 0.79 g/cm³; aqueous H₂O-NaCl fluids with traces of CH₄ and N₂ in the volatile phase, medium salinity (between 3.21 and 4.47 mol% NaCl) and a density between 0.77 and 0.85 g/cm³. The micro-Raman spectroscopy analysis performed in the solid phases of the fluid inclusions, revealed the existence of quartz and zabuyelite included in spodumene, and nahcolite in quartz.

The combination of fluid inclusion data with the lithium aluminosilicate stability diagram and the metamorphic conditions in the area, allowed to define P-T trapping conditions of 320-550 °C, at pressures below 350 MPa for the aqueous-carbonic fluids; 330-550 °C and 140-240 MPa for carbonic fluids, and for the aqueous fluids temperatures between 290 and 550 °C at pressures below 330 MPa. The conversion of petalite into SQI is estimated to have occurred in the P-T range of 460-550 °C and 260-320 MPa in the presence of an aqueous-carbonic fluid with a density of about 0.80 g/cm³. Later low-density fluids would have been successively trapped probably in response to a change in pressure.

The role of carbonic and aqueous fluids is still not clear, as well as the possibility of immiscibility phenomena being pointed out by several authors in pegmatites with spodumene and/or petalite.

Keywords: fluid inclusions; Li-pegmatite; Barroso-Alvão; Covas do Barroso; petalite; spodumene; microthermometry; Raman microspectrometry; isochore; P-T-X conditions.

Índice

Agradecimentos	I
Resumo	III
Abstract	V
Lista de figuras	IX
Lista de tabelas	XVIII
1 – Introdução	3
1.1. Objetivos	4
2 – Pegmatitos	9
2.1. Noções gerais.....	11
2.2. Classificação	12
2.3. Zonamento	15
2.3.1. Zonamento regional.....	15
2.3.2. Zonamento interno	16
2.4. Condições de pressão e temperatura	18
2.5. Génese pegmatítica.....	20
3 – Inclusões Fluidas	23
3.1. Noções gerais.....	24
3.2. Classificação	25
3.2.1. Classificação paragenética	25
3.3. Representatividade dos fluidos	27
3.3.1. Modificações após o aprisionamento	27
4 – Contexto geológico	31
4.1. Enquadramento geográfico.....	31
4.2. Enquadramento geológico	31
4.2.1. Caracterização estrutural.....	33
4.2.2. Rochas metassedimentares	34
4.2.2.1. Domínio Estrutural de Três Minas (DETM)	35
4.2.2.2. Domínio Estrutural de Carrazedo (DEC).....	36
4.2.3. Metamorfismo.....	38
4.2.4. Rochas graníticas.....	40
4.2.4.1. Complexo granítico do Barroso	40
4.2.4.2. Complexo granítico de Cabeceiras de Basto	41
4.2.4.3. Maciço de Vila Pouca de Aguiar	42
4.2.5. Campo aplitopegmatítico do Barroso-Alvão	43

5 – Materiais e técnicas de estudo	49
5.1. Preparação da lâmina espessa e mapeamento de inclusões fluidas	49
5.2. Microtermometria.....	52
5.2.1. Criometria.....	54
5.2.2. Termometria	56
5.3. Micro-espectrometria Raman.....	57
5.3.1. Composição da Fase Volátil	58
5.3.2. Composição e Densidade Globais.....	59
5.3.3. Nomenclatura adotada	61
5.3.4. Determinação das condições de P-T de aprisionamento dos fluidos	62
5.3.4.1. Definição de isócoras	64
6 – Resultados e discussão	67
6.1. Petrografia.....	67
6.2. Petrografia e resultados microtermométricos das IF	70
6.2.1. Inclusões fluidas em quartzo hialino	73
6.2.1.1. Tipologia dos fluidos encontrados.....	73
6.2.1.2. Resultados microtermométricos.....	75
6.2.2. Inclusões fluidas em quartzo leitoso	77
6.2.2.1. Tipologia dos fluidos encontrados.....	77
6.2.2.2. Resultados microtermométricos no quartzo leitoso.....	79
6.2.3. Inclusões fluidas em espodumena.....	81
6.2.3.1. Tipologia dos fluidos encontrados.....	82
6.2.3.2. Resultados microtermométricos.....	84
6.2.4. Resumo das características microtermométricas.....	86
6.3. Composição da fase volátil das inclusões fluidas	91
6.4. Análise Raman de fases sólidas	95
6.4.1. Fases sólidas em IF no quartzo hialino.....	95
6.4.2. Fases sólidas em IF na espodumena	98
6.5. Composição global das inclusões fluidas.....	100
6.6. Determinação das condições P-T	107
7 – Conclusões	119
Referências Bibliográficas	121
ANEXOS	133

Lista de figuras

Figura 1 – Campos P-T para rochas encaixantes dos pegmatitos das classes abissal (AB), moscovítica (MS), elementos raros (RE), miarolítica (MI). Adaptado de London (2008). Ponto triplo dos polimorfos de Al_2SiO_5 (cianite, andaluzite, silimanite) segundo Pattison (1992) modificado por Cesare et al. (2003) (<i>in</i> London, 2008).	14
Figura 2 – Zonamento regional para a família LCT. Adaptado de London (2008).	16
Figura 3 – Diagrama generalizado de um pegmatito zonado. Adaptado de London (2008).	17
Figura 4 – Campos de estabilidade P-T dos aluminossilicatos de lítio do sistema $LiAlSiO_4-SiO_2-H_2O$ segundo London (1984). Ecr – eucryptite; Spd – Espodumena; Pet – Petalite; Vrg – Virgilite; β Spd – β -espodumena. Ponto triplo dos polimorfos de Al_2SiO_5 (a azul, 450 ± 50 MPa, $550 \pm 35^\circ C$) segundo Pattison (1992). ky – cianite; and – andaluzite; sil – silimanite.	19
Figura 5 – Esq.: Padrão de distribuição teórico de IF primárias (P), pseudosecundárias (PS) e secundárias (S) (adaptado de Shepherd et al., 1985). Dir.: Exemplo num cristal de quartzo. Nicóis //.	26
Figura 6 – Cobertura do campo aplitopegmatítico do Barroso-Alvão pela cartografia militar à escala 1/25 000.	31
Figura 7 – Localização do campo aplitopegmatítico do Barroso-Alvão na Zona da Galiza – Trás-os-Montes (ZGTM). Adaptado de Dias & Ribeiro (1995). Em pormenor é possível observar o mapa geológico simplificado do campo aplitopegmatítico, adaptado de IGME & LNEG (2015). ZCI – Zona Centro-Ibérica; DETM – Domínio Estrutural de Tresminas; DEC – Domínio Estrutural de Carrazedo.	32
Figura 8 – Esquema representativo com características e cronologia dos principais eventos de deformação que afetaram o sector norte da Península Ibérica. A orogenia hercínica inicia-se com o período de obdução/colisão durante o Devónico e estende-se ao final do Carbónico. Adaptado de Dias & Ribeiro (1995).	33
Figura 9 – Coluna litoestratigráfica das unidades do DETM e DEC. Adaptado de Ribeiro (1998).	35

Figura 10 – Isógradas de metamorfismo regional e de contacto observadas no campo aplitopegmatítico do Barroso-Alvão segundo as folhas 6-A, 6-C e 6-D da Carta Geológica de Portugal 1/50 000. and – andaluzite; bi – biotite; co – cordierite; S _{FN} – Unidade das Fragas Negras; S _{Ra} – Sub-unidade de Rancho; S _{SE} – Unidade de Sta Ma de Émeres. Mapa base adaptado de IGME & LNEG (2015).	39
Figura 11 – Esq.: amostra de mão MB1 do pegmatito litífero em estudo. Dir.: Talisca cortada da amostra MB1, utilizada para a preparação da lâmina espessa.....	50
Figura 12 – Fases de preparação da lâmina espessa para incusões fluidas: a – desgaste com esmeril 320 mesh; b – desgaste com esmeril 600 mesh; c – polimento com pasta de diamante 3 µm; d – polimento com pasta de diamante 1 µm; e – desgaste em serra diamantada; f – polimento com esmeril 1200 mesh.	51
Figura 13 – Localização das zonas onde foram encontradas e mapeadas inclusões fluidas de interesse. Em pormenor, desenho da zona 1, com a localização precisa das inclusões.....	52
Figura 14 – Esq.: platina Chaixmeca utilizada no circuito da criometria. Dir.: platina Linkam PR600 utilizada na análise termométrica.....	53
Figura 15 – Esquírolas da lâmina espessa com a localização das zonas analisadas na microtermometria. As zonas 5 e 6 foram mapeadas mas não analisadas. Escala não disponível.	53
Figura 16 – Mudanças de fase ocorridas na inclusão fluida 1B9_IF52 durante a análise por criometria, com ênfase na temperatura e modo de homogeneização da fase carbónica, que neste caso ocorreu em líquido. As fotos foram tiradas sem escala e redimensionadas, não sendo o tamanho da IF igual em todas as fotos. Diâmetro maior da IF: 14 µm.	55
Figura 17 – Mudanças de fase ocorridas na inclusão fluida 1B9_IF54 durante a análise por criometria, com ênfase na temperatura e modo de homogeneização da fase carbónica, que neste caso ocorreu em vapor. As fotos foram tiradas sem escala e redimensionadas, não sendo o tamanho da IF igual em todas as fotos. Diâmetro maior da IF: 14 µm.	56
Figura 18 – Ábacos utilizados na determinação, por comparação visual, do grau de preenchimento da fase aquosa (Flw). Adaptado de Roedder (1972) e Shepherd et al. (1985).	60

Figura 19 – Esquema P-T para $X_{H_2O} \approx 0,9$ do diagrama P-T-X do sistema H_2O-CO_2 . A densidade correspondente a cada isócora não é especificada. LCEP – *Lower Critical End Point*. Adaptado de Diamond (2001)..... 63

Figura 20 – Imagem da lâmina espessa, colorida por computador, destacando a distribuição dos cristais de petalite (a rosa) e do intercrescimento de espodumena e quartzo (SQI) (a amarelo). Em pormenor, o intercrescimento de espodumena (a verde) e quartzo (a azul)..... 67

Figura 21 – Quartzo idiomórfico. Esq.: incluso na petalite, com a zona central alterada. Nicóis X. Escala 200 μm . Dir.: não alterado incluso na espodumena. Nicóis X. Escala 100 μm 68

Figura 22 – Aspeto dos cristais de espodumena na zona do SQI. Esq.: Nicóis X; Dir.: Nicóis //. Escala: 500 μm 68

Figura 23 – A: textura em mosaico dos cristais de quartzo leitoso na zona do SQI em nicóis X; A': o mesmo aspeto anterior, em nicóis //; B: aglomerado de quartzo subédrico repleto de inclusões fluidas secundárias em fraturas cicatrizadas, nicóis //; C: quartzo anédrico com ligeira extinção ondulante, nicóis X. Escala das fotos: 500 μm 69

Figura 24 – Aspeto do quartzo hialino na zona 1. Nicóis X. Escala: 500 μm 70

Figura 25 – Inclusões fluidas classificadas no quartzo hialino (fotos tiradas a temperaturas variáveis). 71

Figura 26 – Inclusões fluidas classificadas no quartzo leitoso (fotos tiradas a temperaturas variáveis). 72

Figura 27 – Inclusões fluidas classificadas na espodumena (fotos tiradas a temperaturas variáveis). 72

Figura 28 – Esq.: Grupo de inclusões fluidas irregulares no quartzo hialino com dimensões variáveis. Escala 50 μm . Dir.: Inclusão fluida isolada do tipo Vc-w. Nicóis //. 74

Figura 29 – Gráfico de barras representativo da distribuição do Flw por tipologia de fluido, no quartzo hialino. 75

Figura 30 – Histograma de distribuição das temperaturas de fusão do CO_2 , por tipologia de fluido, no quartzo hialino. 76

Figura 31 – Histograma de distribuição das temperaturas de fusão dos clatratos, por tipologia de fluido, no quartzo hialino.	76
Figura 32 – Histograma de distribuição das temperaturas de homogeneização do CO ₂ , por tipologia de fluido, no quartzo hialino.	76
Figura 33 – Histograma de distribuição das temperaturas de homogeneização global, por tipologia de fluido, no quartzo hialino.	77
Figura 34 – Esq.: grupo de inclusões fluidas irregulares num PIF. Dir.: cristais de quartzo com pouca abundância de inclusões fluidas. Nicóis //.....	78
Figura 35 – Inclusões fluídas decrepitadas num cristal de quartzo leitoso. Nicóis //....	78
Figura 36 – Gráfico de barras representativo da distribuição do Flw por tipologia de fluido, no quartzo leitoso.	79
Figura 37 – Histograma de distribuição das temperaturas de fusão do CO ₂ , por tipologia de fluido, no quartzo leitoso.	80
Figura 38 – Histograma de distribuição das temperaturas de fusão dos clatratos, por tipologia de fluido, no quartzo leitoso.	80
Figura 39 – Histograma de distribuição das temperaturas de homogeneização do CO ₂ , por tipologia de fluido, no quartzo leitoso.	81
Figura 40 – Histograma de distribuição das temperaturas de homogeneização global, por tipologia de fluido, no quartzo leitoso.	81
Figura 41 – Esq.: Grupo de inclusões primárias em espodumena; Dir.: Inclusões secundárias em espodumena alinhadas segundo a clivagem. Nicóis X.....	82
Figura 42 – Gráfico de barras representativo da distribuição do Flw por tipologia de fluido, na espodumena.....	83
Figura 43 – Histograma de distribuição das temperaturas de fusão do CO ₂ , por tipologia de fluido, na espodumena.....	84
Figura 44 – Histograma de distribuição das temperaturas de homogeneização do CO ₂ , por tipologia de fluido, na espodumena.....	85

Figura 45 – Histograma de distribuição das temperaturas de homogeneização global, por tipologia de fluido, na espodumena.....	85
Figura 46 – Gráfico de barras representativo da distribuição do Flw de todas as inclusões mapeadas, por mineral hospedeiro. N° total de observações: 345.....	87
Figura 47 – Diagrama de dispersão da fusão vs. homogeneização da fase volátil, por tipo de fluido e mineral hospedeiro.	87
Figura 48 – Diagrama de dispersão da fusão da fase volátil vs. fusão dos clatratos, por tipo de fluido e mineral hospedeiro.	88
Figura 49 – Diagrama de dispersão da homogeneização global vs. fusão dos clatratos, por tipo de fluido e mineral hospedeiro.	89
Figura 50 – Gráfico de barras representativo da distribuição por classes, das temperaturas de homogeneização global, por mineral hospedeiro.	89
Figura 51 – Exemplo de espectro Raman obtido na deteção do CO ₂ na inclusão 4C-IF1. Picos identificadores a aprox. 1285 e 1389 cm ⁻¹	91
Figura 52 – Exemplo de espectro Raman obtido na deteção do CH ₄ na inclusão 4C-IF1. Pico identificador a aprox. 2917 cm ⁻¹	92
Figura 53 – Exemplo de espectro Raman obtido na deteção do N ₂ na inclusão 4C-IF1. Pico identificador a aprox. 2330 cm ⁻¹	92
Figura 54 – Diagrama ternário CO ₂ -CH ₄ -N ₂ representativo da composição da fase volátil das inclusões fluidas estudadas.	93
Figura 55 – Diagrama binário CO ₂ vs. CH ₄ +N ₂ representativo da composição da fase volátil das inclusões fluidas estudadas.	95
Figura 56 – Fases sólidas (s) em inclusões fluidas em quartzo hialino. Todas as imagens possuem a mesma escala. Nicóis //.....	96
Figura 57 – Espectro Raman obtido na análise de uma fase sólida contida numa inclusão em quartzo hialino (em cima) que revelou ser nahcolite, em comparação com a análise no mineral hospedeiro (em baixo). Os picos não pertencentes ao mineral hospedeiro estão assinalados com a fórmula química da nahcolite. Escala da IF não disponível. 97	97

Figura 58 – Espectro Raman obtido na análise de uma fase sólida contida numa inclusão em espodumena (em cima) que revelou ser zabuyelite, em comparação com a análise no mineral hospedeiro (em baixo). Os picos não pertencentes ao mineral hospedeiro estão assinalados com “zbl”.....	99
Figura 59 – Esquema representativo do aprisionamento e maturação das IF em espodumena. Adaptado de Anderson et al. (2001).....	99
Figura 60 – Cristais de quartzo inclusos na espodumena.....	100
Figura 61 – Diagrama ternário H ₂ O-CO ₂ -CH ₄ +N ₂ representativo da composição global das inclusões fluidas estudadas.....	101
Figura 62 – Diagrama binário H ₂ O vs. CO ₂ +CH ₄ +N ₂ representativo da composição global das inclusões fluidas estudadas.....	102
Figura 63 – Histograma de distribuição da densidade global das IF, por tipologia de fluido, no quartzo hialino.....	103
Figura 64 – Histograma de distribuição da densidade global das IF, por tipologia de fluido, no quartzo leitoso.....	103
Figura 65 – Histograma de distribuição da densidade global das IF, por tipologia de fluido, na espodumena.....	104
Figura 66 – Diagrama de dispersão da densidade global vs. conteúdo em H ₂ O, por tipo de fluido e mineral hospedeiro.....	104
Figura 67 – Projeção de todas as isócoras calculadas no diagrama de estabilidade dos aluminossilicatos de lítio de London (1984). Ecr – eucryptite; Spd – Espodumena; Pet – Petalite. Ponto triplo dos polimorfos de Al ₂ SiO ₅ (a azul, 450 ± 50 MPa, 550 ± 35°C) segundo Pattison (1992). Pico térmico do metamorfismo regional das rochas encaixantes a lilás (500-550 °C; 250-350 MPa) segundo Ribeiro et al. (1999).....	108
Figura 68 – Projeção das isócoras do quartzo hialino no diagrama de estabilidade dos aluminossilicatos de lítio de London (1984). As linhas a tracejado representam a Th média para cada tipologia de fluido. Ecr – eucryptite; Spd – Espodumena; Pet – Petalite. Ponto triplo dos polimorfos de Al ₂ SiO ₅ (450 ± 50 MPa, 550 ± 35°C) segundo Pattison (1992). Pico térmico do metamorfismo regional das rochas encaixantes (500-550 °C; 250-350 MPa) segundo Ribeiro et al. (1999).....	109

Figura 69 – Projeção das condições P-T dos fluidos aprisionados no quartzo hialino no diagrama de estabilidade dos aluminossilicatos de lítio (London, 1984). Ecr – eucryptite; Spd – Espodumena; Pet – Petalite. O pico térmico do metamorfismo regional (P.T.M.) corresponde a 500-550 °C, 250-350 MPa (Ribeiro et al., 1999)..... 110

Figura 70 – Projeção das isócoras do quartzo leitoso no diagrama de estabilidade dos aluminossilicatos de lítio de London (1984). As linhas a tracejado representam a Th média para cada tipologia de fluido. Ecr – eucryptite; Spd – Espodumena; Pet – Petalite. Ponto triplo dos polimorfos de Al_2SiO_5 (450 ± 50 MPa, $550 \pm 35^\circ C$) segundo Pattison (1992). Pico térmico do metamorfismo regional das rochas encaixantes (500-550 °C; 250-350 MPa) segundo Ribeiro et al. (1999). 111

Figura 71 – Projeção das condições P-T dos fluidos aprisionados no quartzo leitoso no diagrama de estabilidade dos aluminossilicatos de lítio (London, 1984). Ecr – eucryptite; Spd – Espodumena; Pet – Petalite. O pico térmico do metamorfismo regional (P.T.M.) corresponde a 500-550 °C, 250-350 MPa (Ribeiro et al., 1999)..... 111

Figura 72 – Projeção das isócoras da espodumena no diagrama de estabilidade dos aluminossilicatos de lítio de London (1984). As linhas a tracejado representam a Th média para cada tipologia de fluido. Ecr – eucryptite; Spd – Espodumena; Pet – Petalite. Ponto triplo dos polimorfos de Al_2SiO_5 (450 ± 50 MPa, $550 \pm 35^\circ C$) segundo Pattison (1992). Pico térmico do metamorfismo regional das rochas encaixantes (500-550 °C; 250-350 MPa) segundo Ribeiro et al. (1999). 112

Figura 73 – Projeção das condições P-T dos fluidos aprisionados na espodumena no diagrama de estabilidade dos aluminossilicatos de lítio (London, 1984). Ecr – eucryptite; Spd – Espodumena; Pet – Petalite. O pico térmico do metamorfismo regional (P.T.M.) corresponde a 500-550 °C, 250-350 MPa (Ribeiro et al., 1999)..... 113

Figura 74 – Projeção dos campos de P-T dos fluidos aprisionados na amostra estudada, no diagrama de estabilidade dos aluminossilicatos de lítio (London, 1984). Ecr – eucryptite; Spd – Espodumena; Pet – Petalite. O pico térmico do metamorfismo regional corresponde a 500-550 °C, 250-350 MPa (Ribeiro et al., 1999)..... 115

Lista de tabelas

Tabela 1 – Classificação de pegmatitos graníticos por classes segundo Černý & Ercit (2005). (REE – Elementos de Terras Raras; HREE – Elementos de Terras Raras Pesadas; LREE – Elementos de Terras Raras Leves; U – Urânio; B – Boro; Be – Berílio; Li – Lítio).....	13
Tabela 2 – Classificação petrogenética de pegmatitos graníticos por famílias de Černý & Ercit (2005).....	14
Tabela 3 – Resumo das características de cada tipo de filão do campo aplitepegmatítico do Barroso-Alvão. Adaptado de Martins & Lima (2011).	45
Tabela 4 – Síntese dos resultados microtermométricas por intervalos min./máx. das inclusões fluidas estudadas neste pegmatito (a branco), em comparação com dados de Lima et al. (2001) (a rosa); dados compilados por Lima et al. (2003d) (a cinza); Vieira (2003) (a amarelo) e Martins (2009) (a verde). ALJ – Alijó (filão com espodumena); VR – Veral (filão com petalite e espodumena); ADG – Adagói (filão com petalite e espodumena).....	90
Tabela 5 – Síntese dos resultados obtidos na análise à fase volátil por microespectrometria Raman, por intervalos min./máx. das inclusões fluidas estudadas neste pegmatito.....	93
Tabela 6 – Síntese dos resultados obtidos para a composição global das inclusões fluidas estudadas neste pegmatito, por intervalos min./máx.	105

Lista de abreviaturas

- (C) – Homogeneização em fase crítica
- (L) – Homogeneização em fase líquida
- (V) – Homogeneização em fase vapor
- AB – Abissal (classe pegmatítica)
- AC – Sub-Unidade Alto da Cheira
- ADG – Adagói (filão de)
- ALJ – Alijó (filão de)
- And – Andaluzite
- CAI – Complexo Alóctone Inferior
- CAS – Complexo Alóctone Superior
- Cb – Unidade de Cubo
- CMP – Complexo de Mantos Parautóctones
- CO – Complexo Ofiolítico
- Co – Cordierite
- Cu – Unidade de Curros
- DEC – Domínio Estrutural de Carrazedo
- DETM – Domínio Estrutural de Tres-Minas
- Ecr – Eucryptite
- FIA – Associação de Inclusões Fluidas
- FI – Grau de preenchimento
- Fic – Grau de preenchimento da fase não aquosa
- Flw – Grau de preenchimento da fase aquosa
- FN – Unidade das Fragas Negras (S_{FN})
- HREE – Elementos de Terras Raras Pesadas
- ICT – Instituto de Ciências da Terra
- IF – Inclusão(ões) Fluida(as)
- Ky – Cianite
- LCEP – *Lower Critical End Point*
- LCT – Lítio-Césio-Tântalo
- LREE – Elementos de Terras Raras Leves
- MI – Miarolítica (classe pegmatítica)
- MS – Moscovítica (classe pegmatítica)
- MSREL – Moscovítica-Elementos Raros (classe pegmatítica)
- MTMT – Grande Carreamento de Trás-os-Montes

NYF – Nióbio-Ítrio-Flúor

Pet – Petalite

PIF – Plano de Inclusões Fluidas

P-T-X – Pressão-Temperatura-Composição

Qtz – Quartzo

Ra – Sub-Unidade de Rancho (S_{Ra})

REE – Elementos de Terras Raras

REL – Elementos Raros (classe pegmatítica)

SE – Unidade de Santa Maria de Émeres (S_{SE})

Sil – Silimanite

Spd – Espodumena

SQI – Intercrescimento de espodumena e quartzo

β Spd – β -Espodumena

Ta – Temperatura real de aprisionamento

Td – Temperatura de decrepitação

Te – Temperatura do eutético

TfC – Temperatura de fusão dos clatratos

TfCO₂ – Temperatura de fusão do CO₂

TfG – Temperatura de fusão do gelo

TfS – Temperatura de fusão das fases sólidas

Th – Temperatura de homogeneização global

ThCO₂ – Temperatura de homogeneização do CO₂

VE – Unidade de Vale da Égua

VR – Veral (filão de)

Vrg – Virgilite

Zbl – Zabuyelite

ZCI – Zona Centro-Ibérica

ZGTM – Zona da Galiza – Trás-os-Montes

CAPÍTULO 1

Introdução

20 μm

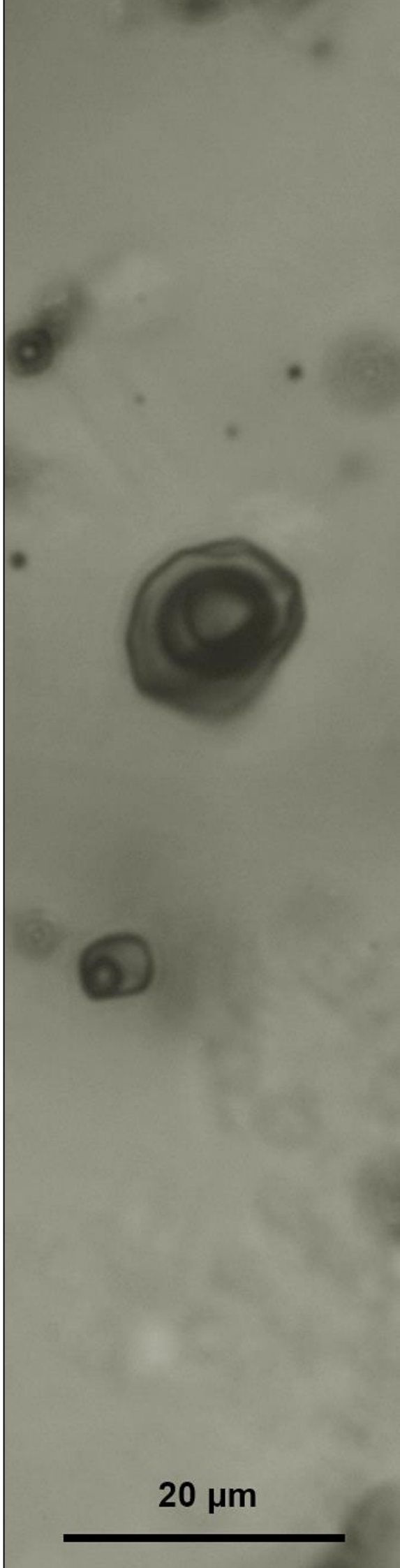


Foto de capa: Inclusão fluida primária em quartzo hialino.

1 – Introdução

Na natureza tudo é perfeito e nada é perfeito. À vista desarmada um mineral pode aparentar perfeição, porém a nível microscópico esconde diversos “erros” ou “defeitos” que ocorreram na sua formação. Muitos “defeitos”, que denominamos por “inclusões fluidas” e sem as quais este estudo não seria possível, são menosprezados pelo observador comum mas constituem uma ferramenta valiosa para os cientistas das ciências geológicas.

A partir do estudo das inclusões fluidas é possível deduzir as condições físico-químicas de formação dos minerais e rochas que as contêm e reconstituir parte da história do mineral hospedeiro. O espectro de aplicabilidade do estudo de inclusões fluidas é muito vasto, sendo aqui de relevância o estudo de jazigos aplitepegmatíticos.

A área das inclusões fluidas e dos pegmatitos está intimamente ligada. É quase inevitável não se adentrar na área dos pegmatitos, sem recorrer em algum momento às inclusões fluidas. Muitos cientistas ao longo dos anos foram responsáveis pela coevolução das duas áreas. Talvez as grandes referências, sem desconsiderar outros cientistas, sejam Roedder, Černý e London.

As contribuições destes autores são evidentes ao longo da dissertação. Černý ajudou a caracterizar e sistematizar os pegmatitos e a delimitar campos de condições P-T de formação dos diferentes depósitos (Černý, 1991a, b; Černý & Ercit, 2005). London, nos pegmatitos litiníferos em particular, desenvolveu o diagrama petrogenético para aluminossilicatos de lítio, que serve de base à interpretação dos resultados deste trabalho (London, 1984). Roedder, considerado um dos pais do estudo contemporâneo de inclusões fluidas, nas inúmeras contribuições na área, estabeleceu muitos fundamentos e princípios que regem o estudo de inclusões fluidas (Roedder, 1984).

O estudo do campo filoniano aplitepegmatítico do Barroso-Alvão foi desenvolvido por diversos cientistas. As primeiras mineralizações de lítio na área foram descobertas na década de 80, pela equipa do Doutor Fernando Noronha, que reconheceu a espodumena como principal fase mineralizada (Noronha, 1987). O potencial económico em lítio desta região contribuiu para o arranque de diversos projetos científicos na área, que permitiram a identificação de novas fases litiníferas (lepidolite p.e.) e a caracterização geológica aprofundada da área, tanto dos filões como dos metassedimentos encaixantes e rochas graníticas envolventes. O reconhecimento da petalite como fase litinífera dominante (Lima et al., 2003a, b) veio levantar algumas dúvidas e questionar a interpretação das tendências evolutivas P-T do campo

aplitopegmatítico. As sequências paragenéticas previamente consideradas nem sempre estavam de acordo com os resultados de inclusões fluidas que iam surgindo.

Trabalhos recentes levados a cabo por Lima e colaboradores, revelaram evidências de substituição de petalite primária por uma associação SQI (*Spodumene and Quartz Intergrowth*) em alguns destes pegmatitos. Este trabalho pretende assim contribuir para o conhecimento das condições P-T-X, responsáveis por estas mineralizações, nomeadamente da espodumena em associação com o quartzo. Para tal, foram levados a cabo estudos de inclusões fluidas nestes quartzos, bem como na espodumena a eles associada.

1.1. Objetivos

A presente dissertação pretende principalmente contribuir para o conhecimento das condições P-T-X responsáveis pelas mineralizações litíferas no Barroso-Alvão, através do estudo de inclusões fluidas na associação de espodumena e quartzo de um pegmatito petalítico da área. De um modo geral definiram-se os seguintes objetivos:

- Descrever de um modo geral os pegmatitos petalíticos nos quais se insere a amostra estudada;
- Descrever petrograficamente a lâmina espessa, identificar a paragénese mineral e inclusões fluidas adequadas ao estudo;
- Classificar e descrever as diferentes tipologias de inclusões fluidas encontradas;
- Dominar as técnicas de estudo de inclusões fluidas, nomeadamente microtermometria e micro-espectrometria/espectroscopia Raman;
- Classificar e caracterizar quimicamente os diferentes fluidos encontrados;
- Reconstituir as condições P-T-X dos fluidos aprisionados na associação de espodumena e quartzo.

A dissertação está estruturada em 7 capítulos principais.

O presente capítulo, 1, expõe o problema em questão, os objetivos propostos e a estrutura da dissertação.

No capítulo 2 é feita uma descrição dos vários aspetos referentes aos pegmatitos, iniciando o tema com uma abordagem histórica e conceitos gerais,

seguindo-se sistemas de classificação, zonamento a diferentes escalas, condições de instalação e modelos petrogenéticos considerados mais relevantes.

O capítulo 3 incide na temática das inclusões fluidas. Apresenta uma breve descrição histórica inicial, ao qual se seguem algumas noções gerais e a explicação de vários conceitos que serão referidos ao longo da dissertação.

No capítulo 4 é exposto o enquadramento geográfico da área em estudo bem como um enquadramento geológico, de uma escala regional à escala do pegmatito.

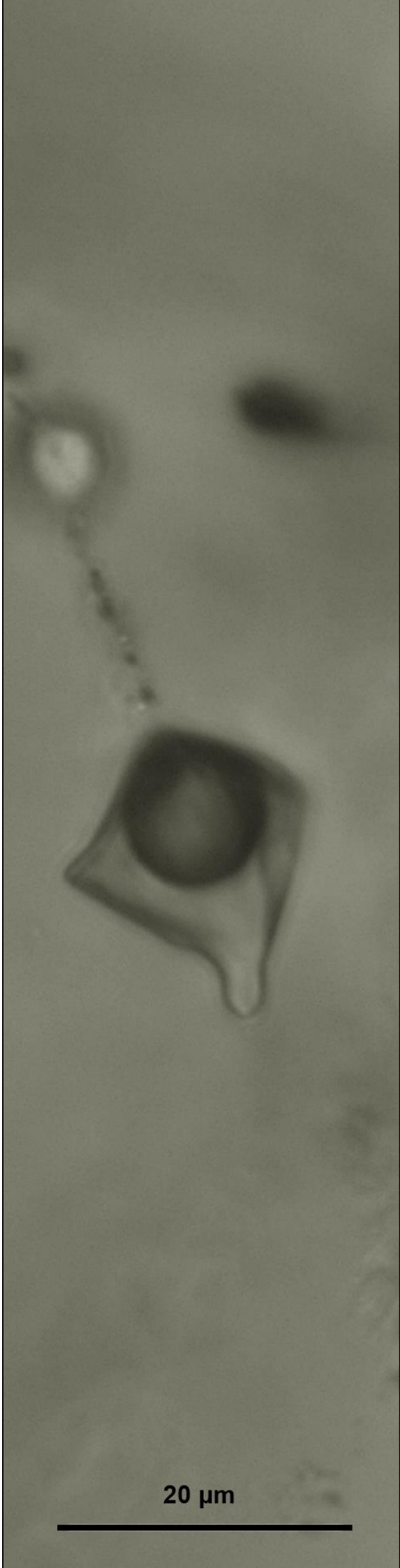
O capítulo 5 apresenta uma descrição sequenciada das metodologias e técnicas analíticas aplicadas no estudo das inclusões fluidas, desde a preparação da lâmina espessa e mapeamento das inclusões fluidas, às análises microtermométricas e de micro-espectrometria Raman.

O capítulo 6 expõe e discute os resultados obtidos ao longo do estudo, recorrendo quando possível, a comparações com trabalhos de outros autores.

Por fim, no capítulo 7 são apresentadas as conclusões principais retiradas deste estudo e avançadas algumas sugestões.

CAPÍTULO 2

Pegmatitos

A vertical, grayscale micrograph showing a large, dark, roughly square-shaped crystal with a lighter, circular inclusion in the center. The crystal is set against a lighter, textured background. A scale bar is located at the bottom left of the image.

20 μm

Foto de capa: Inclusão fluida secundária em quartzo hialino.

2 – Pegmatitos

Há mais de um século que temáticas sobre pegmatitos ocupam o interesse científico a nível mundial, quer pela sua beleza e complexidade, quer pelo seu potencial económico. Um pouco por todo o mundo, vários autores se dedicaram e dedicam aos mais variados estudos em pegmatitos. Sorby (1858), Brush (1862, 1863) e Brush & Dana (1878, 1879a, b, 1880, 1890) foram alguns dos primeiros trabalhos, enfocando principalmente a mineralogia (*in London, 2008*).

Ainda durante o séc. XIX começaram a surgir modelos empíricos para explicar a génese dos pegmatitos, como De Beaumont (1847) e Hitchcock (1883) que defendiam uma origem ígnea; Hunt (1871), uma origem hidrotermal e ainda Brögger (1890) que defendia um regime de transição entre processos magmáticos e hidrotermais. Já no século XX, continuaram a ser desenvolvidos diversos estudos nesta temática, de onde se destacam Lindgren (1913, 1937) e Fersmann (1931) que defendiam um processo de transição contínuo, desde condições magmáticas a hidrotermais em sistemas graníticos com elementos raros (*in London, 2008*).

O primeiro esquema de classificação de pegmatitos foi desenvolvido por Landes (1933), onde se distinguiam pegmatitos quimicamente simples, de origem ígnea, dos pegmatitos quimicamente complexos, cuja génese era explicada por substituição hidrotermal de pegmatitos pré-existentes (*in London, 2008*). A procura de um sistema de classificação de pegmatitos foi controversa, uma vez que as classes/grupos propostos nas diversas classificações nem sempre refletiam a diversidade de características dos mesmos ou não possuíam aplicação universal.

A par destes desenvolvimentos, surgiram trabalhos referentes ao zonamento interno e regional de pegmatitos graníticos em Cameron et al. (1949), ao qual se seguiram Jahns (1982), Vlasov (1961), Jahns & Tuttle (1963) e Trueman & Černý (1982). Jahns & Tuttle (1963) antecedeu a proposta do Modelo de Jahns-Burnham (Jahns & Burnham, 1969) (*in London, 2008*) referente à diferenciação interna em pegmatitos e que será explicado no subcapítulo 2.5. desta dissertação. O modelo foi revisto posteriormente por Jahns (1982) e Burnham & Nekvasil (1986). Em Trueman & Černý (1982) é discutido o zonamento regional em pegmatitos litiníferos de origem ígnea de um mesmo campo pegmatítico (*in London, 2008*).

Um novo sistema de classificação foi proposto por Ginsburg em 1984. Consistiu numa divisão em quatro classes, baseada na profundidade de instalação dos pegmatitos

e relação com o metamorfismo e plutões graníticos. As classes foram designadas Abissal, Moscovítica, Elementos Raros e Miarolítica (*in* London, 2008). Mais tarde, esta classificação foi melhorada por Černý (1991a) e revista por Černý & Ercit (2005), que atualmente é a classificação de pegmatitos graníticos mais usada.

Contudo, alguns autores consideram que esta classificação também não é ideal, como por exemplo, Simmons et al. (2003) uma vez que não relaciona os pegmatitos com processos geradores de magma e os regimes tectónicos; Martin & De Vito (2005) referem que a classificação não prevê geração de pegmatitos diretamente por anatexia e alegam que a profundidade de instalação dos pegmatitos, por si só, não explica as duas principais famílias geoquímicas, LCT (Lítio-Césio-Tântalo) e NYF (Nióbio-ítrio-Flúor), isto porque pode não corresponder necessariamente à profundidade a que as rochas encaixantes foram metamorfizadas (*in* Simmons, 2007). London (2008) aponta ainda extensas sobreposições entre as classes Elementos Raros e Miarolítica e coloca em causa a utilidade desta classificação, defendendo que o atual sistema por classes deve ser abandonado.

Muitos outros estudos foram desenvolvidos ao longo dos anos no campo dos pegmatitos, tanto teóricos como experimentais, em temáticas como mineralogia, petrogénese e geoquímica, de onde se destacam Gresens (1967), Foord (1976), Stewart (1978), Černý et al. (1991b), Falster et al. (1997, 2005), Taylor et al. (2002), Simmons et al. (2003), Ercit (2005), Simmons (2005, 2007), Simmons & Weber (2008), Thomas et al. (2012) e Deveaud et al. (2013, 2015). Mais especificamente foram realizados estudos experimentais no que toca aos campos de estabilidade de aluminossilicatos de lítio em London & Burt (1981a, b) e London (1984, 1992) e estudos relacionados com dinâmica de cristalização de pegmatitos em Webber et al. (1997, 2005).

No que respeita a pegmatitos litiníferos do tipo Elementos Raros, subtipo Complexo, foram reportados vários casos no mundo com mineralizações de espodumena e/ou petalite, entre eles Manono, República Democrática do Congo (Thoreau, 1950); Londonderry, Austrália (McMath et al., 1953); Varutrask, Suécia (Quensel, 1956); Hirvikallio e Luolamaki, Finlândia (Vesasalo, 1959; Neuvonen & Vesasalo, 1960); Keystone, Dakota do Sul (Norton, 1962, 1964); Bikita, Zimbabwe (Cooper, 1964); Harding, Novo México (Jahns & Ewing, 1976); Tanco, Manitoba, Canadá (Jahns & Ewing, 1976); Altai #3, China (Wang et al., 1981); White Picacho, Arizona (London & Burt, 1982a) (*in* Černý, 1991a).

Ainda na mesma temática e no caso português, salientam-se trabalhos de Gomes (1994) na Serra de Arga; Almeida (2003) em Almendra; Vieira (2010) na região entre Almendra e Barca D'Álva; Farinha-Ramos (1998, 2010) em Seixo Amarelo-Gonçalo, e ainda revisões de alguns campos pegmatíticos com elementos raros associados a granitos parentais em Charoy & Noronha (1999) e Noronha et al. (2013). O caso do Barroso-Alvão será referido mais à frente.

2.1. Noções gerais

Apesar de intensa investigação, os pegmatitos ainda suscitam dúvidas e desafios na comunidade científica. Mesmo a definição de “pegmatito” foi redefinida várias vezes ao longo do tempo, de modo a englobar toda a complexidade destas rochas. London (2008) define “pegmatito” como um corpo essencialmente ígneo, zonado ou homogéneo, de composição maioritariamente granítica, cujos atributos texturais (grão extremamente grosseiro ou abundância de cristais com hábito esquelético, gráfico ou cristais orientados) servem como elemento diferenciador às restantes rochas ígneas. Porém London (2008) admite que existem pegmatitos que refletem outras composições além de graníticas: ultramáficas, máficas e sieníticas.

Segundo Brisbin (1986) estes corpos podem ocorrer como corpos tabulares singulares ou múltiplos, com orientação preferencial ou não orientados, conectados ou não. Podem apresentar múltiplas formas, entre as quais lenticulares, massas bulbosas e irregulares, que podem intruir rochas metamórficas e ígneas. Os contactos entre o pegmatito e a rocha encaixante são geralmente abruptos mas podem apresentar alguma gradação no caso de o pegmatito estar em contacto com rocha ígnea parental.

Os pegmatitos constituem uma fonte muito importante de recursos minerais. Desde minerais industriais, elementos raros e mesmo gemas, como morganite e água marinha (variedades de berilo), hiddenite e kunzite (variedades de espodumena), topázio e certas variedades de turmalina.

Os minerais industriais como feldspatos, possuem aplicações nas indústrias vidreira e cerâmica, tintas, borrachas e plásticos. O quartzo é útil principalmente em eletrónica, indústria vidreira e abrasivos. As micas são utilizadas principalmente em tintas e plásticos (Velho, 2005).

Os metais raros têm sido objeto de elevada procura principalmente devido ao desenvolvimento acelerado da tecnologia. Um desses metais é o lítio, que em Portugal era principalmente aplicado na indústria cerâmica. Já nos últimos anos, a procura elevada no nosso país por parte de investidores estrangeiros, deveu-se ao desenvolvimento tecnológico no setor dos dispositivos eletrónicos móveis e mais recentemente, na indústria automóvel. Mas as suas aplicações não se restringem ao mercado das baterias, os mais de sessenta produtos de lítio possuem também aplicações na indústria vidreira, em farmacêutica, lubrificantes industriais, indústria do alumínio, ligas leves de aplicação aeroespacial, reatores de fusão nuclear, entre outros (Velho, 2005).

2.2. Classificação

O esquema de classificação mais utilizado atualmente para pegmatitos graníticos foi proposto por Černý (1991a), revisto por Černý & Ercit (2005) e resultou da introdução de melhorias no conceito original de classificação por classes de Ginsburg et al., (1984) (*in* London, 2008). Como referido anteriormente, esta classificação dividia os pegmatitos em quatro classes (Abissal, Moscovítica, Elementos Raros e Miarolítica), enfocando a relação entre o grau metamórfico da rocha encaixante com os plutões graníticos e a profundidade de instalação dos pegmatitos (London, 2008).

Nas alterações propostas por Černý (1991a) e Černý & Ercit (2005) surgiu uma nova classe de transição “Moscovítica-Elementos Raros” e foram ligeiramente melhoradas as restantes classes. Assim os pegmatitos foram divididos hierarquicamente em classes, subclasses, tipos e subtipos. A divisão por classes assentou em critérios geológicos; as subclasses em características geoquímicas e geológicas; os tipos e subtipos na assinatura geoquímica e nas condições P-T expressas em variadas associações mineralógicas de minerais acessórios (Tabela 1, Figura 1).

Tabela 1 – Classificação de pegmatitos graníticos por classes segundo Černý & Ercit (2005). (REE – Elementos de Terras Raras; HREE – Elementos de Terras Raras Pesadas; LREE – Elementos de Terras Raras Leves; U – Urânio; B – Boro; Be – Berílio; Li – Lítio).

CLASSE	SUBCLASSE	TIPO	SUBTIPO	
Abissal (AB)	AB-HREE			
	AB-LREE			
	AB-U			
	AB-BBe			
Moscovítica (MS)				
Moscovítica – Elementos Raros (MSREL)	MSREL-REE			
	MSREL-Li			
Elementos Raros (REL)	REL-REE	Alanite-Monazite		
		Euxenite		
		Gadolinite		
	REL-Li	Berilo	Berilo-Columbite	Berilo-Columbite-Fosfato
		Complexo		Espodumena Petalite Lepidolite Elbaíte Ambligonite
	Albite-Espodumena			
	Albite			
Miarolítica (MI)	MI-REE	Topázio-Berilo		
		Gadolinite-Fergusonite		
	MI-Li	Berilo-Topázio		
	MI-espodumena			
	MI-petalite			
	MI-lepidolite			

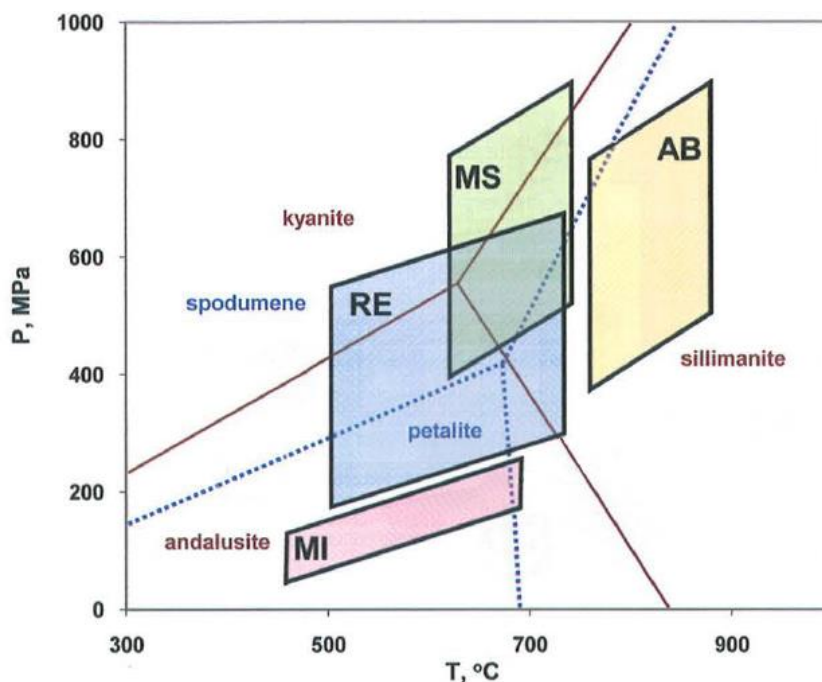


Figura 1 – Campos P-T para rochas encaixantes dos pegmatitos das classes abissal (AB), moscovítica (MS), elementos raros (RE), miarolítica (MI). Adaptado de London (2008). Ponto triplo dos polimorfos de Al_2SiO_5 (cianite, andaluzite, sillimanite) segundo Pattison (1992) modificado por Cesare et al. (2003) (*in* London, 2008).

Černý & Ercit (2005) também apresentaram uma abordagem petrogenética, dirigida a pegmatitos originados por diferenciação magmática de diferentes fontes plutónicas. Foram distinguidas as famílias LCT, NYF e Mista (Tabela 2).

Tabela 2 – Classificação petrogenética de pegmatitos graníticos por famílias de Černý & Ercit (2005).

FAMÍLIA	SUB-CLASSE	ASSINATURA GEOQUÍMICA	COMPOSIÇÃO GLOBAL DO PEGMATITO	GRANITOS ASSOCIADOS	COMPOSIÇÃO GLOBAL DO GRANITO	LITOLOGIAS FONTE	SUB-DIVISÕES
LCT	REL-Li; MI-Li	Li, Rb, Cs, Be, Sn, Ga, Ta>Nb, (B, P, F)	Peraluminosa a subaluminosa	Sin-orogénicos a tardi-orogénicos (a anorogénicos) altamente heterogéneos	Peraluminoso do tipo S, I ou mistos	Rochas supra a mesocrustais não empobrecidas e gnaisses de base	LCT-I; LCT-S
NYF	REL-REE; MI-REE	Nb>Ta, Ti, Y, Sc, REE, Zr, U, Th, F	Subaluminosa a metaluminosa	Sin-, tardi-, pós-orogénicos a principalmente anorogénicos; quase homogéneos	Peraluminoso a subaluminoso e metaluminoso; tipo A e I	Granulitos empobrecidos meso a infracrustais ou granitóides jovens	NYF-A; NYF-I
Mista	LCT + NYF	Mista	Metaluminosa a ligeiramente peraluminosa	Pós-orogénicos a anorogénicos; heterogéneos	Subaluminoso a ligeiramente peraluminoso	Protólitos mistos ou assimilação de rochas supracrustais por granitos NYF	–

* peraluminoso, $A/CNK > 1$; subaluminoso, $A/CNK \approx 1$; metaluminoso, $A/CNK < 1$ com $A/NK > 1$; subalcalino, $A/NK \approx 1$; peralcalino, $A/NK < 1$, onde $A = Al_2O_3$, $CNK = CaO + Na_2O + K_2O$, e $NK = Na_2O + K_2O$. Valores moleculares de Černý & Ercit (2005)

Os filões mineralizados do Campo Litífero do Barroso-Alvão pertencem à subclasse Elementos Raros – Li (REL-Li), tipo complexo, subtipo espodumena, petalite ou lepidolite consoante a fase mineral dominante. Utilizando a classificação petrogenética, também se pode considerar que os pegmatitos pertencem à família LCT (Lima, 2000).

2.3. Zonamento

O zonamento é em grande parte uma característica dos pegmatitos que os permite distinguir das restantes rochas plutónicas e que ocorre a diferentes escalas: à escala regional, que se manifesta pelo aumento da complexidade química com o aumento da distância à fonte; à escala interna, que se manifesta por variações tanto a nível mineralógico e geoquímico como textural (London, 2008, 2014).

2.3.1. Zonamento regional

Segundo Černý (1991b), os pegmatitos da família LCT mostram algum grau de zonamento geoquímico regional em relação aos granitos associados. O zonamento concêntrico dito perfeito não é comum, devido ao papel da estruturação das rochas encaixantes na distribuição tridimensional dos pegmatitos e o nível de erosão atingido. Porém é perceptível uma disposição dos pegmatitos à volta do plutão parental (aflorante ou inferido). Nessa disposição, os pegmatitos estéreis e menos evoluídos localizam-se próximos ao plutão, dando lugar a pegmatitos sucessivamente enriquecidos em elementos raros com o aumento da distância à fonte, onde os pegmatitos mais distais também são os mais fracionados e menos abundantes (Figura 2).

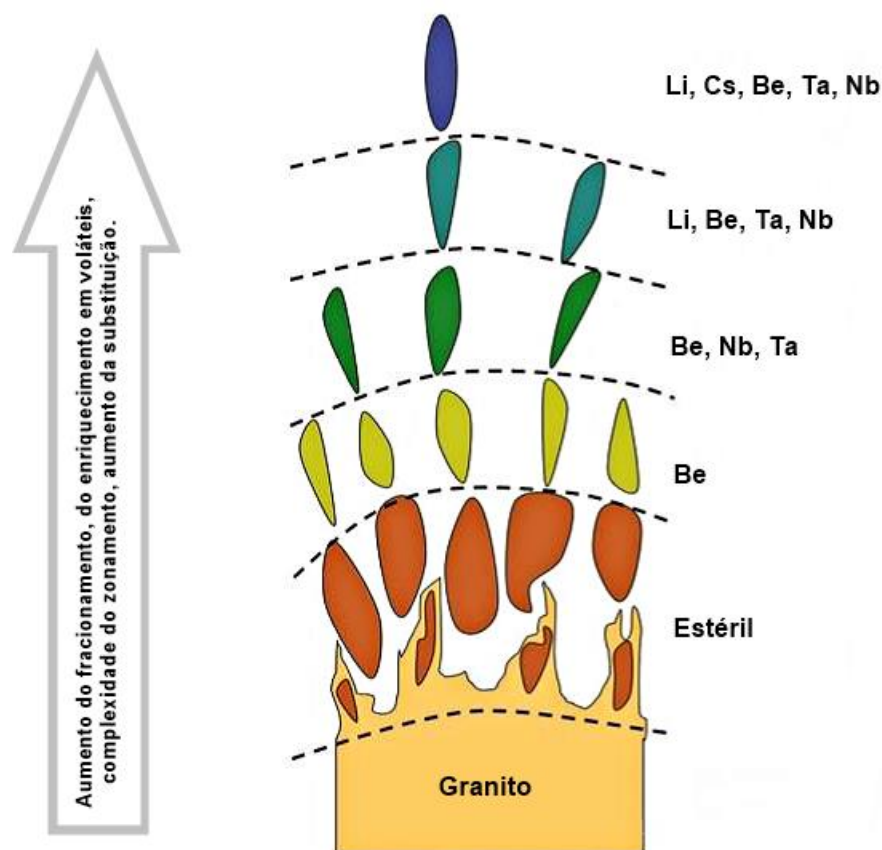


Figura 2 – Zonamento regional para a família LCT. Adaptado de London (2008).

Para a família LCT, dos pegmatitos proximais para os distais, foi definida a seguinte sequência espacial (Černý, 1991b): 1) estéreis; 2) tipo elementos raros; 3) subtipo berilo-columbite; 4) subtipo berilo-columbite-fosfato; 5) subtipos espodumena ou petalite ± amblygonite; 6) subtipo lepidolite; 7) tipo albite-espodumena; 8) tipo albite.

Os pegmatitos fracionados surgem nas zonas distais pois a maior parte dos voláteis e fundentes (agentes de fluxo) como H_2O , F, B, P, Li, Rb, Cs, tendem a reduzir a viscosidade, aumentando a mobilidade do fundido (“*melt*”) (Černý, 1991b).

2.3.2. Zonamento interno

A complexidade dos pegmatitos é muito variável. Uns podem apresentar apenas os constituintes comuns das rochas ígneas, outros podem ser extremamente complexos onde os minerais se dispõem em sequências zonadas. A maior parte dos pegmatitos do tipo LCT apresentam algum grau de zonamento concêntrico, ainda que irregular, a nível mineralógico e textural. Contudo, a inexistência de zonamento interno não implica uma composição primitiva (London, 2008).

A terminologia mais utilizada para descrever o zonamento interno dos pegmatitos foi proposta por Cameron (1949) que, de acordo com aspetos mineralógicos e texturais, considerou três unidades principais: unidades de cristalização primária, unidades de substituição e preenchimento de fraturas (*in* London, 2014).

Na unidade de cristalização primária são reconhecidas as seguintes zonas (Cameron et al., 1949 *in* London, 2014):

- I. **Contacto** – É uma camada fina que envolve o pegmatito e contacta com as rochas hospedeiras (Figura 3). Tipicamente apresenta grão fino e textura hipidiomórfica granular e é composta principalmente por quartzo, moscovite e albite, e minerais acessórios como turmalina, granada, apatite e berilo.

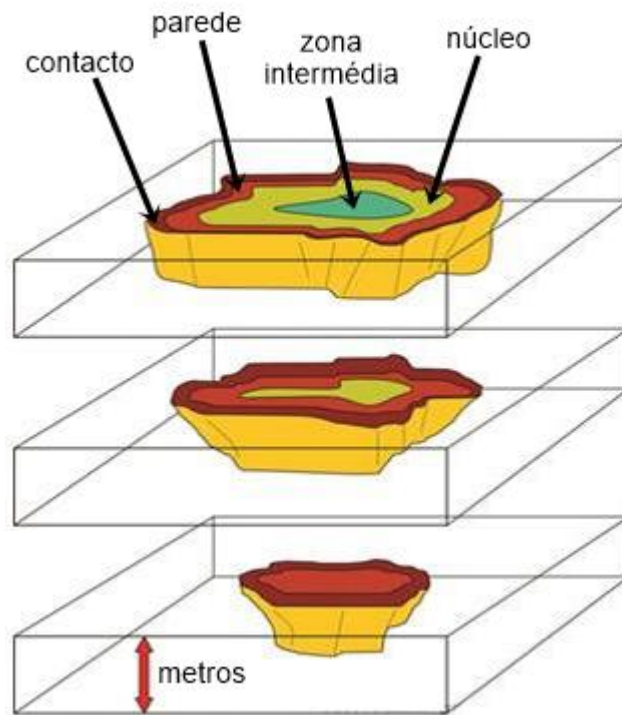


Figura 3 – Diagrama generalizado de um pegmatito zonado. Adaptado de London (2008).

- II. **Parede** – Apresenta-se como uma faixa mais espessa em relação à zona anterior, que pode envolver completamente ou não, o pegmatito. A mineralogia desta zona é semelhante à do contacto, porém com um grão superior e marcada pela orientação anisotrópica de cristais alongados, como turmalina, berilo, micas e feldspatos, direcionados para o interior do pegmatito. Intercrescimentos gráficos de pertite e quartzo são comuns.

- III. Zonas intermédias** – São geralmente as zonas mais possantes dos pegmatitos e podem apresentar distribuição simétrica ou assimétrica, contínua ou descontínua, ao longo do pegmatito. Apresentam um aumento acentuado no tamanho dos cristais e tendem a ser dominadas por uma ou duas espécies minerais (microclina pertítica, plagioclase, moscovite, espodumena, petalite, montebrasite) em associação com quartzo.
- IV. Núcleo** – É a zona mais interna do pegmatito e de proporção variável, onde uma massa única ou repetições sucessivas da mesma mineralogia, na mesma sequência posicional ocorrem. A mineralogia pode ser bastante variada mas geralmente consiste numa massa monomineral de quartzo.

As unidades de substituição e preenchimento de fraturas são essencialmente unidades secundárias posteriores à cristalização primária.

As unidades de substituição são essencialmente reconhecidas por evidências de processos de substituição de minerais originais por outros. O pseudomorfismo é um desses casos, onde se observam minerais ou associações mineralógicas que conservaram características morfológicas da associação mineralógica anterior.

O preenchimento de fraturas é pouco abundante mas comum. Geralmente é composto por quartzo, apesar de também ser possível o preenchimento por minerais que migrem de outras zonas do pegmatito ao longo de fraturas.

2.4. Condições de pressão e temperatura

Para perceber a origem dos pegmatitos, é necessário determinar as condições a que se formaram, nomeadamente condições de pressão (P) e temperatura (T) (London, 2008).

A maior parte dos pegmatitos não apresenta qualquer tipo de foliação, ao contrário das rochas metamórficas onde estão instalados. Tal facto, aliado à instalação dos pegmatitos geralmente em zonas de fraqueza como sistemas de falhas, permite estabelecer uma relação temporal entre os pegmatitos e a rocha encaixante, na medida em que os pegmatitos são, não só, mais recentes que o encaixante, mas também posteriores ao pico térmico do metamorfismo regional. Assim, as condições P-T correspondentes ao pico máximo de metamorfismo podem ser consideradas estimativas máximas para a instalação e génese dos pegmatitos (London, 2008).

Com base es estudos experimentais, London & Burt (1981a, b) e London (1984) estabeleceram um diagrama de fases para aluminossilicatos de lítio (Figura 4). Sendo a petalite, espodumena e eucryptite os aluminossilicatos mais frequentes de lítio, as suas condições de estabilidade são ferramentas valiosas na análise petrogenética de pegmatitos litiníferos (London, 1984).

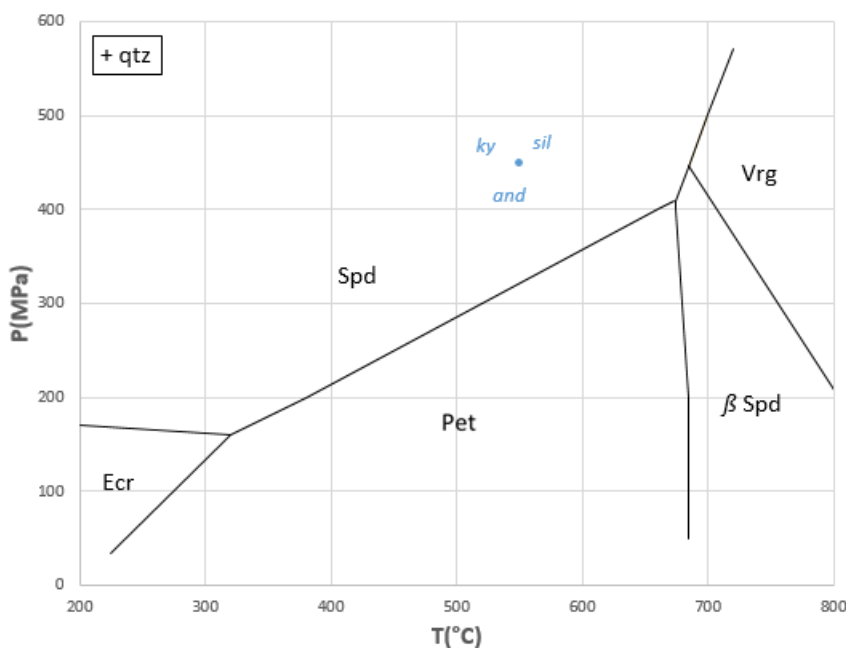


Figura 4 – Campos de estabilidade P-T dos aluminossilicatos de lítio do sistema $\text{LiAlSiO}_4\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ segundo London (1984). Ecr – eucryptite; Spd – Espodumena; Pet – Petalite; Vrg – Virgilite; β Spd – β -espodumena. Ponto triplo dos polimorfos de Al_2SiO_5 (a azul, 450 ± 50 MPa, $550 \pm 35^\circ\text{C}$) segundo Pattison (1992). ky – cianite; and – andaluzite; sil – silimanite.

A reação mais importante neste diagrama é a reação $\text{Pet} \rightarrow \text{Spd} + 2 \text{Qtz}$, que permite separar os pegmatitos com espodumena dos pegmatitos com petalite primária. Segundo London (1984), as reações de estabilidade entre a petalite e espodumena são mais dependentes da pressão do que da temperatura, tendo em conta o declive da reta da reação, isto porque, sendo a espodumena ou a petalite o primeiro aluminossilicato a cristalizar, a profundidade de instalação terá mais influência do que as diferenças de temperatura a que ocorre a saturação em aluminossilicatos de lítio. Assim, a espodumena é indicativa de pressões mais elevadas de instalação, ao contrário da petalite que corresponde a pressões mais baixas. A substituição isoquímica da petalite ocorre principalmente por diminuição da temperatura isto porque, em condições de equilíbrio, a petalite é estável a condições $550\text{-}680^\circ\text{C}$ e 200 MPa e a $635\text{-}680^\circ\text{C}$ e 400 MPa mas abaixo das temperaturas mínimas, ocorrerá a substituição isoquímica por espodumena e quartzo.

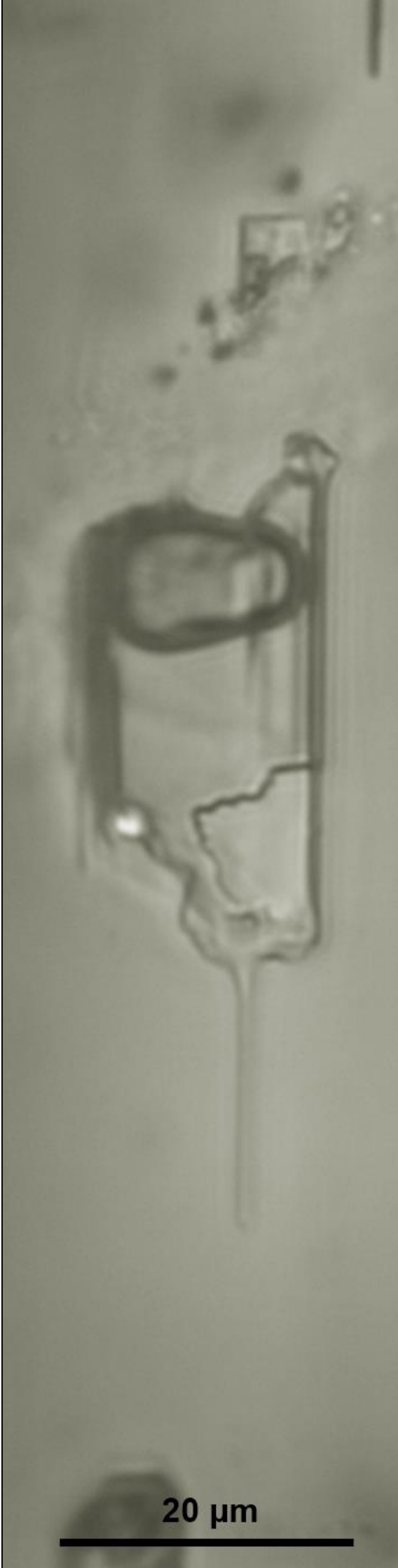
2.5. Génese pegmatítica

Como foi referido no início deste capítulo, vários modelos foram propostos para explicar a génese de pegmatitos ao longo dos anos. Desde autores que defendiam uma origem ígnea, outros hidrotermal, outros um regime de transição, e ainda origem anatética, não existe um modelo globalmente aceite pela comunidade científica e que explique toda a diversidade destas rochas.

A maioria dos cientistas considera que os pegmatitos são produtos de fundidos residuais derivados da cristalização de plutões graníticos, na qual se concentraram elementos incompatíveis, fundentes, elementos raros e voláteis (Simmons & Webber, 2008).

Durante vários anos, o modelo proposto por Jahns & Burnham (1969) (*in* Simmons & Webber, 2008) foi o mais aceite para explicar a evolução interna em pegmatitos zonados. Este postula que os pegmatitos evoluem de fundidos residuais graníticos, pela cristalização em equilíbrio de duas fases coexistentes, nomeadamente fundidos graníticos e fluidos aquosos, a temperaturas de ou ligeiramente abaixo o *liquidus* do sistema granítico-H₂O. À medida que a cristalização prossegue, os fluidos aquosos atuam como fase incompatível, saturando o sistema. Nesse momento ocorre a transição do sistema granítico para o pegmatítico, onde uma fração vapor aquosa se separa do fundido silicatado. A interação entre ambos é responsável pelas texturas pegmatíticas.

Outro modelo mais recente denominado “*Constitutional zone-refining*” foi proposto por Morgan & London (1999) e London (2005a, b) (*in* Simmons & Webber, 2008). Este processo envolve cristalização em desequilíbrio de um fundido silicatado sobreaquecido abaixo da temperatura de *liquidus*. O intervalo entre o arrefecimento e o início da cristalização produz um fundido silicatado sobressaturado em voláteis e agentes de fluxo, que se acumulam na frente de cristalização, numa faixa entre o cristal e o fundido, denominada “*boundary layer*”. O fundido deve ser algo viscoso, não necessariamente sólido, que impeça a retrodifusão dos elementos excluídos. À medida que decorre a cristalização, aumenta a concentração destes componentes em relação à composição do fundido, promovendo a redução da temperatura de *solidus*. A *boundary layer* avança em direção às zonas internas do pegmatito. Nas fases finais de cristalização, pode evoluir uma fase vapor aquosa que dará origem a cavidades miarolíticas e associações minerais exóticas. As texturas no pegmatito estarão dependentes do grau de sobreaquecimento, taxa de nucleação e taxa de crescimento (London, 2008; Simmons & Webber, 2008).



CAPÍTULO 3

Inclusões Fluidas

Foto de capa: Inclusão fluída pseudosecundária em espodumena com uma fase sólida.

3 – Inclusões Fluidas

O estudo de inclusões fluidas pode ser considerado um campo relativamente moderno da geologia, apesar de a existência de vacúolos preenchidos por fluidos em minerais ter sido mencionada ainda durante o séc. XVIII por Dolomieu (1792) (*in* Goldstein & Reynolds, 1994). Os primeiros estudos, já no séc. XIX, foram essencialmente observacionais e descritivos, salientando Davy (1822) e Brewster (1826) (*in* Shepherd et al., 1985).

Em 1858, Sorby apresentou um trabalho pioneiro na área. Após uma revisão exaustiva da literatura anterior, Sorby conseguiu relacionar as suas observações aos resultados microtermométricos obtidos, mostrando que é possível determinar as condições de formação de minerais e assim compreender processos geológicos a maior escala (*in* Dubois, 2003). Porém, o trabalho de Sorby não foi bem aceite pela comunidade científica da altura e foi descredibilizado. Os avanços neste campo foram escassos até metade do séc. XX, altura em que o estudo neste campo foi reiniciado e evoluiu quase exponencialmente (Shepherd et al., 1985).

A segunda metade do séc. XX foi marcada pelo surgimento de “verdadeiras” platinas microtermométricas, que foram aplicadas na investigação de depósitos minerais por Roedder (1962, 1963). O estudo evoluiu posteriormente para a aplicação em prospeção de jazigos metálicos (*in* Dubois, 2003).

Seguiram-se evoluções nas técnicas analíticas existentes, nomeadamente no melhoramento e calibração de platinas microtermométricas (Poty et al., 1976; Shepherd, 1981) e o surgimento da espectroscopia Raman, que permitiu a identificação e quantificação de fases individuais voláteis e sólidas presentes nas IF (Rosasco & Roedder, 1975; Dhamelin-court et al., 1979) (*in* Dubois, 2003). Ainda nesta área salientam-se trabalhos de determinação composicional de fluidos e aplicação de técnicas Raman, em Rosasco et al. (1974, 1975, 1979), Guilhaumou et al. (1978, 1981), Dubessy et al. (1982, 1989, 1992), Pasteris et al. (1987), Burke (1987, 2001), (*in* Guedes & Prieto, 2014), Frezzotti et al. (2012), Prieto et al. (2012).

Em paralelo foram desenvolvidos estudos no campo da modelação termodinâmica de diversos sistemas, em especial para fluidos carbónicos e aquo-carbónicos, nomeadamente, Bowers & Helgeson (1983), Van den Kerkhof (1988), Thiery et al. (1994), Bakker et al. (1996), Thiery & Dubessy (1998) (*in* Dubois, 2003), entre outros. Aliados a estes modelos e às equações de estado que daí surgiram, foram

criados programas informáticos que permitissem calcular automaticamente as propriedades P-V-T-X dos fluidos, utilizando dados obtidos no estudo das inclusões fluidas (Brown, 1989; Bakker, 1997, 2003).

Muitas outras publicações de interesse surgiram ao longo dos anos, desde métodos de caracterização e interpretação de dados, aplicação de técnicas analíticas, estudos experimentais, contribuições para a compreensão da génese de jazigos minerais (Roedder & Skinner, 1968; Roedder, 1972, 1981, 1992a, b; Roedder & Bodnar, 1980, 1997; Hollister et al., 1981; Bodnar, 1983; Norman & Sawkins, 1987; Boiron et al., 1992; Hall & Wheeler, 1992; Rosso & Bodnar, 1995; Thomas et al., 2006; Thomas & Davidson, 2007) e ainda livros com diversas temáticas na área de inclusões fluidas (Ermakov, 1950; Deicha, 1955; Roedder, 1984; Shepherd et al., 1985; Goldstein & Reynolds, 1994; Samson et al., 2003).

Em Portugal, no estudo de inclusões fluidas salienta-se Noronha (1990, 1998); Guedes et al. (1997, 1999, 2002); Dória (1999); Guedes & Noronha (2000, 2002a, b); Guedes (2001) e Freitas (2014). Propriamente na zona do Barroso-Alvão, destacam-se Dória (1989), Charoy et al. (1992), Lima et al. (1999b, 2001, 2003d), Lima (2000), Vieira (2003) e Martins (2009).

3.1. Noções gerais

As inclusões fluídas (IF) são bastante comuns nos minerais. Cada centímetro cúbico de quartzo por exemplo, pode conter milhões de inclusões fluidas (Roedder, 1984). Segundo Bodnar (2003), é mais comum encontrar IF opticamente resolúveis ($> 1 \mu\text{m}$), do que encontrar cristais sem IF visíveis.

Quando um mineral cristaliza a partir de um fluido homogéneo, as irregularidades na superfície de crescimento do mineral produzem micro-cavidades que são preenchidas por porções do fluido contemporâneo. Com o subsequente crescimento do mineral hospedeiro, as irregularidades são envolvidas e seladas, resultando em inclusões fluídas (Roedder, 1984; Goldstein & Reynolds, 1994).

Inclusões fluidas são assim relíquias da(s) fase(s) que intervieram na génese do mineral hospedeiro e ficaram aprisionadas em pequenas lacunas num dado momento da história do mineral (Noronha, 1998). Numa analogia de Goldstein & Reynolds (1994), funcionam como cápsulas do tempo, guardando informações antigas sobre a

composição, sobre a temperatura e pressão (geotermobarometria) dos fluidos formadores dos minerais, constituindo o único meio direto de estudo. Por vezes são o único meio de obter tais informações.

As inclusões fluidas podem apresentar várias combinações de fases e em proporções variáveis. Geralmente apresentam mais que uma fase à temperatura ambiente por exemplo, uma fase líquida e uma fase vapor, sendo esta última resultante da contração do fluido, que é superior à do mineral hospedeiro (Roedder, 1984). A presença de outras fases também é comum, como fases sólidas ou várias fases líquidas (fluidos imiscíveis).

Os campos de aplicação das inclusões fluidas são vastos e variados e apesar de muitas vezes se focarem na metalogenia e depósitos minerais, o seu estudo é aplicado em áreas como: ambientes hidrotermais; ambientes sedimentares e processos diagenéticos; ambientes metamórficos; exploração de petróleo; reconstrução de evoluções tectónicas; gemologia; paleoclimatologia, entre outros (Roedder, 1984; Shepherd et al., 1985; Goldstein & Reynolds, 1994).

3.2. Classificação

Existem várias classificações de inclusões fluidas (Roedder, 1984; Goldstein, 2003) no entanto a mais útil (classificação paragenética) relaciona o momento de aprisionamento da IF relativamente ao mineral hospedeiro, utilizando os termos: primárias, secundárias ou pseudosecundárias (*in* Bodnar, 2003). Uma correta distinção, que nem sempre é fácil, permite uma abordagem adequada ao problema geológico em questão, uma vez que cada geração de IF reflete um determinado evento na história evolutiva de uma rocha.

3.2.1. Classificação paragenética

- **Primárias** – Formadas durante e em resultado direto da cristalização do mineral hospedeiro, instalando-se geralmente ao longo das zonas de crescimento. São uma relíquia da solução presente no momento da formação do mineral e indicadoras das condições de cristalização do mineral hospedeiro (Roedder, 1984; Bodnar, 2003).

Critérios para origem primária (Roedder, 1984; Shepherd et al., 1985):

- I. As IF são paralelas às zonas de crescimento ou faces do cristal (Figura 5);
- II. Ocorrem numa distribuição tridimensional aleatória;
- III. Ocorrem isoladas, a distância $> 5x$ o seu diâmetro, em relação às inclusões adjacentes;
- IV. Possuem dimensão considerável relativamente ao cristal (diâmetro $> 0,1x$ a dimensão do cristal).

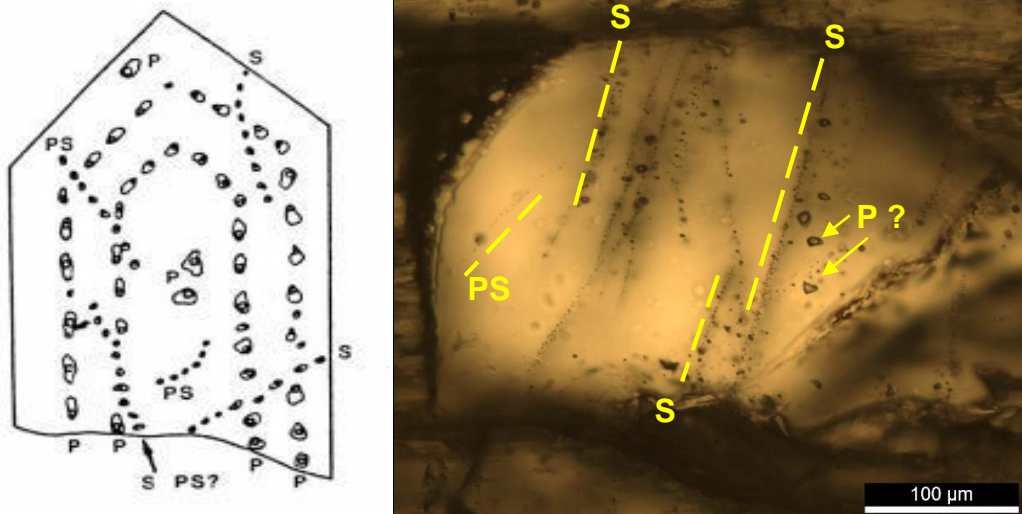


Figura 5 – Esq.: Padrão de distribuição teórico de IF primárias (P), pseudosecundárias (PS) e secundárias (S) (adaptado de Shepherd et al., 1985). Dir.: Exemplo num cristal de quartzo. Nicóis //.

- **Secundárias** – São IF aprisionadas em zonas deformadas e fraturas cicatrizadas posteriores à cristalização do mineral hospedeiro. Ocorrem em trilhos ou grupos que frequentemente ultrapassam os limites do cristal (Roedder, 1984; Bodnar, 2003).

Critérios para origem secundária (Roedder, 1984; Shepherd et al., 1985):

- I. As IF ocorrem em grupos planares, delineando fraturas cicatrizadas;
 - II. Apresentam formas achatadas ou irregulares.
- **Pseudosecundárias** – Formam-se durante o crescimento do mineral, mas não como resultado direto do crescimento deste. Ocorrem em trilhos ao longo de microfraturas cicatrizadas que terminam abruptamente em zonas de crescimento. O seu aprisionamento é seguido por um novo crescimento do mineral (Roedder, 1984; Bodnar, 2003).

Critérios para origem pseudosecundária (Roedder, 1984; Shepherd et al., 1985):

- I. Ocorrência similar às IF secundárias, com a diferença de que os planos de fratura terminam numa zona de crescimento do cristal.

Goldstein & Reynolds (1994) introduziram o conceito de FIA – *Fluid Inclusion Assemblage* (Associação de Inclusões Fluidas) que descreve o conjunto mais restrito de IF, petrograficamente associadas, formadas no mesmo evento, aproximadamente nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição. A aplicação deste conceito é muitas vezes difícil, pois geralmente na mesma área distribuem-se várias gerações de IF, como populações de IF primárias intersetadas por múltiplos alinhamentos de IF secundárias.

Também é comum o uso da classificação proposta por Shepherd et al. (1985), baseada na composição dos fluidos e número de fases presentes na inclusão à temperatura ambiente. Porém a sua nomenclatura pode gerar confusão com a nomenclatura de Boiron et al. (1992) e Cathelineau et al. (1993b) (*in* Guedes, 2001), usada neste trabalho e como tal não será aprofundada.

3.3. Representatividade dos fluidos

O princípio fundamental subjacente ao estudo de inclusões fluidas baseia-se na suposição de que os fluidos aprisionados são representativos da solução original, porém são reconhecidos casos em que as inclusões aprisionaram fluidos heterogéneos, resultando em inclusões com diferentes composições e proporções de fase.

Para validar os dados obtidos no estudo de IF, é necessário estabelecer algumas premissas comumente designadas por “Regras de Roedder” (Bodnar, 2003):

- I. A inclusão aprisionou um único fluido, homogéneo;
- II. Uma vez aprisionado, o fluido (mais propriamente a composição) não é modificado – sistema isoplético;
- III. O volume permanece constante após o aprisionamento – sistema isocórico.

3.3.1. Modificações após o aprisionamento

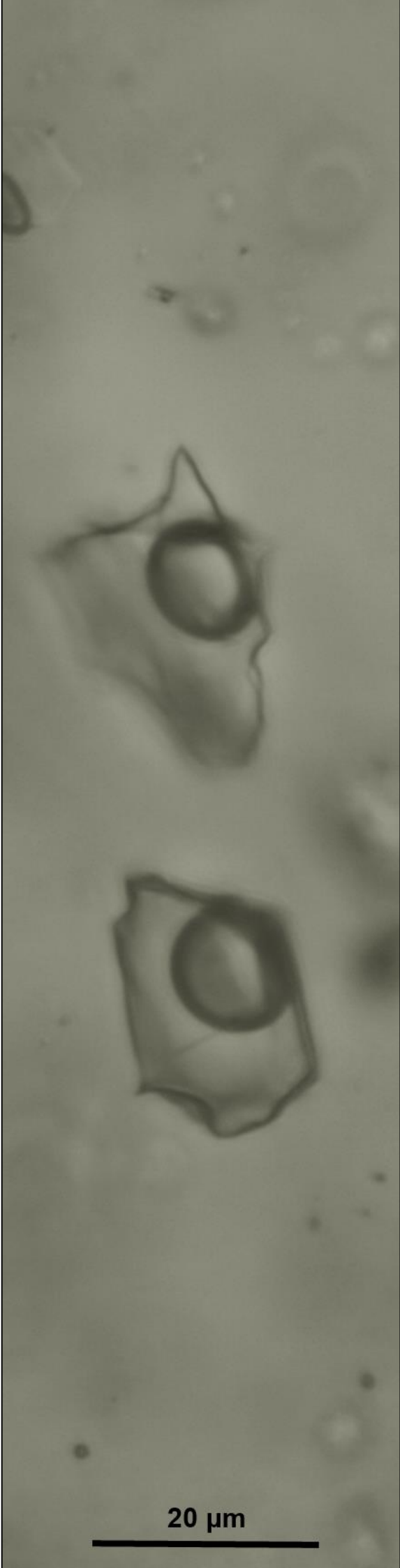
Além das esperadas mudanças de fase que ocorrem nos fluidos após o aprisionamento, podem surgir processos que afetem as inclusões fluidas e modifiquem

os fluidos, pondo em causa as premissas anteriores e conseqüentemente, a representatividade dos fluidos. Estas modificações incluem mudanças na forma e volume das inclusões, alterações na composição do fluido, inclusive perdas totais do fluido original. Estes são (Roedder, 1984; Goldstein & Reynolds, 1994):

- **Reação com o mineral hospedeiro** – estão incluídas a precipitação de “*daughter minerals*” e precipitação/recristalização do mineral hospedeiro nas paredes da inclusão. Estas reações alteram a composição dos fluidos e a morfologia e volume da inclusão.
- **Necking-down** – é um fenómeno de dissolução-precipitação, que ocorre à medida que o mineral hospedeiro arrefece, provocando estrangulamentos na inclusão, ou seja, divisões em inclusões mais pequenas. Dependendo do momento em que ocorreu o fenómeno, as inclusões geradas podem possuir diferentes densidades e composição e como tal nenhuma delas é representativa do fluido original. Em última instância, este processo origina inclusões com forma de cristal negativo, que não são mais que uma expressão da forma cristalográfica do mineral hospedeiro.
- **Decrepitação** – ocorre de forma natural ou em laboratório, devido a mudanças na pressão interna do mineral hospedeiro. Quando a pressão interna supera a resistência das paredes da inclusão, ocorre uma “explosão” com perda parcial ou total do conteúdo.
- **Leakage** – designa (normalmente) perda do fluido parcial ou total, em pequenas deslocações e microfraturas por episódios de deformação do mineral hospedeiro (*leakage out*). Além da fuga de fluido, estas fraturas podem induzir a contaminação dos fluidos existentes na inclusão por entrada de fluidos tardios (*leakage in*).

CAPÍTULO 4

Contexto geológico

A vertical, grayscale micrograph showing two diatoms. The diatoms are elongated, roughly rectangular or oval in shape, and feature a prominent, dark, circular central structure. The background is a light, grainy texture. At the bottom left, there is a horizontal scale bar with the text "20 µm" above it.

20 µm

Foto de capa: Inclusões fluidas primárias em quartzo hialino.

4 – Contexto geológico

4.1. Enquadramento geográfico

A região de Covas do Barroso, freguesia do concelho de Boticas, enquadra-se numa vasta área geologicamente conhecida por campo aplitopegmatítico do Barroso-Alvão. Este situa-se entre as serras do Barroso, Cabreira e Alvão e ocupa, geograficamente, parte dos concelhos de Boticas, Montalegre, Ribeira de Pena e Vila Pouca de Aguiar, pertencentes ao distrito de Vila Real e ainda Cabeceiras de Basto, pertencente ao distrito de Braga.

A região é abrangida pelas seguintes folhas da Carta Militar do Instituto Geográfico do Exército, à escala 1/25 000: 44 – Ruivais, 45 – Alturas do Barroso, 59 – Dornelas, 60 – Vidago, 73 – Ribeira de Pena e 74 – Vila Pouca de Aguiar (Figura 6).

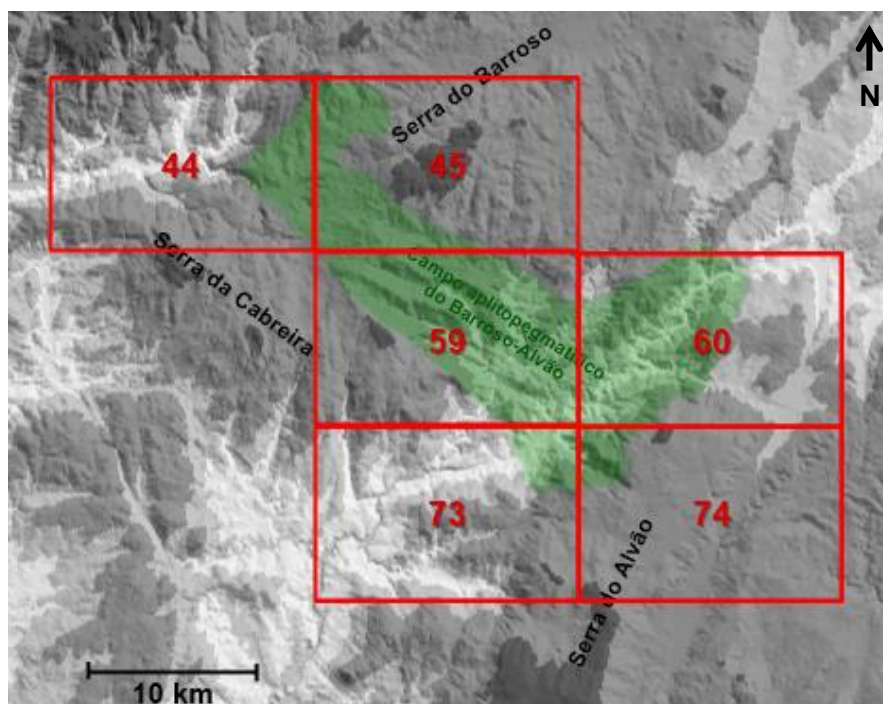


Figura 6 – Cobertura do campo aplitopegmatítico do Barroso-Alvão pela cartografia militar à escala 1/25 000.

4.2. Enquadramento geológico

O campo aplitopegmatítico do Barroso-Alvão, situa-se na Zona da Galiza – Trás-os-Montes (ZGTM), próximo ao limite com a Zona Centro-Ibérica (ZCI) e a oeste da falha Régua-Verín (Ribeiro, 1974 *in* Ribeiro, 1998). É em seqüências

metassedimentares, principalmente do Silúrico, que afloram centenas de pegmatitos, aplitos e aplitopegmatitos, especialmente relacionados com os granitos de duas micas.

Na região afloram granitos sintectónicos de duas micas (Granitos das serras do Barroso e da Cabreira) e granitos pós-tectónicos biotíticos (Maciço de Vila Pouca de Aguiar e Gerês) (Figura 7).

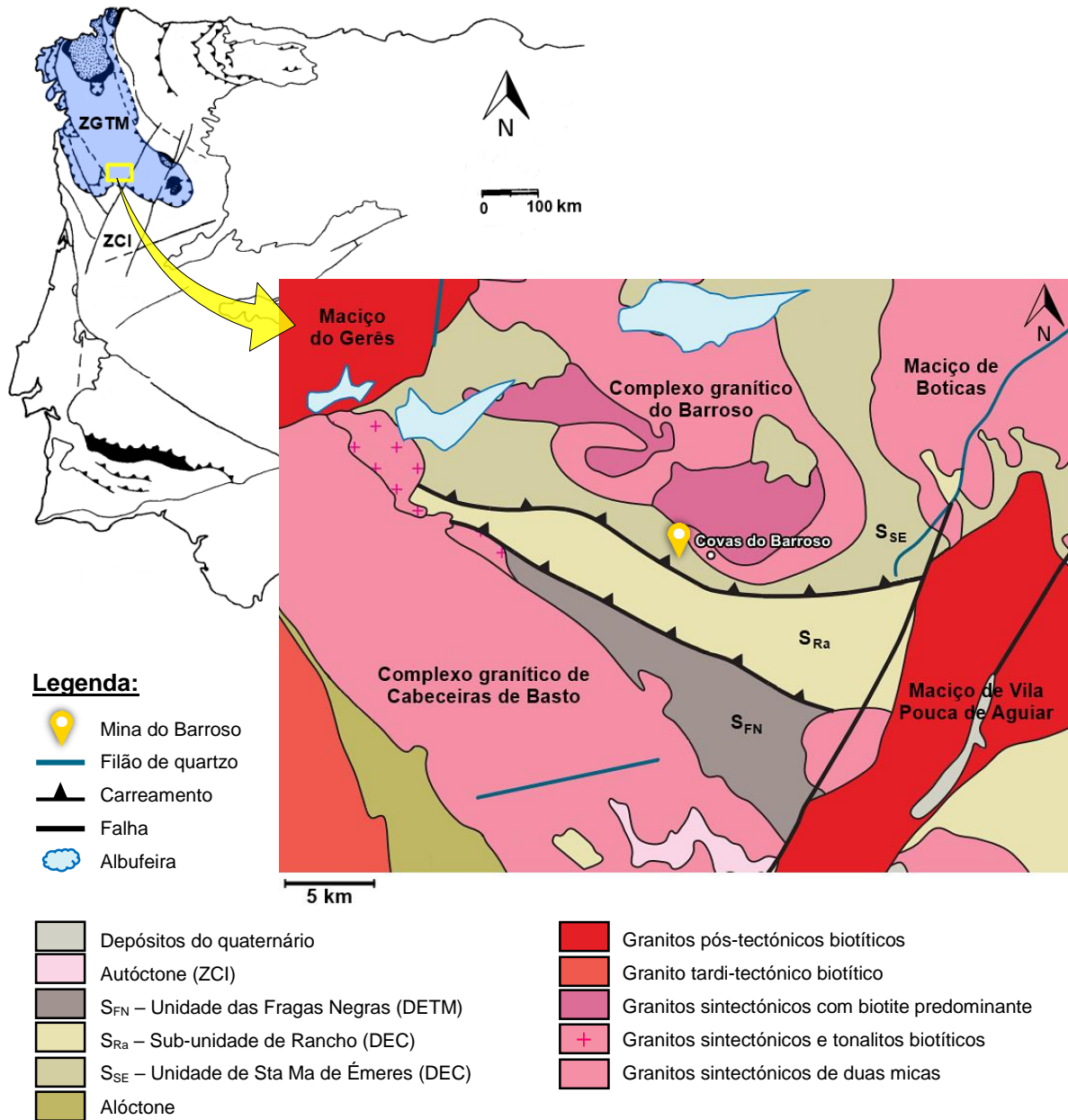


Figura 7 – Localização do campo aplitopegmatítico do Barroso-Alvão na Zona da Galiza – Trás-os-Montes (ZGTM). Adaptado de Dias & Ribeiro (1995). Em pormenor é possível observar o mapa geológico simplificado do campo aplitopegmatítico, adaptado de IGME & LNEG (2015). ZCI – Zona Centro-Ibérica; DETM – Domínio Estrutural de Tresminas; DEC – Domínio Estrutural de Carrzedo.

Este campo abrange parte das folhas 6-A – Montalegre, 6-B – Chaves, 6-C – Cabeceiras de Basto e 6-D – Vila Pouca de Aguiar da Carta Geológica de Portugal, à escala 1/50 000.

4.2.1. Caracterização estrutural

A ZGTM é internamente dividida em mantos carreados de carácter alóctone e parautóctone. Do topo para a base temos: Complexo Alóctone Superior (CAS); Complexo Ofiolítico (CO); Complexo Alóctone Inferior (CAI) e Complexo de Mantos Parautóctones (CMP) (Rodrigues et al. 2013).

A ZGTM, tal como a ZCI, segundo Ribeiro (1974), Noronha et al. (1979) e Dias & Ribeiro (1994) (*in* Ribeiro, 1998), devem a sua estruturação às três fases tectónicas D₁, D₂ e D₃, da Orogenia Varisca/Hercínica, responsáveis respetivamente pelas foliações S₁, S₂ e S₃ (Figura 8).

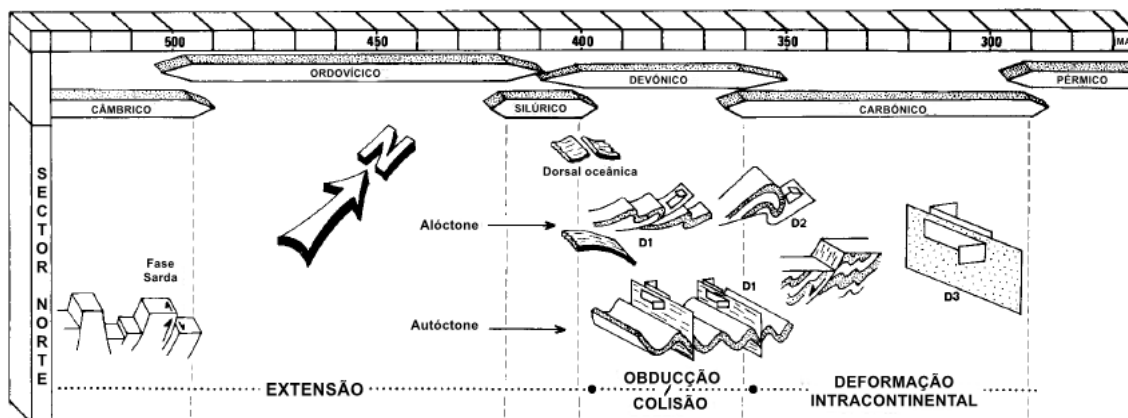


Figura 8 – Esquema representativo com características e cronologia dos principais eventos de deformação que afetaram o sector norte da Península Ibérica. A orogenia hercínica inicia-se com o período de obdução/colisão durante o Devonico e estende-se ao final do Carbonico. Adaptado de Dias & Ribeiro (1995).

A primeira fase (D₁), compressiva, atuou em todos os terrenos, desenvolvendo dobramento de orientação predominante NW-SE, que no caso do parautóctone apresenta plano axial de vergência variável. A xistosidade é paralela à estratificação (S₁//S₀).

A segunda fase (D₂), tangencial, decorreu da anterior e atuou sobretudo no alóctone e parautóctone. Gerou sobras deitadas, de flanco inverso muito curto, relacionadas à acentuação da vergência para SE.

A terceira fase (D_3) afetou todos os terrenos de modo idêntico, gerando dobramento largo de pequena amplitude, de eixo coaxial com D_1 e plano axial N100-120°, subvertical. Nesta fase desenvolveram-se simultaneamente zonas de cisalhamento dúctil, verticais.

No final da fase D_3 (tardi- e pós- D_3), a deformação dúctil-frágil e frágil provocou o desenvolvimento de falhas principais NNE-SSW, com fraturação conjugada NNW-SSE. A falha Régua-Verín, de orientação NNE-SSW é um desses exemplos, nucleada na fase D_3 e reativada posteriormente como falha de desligamento (Batista, 1998 *in* Noronha et al., 2013).

4.2.2. Rochas metassedimentares

As sequências metassedimentares encaixantes dos aplitopegmatitos são essencialmente unidades do Complexo de Mantos Parautóctones, que possuía a anterior designação de Domínio Peritransmontano, segundo Ribeiro (1974) (*in* Ribeiro et al., 2000). Consistem em rochas bastante diversificadas do ponto de vista litológico, de idade predominantemente silúrica. A idade e carácter parautóctone desta sucessão, têm sido alvo recorrente de discussão, uma vez que apresenta grande complexidade estrutural e escasso registo paleontológico (Rodrigues et al., 2013). A grande maioria das unidades do CMP são atribuídas ao Silúrico e em menor número, ao Devónico, mas trabalhos de datação radiométrica e paleontológica de Rodriguez et al. (2004) e Valverde-Vaquero (2005) no norte da Galiza, revelaram, por correlação, idades Ordovícicas em algumas unidades do CMP (*in* Rodrigues et al., 2013).

No que respeita à cartografia da zona em estudo, estas formações possuem designações distintas na cartografia à escala 1/50 000, em especial na folha 6-C e 6-D, porém, são correlacionáveis do ponto de vista litológico ou litoestratigráfico.

Na folha 6-C, as unidades cartografadas possuem as designações S^a , S^b e S^c . Já na folha 6-D, os metassedimentos incluem-se em dois domínios estruturais diferentes, que Ribeiro (1998) definiu, essencialmente com base em critérios litoestratigráficos, mas também litogeoquímicos e estruturais. Assim, o domínio inferior designa-se por Domínio Estrutural de Três Minas (DETM) e o superior, Domínio Estrutural de Carrzedo (DEC) (Figura 9).

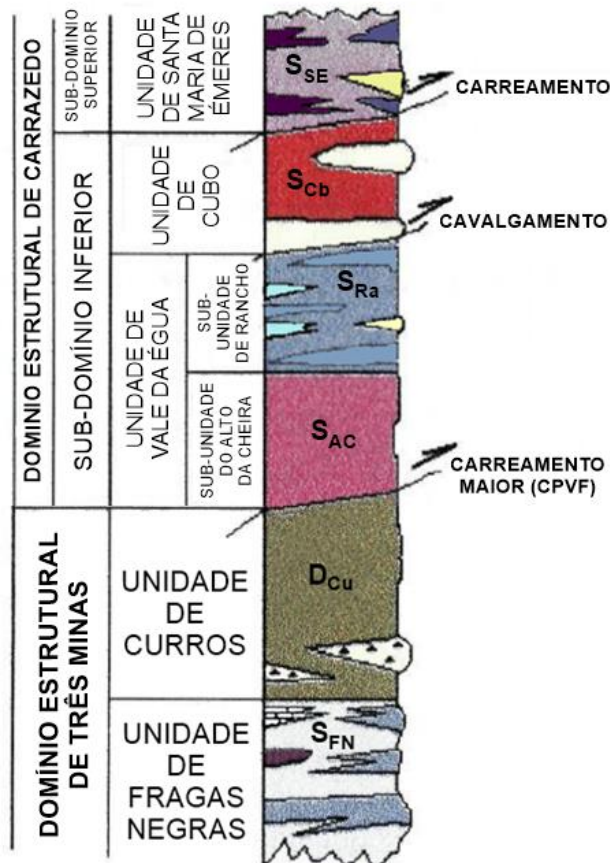


Figura 9 – Coluna litoestratigráfica das unidades do DETM e DEC. Adaptado de Ribeiro (1998).

Estes dois domínios correspondem, respetivamente, ao Domínio Parautóctone Inferior e Domínio Parautóctone Superior, de Meireles et al. (1995) (*in* Rodrigues et al., 2003). A base do Domínio Parautóctone Inferior/ DETM é limitada pelo grande carreamento de Trás-os-Montes (MTMT) e a topo pelo Carreamento de Palheiros – Vila Flor (CPVF). O topo do Domínio Parautóctone Superior/ DEC é marcado pelo carreamento basal do Complexo Alóctone Inferior (CAI) (Rodrigues et al., 2013).

4.2.2.1. Domínio Estrutural de Três Minas (DETM)

O DETM, correspondente ao Domínio Parautóctone Inferior, encontra-se individualizado em duas unidades: Fragas Negras (FN) na base e Curros (Cu) a topo, que apresentam diferenças significativas em termos litológicos (Ribeiro, 1998). Estas unidades marcam a passagem de um ambiente anóxico e confinado na margem continental Gondwânica (Unidade FN), a um ambiente mais oxigenado de margem continental ativa (Unidade Cu) (Noronha et al., 2013).

A estruturação regional deve-se principalmente à fase D₃, que foi responsável pelo desenvolvimento de uma clivagem de crenulação (S₃), de plano axial N120°, muito mais penetrativa neste domínio que no DEC (Ribeiro, 1998).

Unidade das Fragas Negras (FN)

Constitui a base do DETM. É composta por quartzofilitos e filitos cinzentos a negros, com intercalações esporádicas de lilitos, que passam, por vezes, a quartzitos cinzentos. Apresentam ainda intercalações de rochas calcossilicatadas e carbonatadas negras. Esta unidade aflora em faixas estreitas alternadas de direção N120°E, plano axial sub-vertical e eixo sub-horizontal, em resultado de uma repetição por dobramento apertado (Ribeiro, 1998; Sant'Ovaia et al., 2011).

Assim, a unidade S^a (folha 6-C), possui equivalência litológica, na parte inferior, com a Unidade das Fragas Negras e na sua parte superior, com a unidade de Curros, que apenas foi individualizada no setor a E da falha Régua-Verín (Ribeiro & Noronha, 1997; Ribeiro et al., 1997; Noronha et al., 1998; Ribeiro, 1998; Ribeiro et al., 2000).

Unidade de Curros (Cu)

Encontra-se no topo da DETM. Possui natureza pelítica e homogeneidade litológica representada por filitos, localmente xistos cloritosos e finas intercalações milimétricas a centimétricas, de carácter gressoso, que marcam a estratificação (S₀) (Ribeiro, 1998; Sant'Ovaia et al., 2011).

4.2.2.2. Domínio Estrutural de Carrzedo (DEC)

O DEC, correspondente ao Domínio Parautóctone Superior, foi individualizado em três unidades litoestratigráficas: a Unidade de Vale da Égua (VE) na base, a qual se divide nas Sub-Unidades Alto da Cheira (AC) e Rancho (Ra); a Unidade de Cubo (Cb) e a Unidade de Santa Maria de Émeres (SE), a topo. A Unidade de Vale da Égua e Cubo constituem o Sub-Domínio Inferior, enquanto a Unidade de Santa Maria de Émeres constitui o Sub-Domínio Superior (Ribeiro, 1998).

A divisão em dois sub-domínios estruturais, deve-se à existência de uma repetição litológica por acidente tectónico. Ou seja, a Unidade de Vale da Égua, caracteriza-se por litologias vulcano-sedimentares na base, seguidas de litologias mais

ricas em matéria orgânica a topo. Segue-se a Unidade de Cubo, de natureza areno-pelítica. Por fim, a Unidade de Santa Maria de Émeres apresenta novamente litologias vulcano-sedimentares, seguidas de litologias mais ricas em matéria orgânica (Ribeiro, 1998; Sant’Ovaia et al., 2011). A unidade areno-pelítica a topo da Unidade de Santa Maria de Émeres encontra-se fora da área em estudo.

No DEC a estruturação regional resultou da fase D₂. A foliação gerada transpôs a foliação S₁, estando esta apenas preservada em “microlithons” nos níveis mais competentes (Ribeiro, 1998)

a) Sub-Domínio Inferior

Unidade de Vale da Égua (VE)

Como referido anteriormente, a unidade VE, apresenta duas sub-unidades com individualização litológica.

Sub-Unidade Alto da Cheira (AC)

Nesta sub-unidade predominam metavulcanitos ácidos com diferenciação metamórfica (listrados quartzo-feldspáticos), com intercalações de filitos cinzentos a negros e níveis centimétricos de rochas calcossilicatadas (Ribeiro, 1998; Sant’Ovaia et al., 2011). Não aflora a W da falha Régua-Verín.

Sub-Unidade de Rancho (Ra)

Predominam filitos cinzentos e xistos negros, com lilitos esporádicos que passam lateralmente a quartzitos cinzentos, intercalações de rochas calcossilicatadas e níveis quartzo-feldspáticos. Apresenta as mesmas características litológicas a E e W da falha Régua-Verín, sendo que é a única do Sub-Domínio Inferior individualizada a W da falha. (Ribeiro, 1998; Sant’Ovaia et al., 2011). É possível estabelecer uma equivalência entre esta sub-unidade e a unidade S^b da folha 6-C (Ribeiro et al., 2000).

Unidade de Cubo (Cb)

Apenas aflora a oriente da falha Régua-Verín e caracteriza-se por litologias siliciosas, nomeadamente quartzofilitos e quartzitos com algumas intercalações finas de

filitos e localmente, de metaconglomerados e microconglomerados. O contacto entre esta unidade e a subjacente corresponde a uma superfície de cavalgamento (Ribeiro, 1998; Sant'Ovaia et al., 2011)

b) Sub-Domínio Superior

Unidade de Santa Maria de Émeres (SE)

Como referido anteriormente, apresenta as características litológicas descritas nas duas sub-unidades da Unidade de Vale da Égua, ou seja, metavulcanitos ácidos, xistos negros e filitos, com intercalações de rochas calcossilicatadas e quartzitos.

Esta unidade é correlacionável, segundo Ribeiro et al. (2000), quer com a unidade S^c da folha 6-C, quer com a Unidade Superior (S) da folha 6-A.

4.2.3. Metamorfismo

As unidades parautóctones do campo aplitopegmatítico do Barroso-Alvão apresentam metamorfismo regional prógrado, típico de gradientes de média a baixa pressão e alta temperatura, que ocorrem nas zonas internas dos orógenos. O pico térmico terá sido atingido a $T = 500-550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P = 250-350\text{ MPa}$ (Ribeiro et al., 1999) com a instalação dos granitos sintectónicos durante a fase D_3 , que condicionaram a evolução térmica do metamorfismo dinamotermal, resultando numa sobreposição de isógradas. Assim, as isógradas de metamorfismo regional no campo aplitopegmatítico em estudo são, não só, paralelas ao alongamento dos maciços graníticos sintectónicos, como também aos contactos litoestratigráficos das unidades parautóctones (Noronha & Ribeiro, 1983; Ribeiro, 1998; Ribeiro et al., 2000; Guedes et al., 2002; Noronha et al., 2013).

Assim, Noronha & Ribeiro (1983), Ribeiro (1998) e Ribeiro et al. (2000) reconheceram duas isógradas paralelas de metamorfismo regional, subparalelas ao granito de Cabeceiras de Basto (Figura 10). Na maior parte dos metassedimentos domina um grau de metamorfismo correspondente à zona da andaluzite, onde se observam, nos níveis pelíticos, as seguintes associações mineralógicas:

- i. quartzo + moscovite + biotite \pm andaluzite \pm estaurolite
- ii. quartzo + moscovite + biotite \pm andaluzite \pm estaurolite \pm granada \pm plagioclase

A zona da biotite, condicionada por um sinclinal sin-F₃ é, portanto, restrita a uma pequena faixa a NW, próxima ao maciço do Barroso, onde foram reconhecidas as associações mineralógicas seguintes:

- i. quartzo + moscovite + biotite
- ii. quartzo + moscovite + biotite + clorite
- iii. quartzo + moscovite + biotite + albite ± clorite ± granada

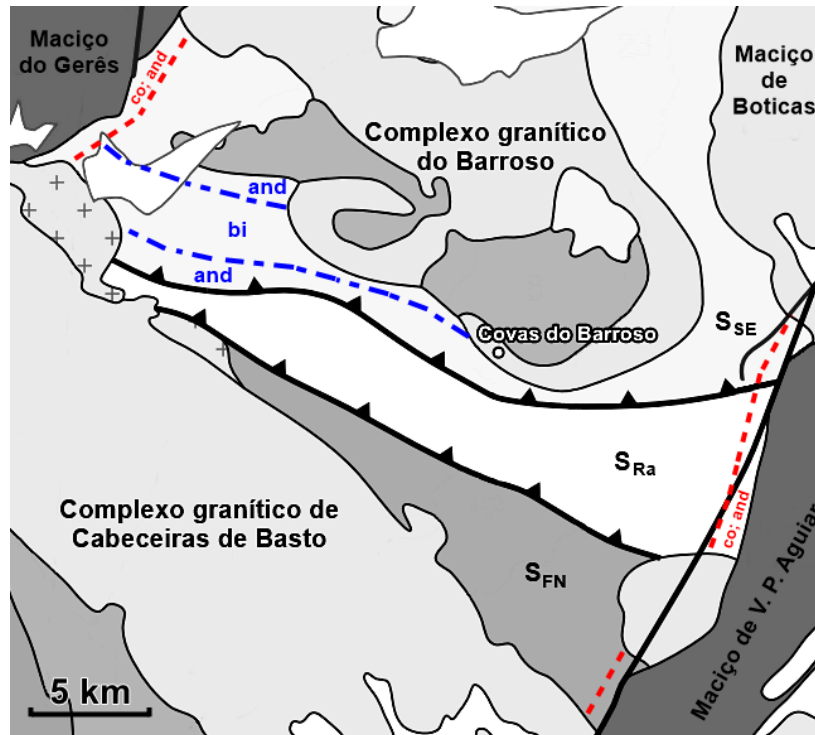


Figura 10 – Isógrads de metamorfismo regional e de contacto observadas no campo aplitopegmatítico do Barroso-Alvão segundo as folhas 6-A, 6-C e 6-D da Carta Geológica de Portugal 1/50 000. and – andaluzite; bi – biotite; co – cordierite; S_{FN} – Unidade das Fragas Negras; S_{Ra} – Sub-unidade de Rancho; S_{SE} – Unidade de Sta Ma de Émeres. Mapa base adaptado de IGME & LNEG (2015).

É possível ainda observar, a NW, uma auréola de metamorfismo de contacto causada pelo granito do Gerês (Noronha & Ribeiro, 1983), que afeta os metassedimentos superiores do DEC. Na zona a SE, surge uma auréola de metamorfismo de contacto causada pelo maciço de Vila Pouca de Aguiar e que abrange os dois domínios estruturais do Parautóctone (Noronha et al., 1998; Ribeiro, 1998).

4.2.4. Rochas graníticas

O campo aplitopegmatítico é delimitado principalmente por três maciços graníticos: o complexo granítico do Barroso a N, o complexo granítico de Cabeceiras de Basto a SW (Granitos da Serra da Cabreira) e o maciço de Vila Pouca de Aguiar a SE.

Tomando como ponto de referência a fase D_3 hercínica e relacionando os granitóides com essa fase de deformação, Ferreira et al. (1987) (*in* Ribeiro et al., 2000) criou uma classificação que divide as rochas granitóides em dois grupos: granitos de duas micas e granitos biotíticos com plagioclase cálcica, de origem mais profunda. O grupo dos granitos de duas micas, sintectónicos relativamente a D_3 , inclui o complexo granítico de Cabeceiras de Basto e o Granito do Barroso. O grupo dos granitos biotíticos com plagioclase cálcica, na área em estudo, compreende granitóides sintectónicos (Granito de Vila da Ponte) e pós-tectónicos (maciço de Vila Pouca de Aguiar).

De seguida serão abordados os três maciços, com ênfase no complexo granítico de Cabeceiras de Basto, por possivelmente se tratar da fonte parental dos aplitopegmatitos (Lima, 2000).

4.2.4.1. Complexo granítico do Barroso

Este complexo limita a norte o campo aplito-pegmatítico em estudo. É constituído por granitos sintectónicos, nomeadamente o granito do Barroso, Vila da Ponte, Pisões e Vilar, este último com pouca expressão e, portanto, não será referido.

O granito de Vila da Ponte é um granito de duas micas, de grão médio com tendência porfíróide, que aflora na zona central da Serra do Barroso. Apresenta abundância de biotite e em menor quantidade, moscovite, geralmente associada à anterior. Por esse motivo, Ribeiro et al. (2000), coloca-o no grupo dos granitos biotíticos com plagioclase cálcica. Apresenta ainda quartzo subgranulado com extinção ondulante, ortóclase, microclina, oligoclase com mirmequites e como minerais acessórios, apatite, rútilo, zircão e opacos (Noronha & Ribeiro, 1983).

O granito do Barroso trata-se de um granito de grão grosseiro com tendência porfíróide, de duas micas, mas essencialmente biotítico. Possui uma orientação evidente nas fácies mais alteradas e nas proximidades do contacto com os metassedimentos (Unidade de Santa Maria de Émeres). Apresenta ainda quartzo, ortóclase algo pertítica, albite-oligoclase com albite intersticial e acessórios como apatite, turmalina e opacos (Noronha & Ribeiro, 1983).

O granito de duas micas de Pisões apresenta mineralogia semelhante ao granito do Barroso, no entanto, com maior abundância de albite e moscovite. É também diferente no que respeita à dimensão do grão (médio a grosseiro sem tendência porfiróide) e encontra-se mais orientado, com a transição entre eles de carácter gradual (Noronha & Ribeiro, 1983).

4.2.4.2. Complexo granítico de Cabeceiras de Basto

O Complexo granítico de Cabeceiras de Basto, sintectónico, apresenta uma estrutura alongada de direção NW-SE (N130°), concordante com a estrutura regional, ocupando o núcleo de um grande antiforma formado na terceira fase de deformação Varisca (Ribeiro et al., 2000). Durante o espessamento sin-F₃ e pelo aumento do gradiente térmico nos níveis médios e superiores da crosta, deu-se a fusão parcial de uma crosta continental heterogénea (incluindo uma componente sedimentar). O enquadramento geotectónico e a presença de zonas de cisalhamento dúctil, controlaram a subida e instalação sucessiva de três pulsos magmáticos, de origem e evolução independentes (Noronha et al., 1981; Ferreira et al., 1987; Pereira, 1988; *in* Almeida, 1994), à qual se atribui uma idade mínima de aproximadamente de 311 ± 1 Ma, pelo método U-Pb em zircão e monazite (Almeida et al., 1998 *in* Noronha et al., 2013). Segundo Noronha et al. (2013), este complexo representa um exemplo de magmatismo peraluminoso sintectónico, afetado pelos cisalhamentos tardi-D₃ e pela alteração tardi- a pós-magmática e hidrotermal.

Encontra-se na maior parte, em contacto com a Unidade das Fragas Negras, passando a contactar a norte de Salto com a Sub-unidade de Rancho e a norte das minas da Borralha, com a Unidade de Santa Maria de Émeres.

Almeida (1994) agrupou os granitos que constituem este complexo, em três unidades, em função da sua granulometria e textura: granitos de grão fino (Y'f) (0,5-1 mm), granitos de grão médio (Y'm) (2-4 mm) e granitos de grão grosseiro (Y'g) (5-7 mm) onde se inclui um grupo de granitos porfiróides (Y'π). A variação petrográfica nestas unidades, ainda que os contactos se apresentem graduais e subtis, permitiu a individualização em fácies: Sámão, Torrinheiras e Cabeceiras designam fácies de grão fino; Cabreira e Alto de Murça, de grão médio; Anjos, de grão grosseiro e Abadim, de grão grosseiro, porfiróide.

A mesma autora refere que as fácies apresentam textura hipidiomórfica granular e associação mineralógica semelhante, constituída por quartzo, albite, feldspato

potássico pertítico (microclina e ortoclase), biotite e várias gerações de moscovite. Como minerais acessórios surge a apatite, monazite, zircão, ilmenite, rútilo, silimanite e turmalina. A abundância de moscovite e presença de silimanite são indicadores do carácter peraluminoso destes granitos. A deformação está patente, principalmente, na extinção ondulante do quartzo e na orientação e encurvamento das micas. A alteração tardi- a pós-magmática e hidrotermal expressa-se por sericitização da plagioclase e/ou moscovitização dos feldspatos e da biotite e por albitização do feldspato potássico.

Por análises geoquímicas, Almeida (1994) concluiu que, no caso dos granitos de grão fino, a fase concentradora de lítio seria a biotite pois os teores de lítio diminuem com o decurso da evolução magmática. Mas no caso das fácies de grão médio a grosseiro, verifica-se um enriquecimento em lítio com a evolução, que poderá ser reflexo da cristalização fracionada como processo concentrador e, ao mesmo tempo, poderá significar a existência de outra fase concentradora de lítio para além da biotite. As alterações posteriores acentuaram a evolução e o enriquecimento em lítio, principalmente na fácies de grão grosseiro. Os teores em Li, Sn e W que estes granitos apresentam, permite a sua classificação como granitos “especializados”.

No setor oriental do campo aplitopegmatítico, surge ainda o granito da Borralha, Montalegre e Pondras. Trata-se de um granitóide sintectónico, de grão médio a grosseiro, porfiróide, de duas micas, mas com biotite predominante.

4.2.4.3. Maciço de Vila Pouca de Aguiar

O maciço de Vila Pouca de Aguiar constitui o limite sudeste da zona em estudo. Trata-se de um maciço alongado segundo a direção NNE-SSW, constituído por um zonamento aproximadamente concêntrico de três fácies biotíticas, cujos dados geocronológicos (299 ± 3 Ma, pelo método U-Pb em zircão), sugerem quase-sincronismo de instalação. A forma e direção do maciço colocam como provável, uma instalação controlada pela falha Régua-Verín. Assim, o maciço apresenta-se discordante relativamente aos granitos sintectónicos e às rochas metassedimentares da área em estudo (Martins, 1989; Martins & Noronha, 1991; Martins & Sant’Ovaia, 1998; Martins, 1998; *in* Sant’Ovaia, 2000).

O granito de Vila Pouca de Aguiar é a fácies mais exterior e representativa. É um granito médio a grosseiro, porfiróide, sem deformação notável a nível macroscópico (Sant’Ovaia et al., 2011) e caracterizado pela presença de encraves microgranulares máficos (Gomes, 1990 *in* Noronha et al., 2013). Na bordadura deste e em contacto

gradual, surge o granito de Gouvães da Serra e Barbadães. É um granito semelhante ao anterior descrito, mas de expressão cartográfica reduzida (Sant’Ovaia et al., 2011).

O granito de Pedras Salgadas, de grão médio a fino, ocupa a parte central do maciço. Em comparação com o granito de Vila Pouca de Aguiar, apresenta-se mais leucocrata, menos biotítico e sem presença de encraves. As restantes diferenças são essencialmente a nível petrográfico (Sant’Ovaia et al., 2011). Análises de geoquímica isotópica destes dois granitos sugerem, segundo Martins (1998), a existência de dois magmas subcontemporâneos, de origens diferentes (*in* Sant’Ovaia et al., 2011).

O granito de Sabroso aflora em pequenos “stocks” associados ao granito de Pedras Salgadas. Constitui uma fácies de grão fino e de duas micas, em que a moscovite resulta de alteração deutérica (Sant’Ovaia et al., 2011).

4.2.5. Campo aplitopegmatítico do Barroso-Alvão

Como referido anteriormente, o campo aplitopegmatítico do Barroso-Alvão abrange quatro folhas da Carta Geológica de Portugal à escala 1/50 000. Numa análise visual desta cartografia, inclusive na mais antiga, de Chaves, mapeada em 1969, é possível reparar nas inúmeras explorações de estanho associadas aos pegmatitos que existiram nesta zona. Apesar disso, as primeiras referências a aplitopegmatitos ricos em lítio na região do Barroso, datam da década de 80, tendo sido descritos por Noronha (1987), no decurso de uma campanha de mapeamento regional, para a folha 6-C – Cabeceiras de Basto.

Desde então, a região e em particular os aplitopegmatitos, foram alvo de estudos de diferentes âmbitos como, estrutura, mineralogia, petrografia, geoquímica e outros temas relacionados. Destacam-se trabalhos de Charoy & Noronha (1988, 1999); Charoy et al. (1990, 1992, 2001); Noronha & Charoy (1991); Lima et al. (1999a), Lima (2000) e Farinha & Lima (2000). Lima et al. (2003a, b) identificou a petalite como fase dominante em alguns pegmatitos nesta área. Durante o ano de 2007, os estudos concentraram-se em processos de alteração observáveis nos corpos pegmatíticos (Bobos et al., 2007; Lima et al., 2007). Mais tarde, um estudo intensivo do campo aplitopegmatítico por Martins (2009) e Martins & Lima (2011) permitiu a divisão dos diferentes corpos pegmatíticos em cinco grupos: “intragraníticos” e “estéreis com quartzo”, não mineralizados em Li; “espodumena”, “petalite” e “lepidolite”, que designam a fase mineralizada dominante. Nesta nova abordagem, foram desenvolvidos mais estudos petrográficos e geoquímicos por Martins et al. (2011, 2012).

Também foram realizados trabalhos sobre prospeção (Pires, 1995); Correia (1997); Lima et al. (1997, 2003c) e Farinha (1998), bem como potenciais aplicações dos minerais de lítio em Xastre (2005), Noronha & Lima (2006) e Lima et al. (2011).

Mais recentemente, Silva (2014), faz uma análise espacial dos filões de aplitopegmatito com as estruturas geológicas envolventes e C. Dias (2016) explora a relação espacial entre as explorações de estanho e os filões aplitopegmatíticos. Realiza ainda uma descrição petrográfica da amostra versada neste estudo, também abordada por F. Dias (2016).

As centenas de filões estéreis ou mineralizados que compõem o campo aplitopegmatítico apresentam na sua maioria uma textura aplitopegmatítica, mas também se encontram filões aplíticos (quando esta fase é única ou fortemente dominante) e pegmatíticos (Lima, 2000).

Lima (2000) e Martins (2009) sugerem uma relação espacial e genética entre os filões e os granitos do complexo de Cabeceiras de Basto. A especialização metalogénica em Li, Sn e W e a relação espacial com os aplitopegmatitos são aspetos que apoiam o potencial como fonte parental. No entanto, os autores salientam que o padrão de zonamento regional não é evidente tendo em conta o modelo proposto por Černý (1991a) (*in* Lima, 2000), para além de faltarem constituintes dessa zonação.

É ainda considerada a possibilidade de um granito parental não aflorante ou da existência de diferentes granitos parentais, nomeadamente os granitos do Barroso e Boticas mas, de momento, a falta de dados analíticos em relação a estes granitos não permite conclusões.

Segundo Martins (2009) e Martins & Lima (2011), os filões do campo aplitopegmatítico do Barroso-Alvão, podem ser agrupados em cinco tipos, tendo em conta critérios relacionados com mineralogia, geoquímica, morfologia, estrutura interna, distribuição e relação com o encaixante (Tabela 3). Estes são: pegmatitos intragraníticos; pegmatitos estéreis com quartzo; pegmatitos com espodumena; pegmatitos com petalite e pegmatitos com lepidolite.

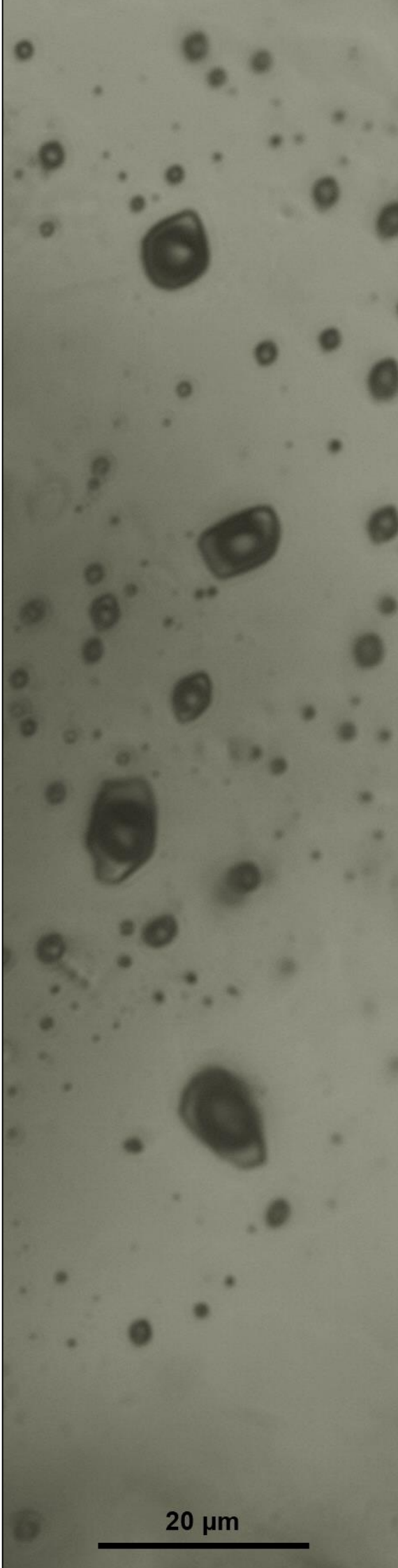
Tabela 3 – Resumo das características de cada tipo de filão do campo aplitepegmatítico do Barroso-Alvão. Adaptado de Martins & Lima (2011).

Tipo	Mineralogia	Relação com o encaixante	Morfologia e estrutura
Intragrániticos	Quartzo, feldspato K (ortóclase), moscovite, albite, biotite, turmalina.	Intruem o Complexo de Cabeceiras de Basto.	Possuem zonamento interno e orientação preferencial N10°E e N130°E.
Estéreis	Quartzo, feldspato K, albite, moscovite, biotite, clorite, turmalina, apatite.	Apresentam-se dispersos por todo o campo.	Sem zonamento interno óbvio.
Espodumena	Albite, feldspato K, quartzo, espodumena, apatite-(F), montebrasite, petalite, columbite-tantalite.	Intruem a sub-unidade de Rancho na isógrada da andaluzite; turmalinização no encaixante próximo ao contacto.	Sem zonamento interno; presença de fácies aplítica e pegmatítica; discordantes com D ₃ ; geralmente concordantes com D ₂ .
Petalite	Petalite, albite, quartzo, feldspato K, moscovite, montebrasite, espodumena, cassiterite, columbite-tantalite.	Intruem a sub-unidade de Rancho e a unidade de Santa Maria de Émeres; turmalinização fraca e veios de quartzo no encaixante próximo ao contacto. Alteração metassomática não encontrada.	Sem zonamento interno óbvio, porém com alternâncias rítmicas de aplito e pegmatito; geralmente discordantes com D ₃ ; concordantes com D ₂ .
Lepidolite	Lepidolite, albite, quartzo, moscovite, cassiterite, columbite-tantalite.	Intruem a sub-unidade de Rancho na isógrada da biotite; turmalinização no encaixante próximo ao contacto.	Não observado zonamento complexo; discordantes com D ₃ ; geralmente concordantes com D ₂ .

Martins (2009) referiu um outro grupo, que incluía corpos pegmatíticos de quartzo e andaluzite, inférteis e primitivos mas, sendo a sua assinatura geoquímica tão diferenciada em relação aos restantes grupos, sugeria origem diferente (segregação metamórfica), portanto foram retirados da classificação. Considera ainda os grupos dos pegmatitos intragrániticos e estéreis como os menos evoluídos, possuindo uma composição similar ao Complexo Granítico de Cabeceiras de Basto. Os restantes (pegmatitos com espodumena, petalite e lepidolite) são sucessivamente mais evoluídos e podem ser incluídos na subclasse Rare Element – Lithium (REL-Li), segundo a classificação de Černý & Ercit (2005). Segundo Noronha et al. (2013) o facto de os filões com petalite serem posteriores aos filões com espodumena, implica valores inferiores de pressão, que sugere uma evolução associada a um processo de *uplift*.

A amostra versada neste trabalho foi fornecida pelo Professor Alexandre Lima. É proveniente de um aplitepegmatito aflorante na Mina do Barroso, instalado em metassedimentos da Unidade de Santa Maria de Émeres (DEC). Pertence aos aplitepegmatitos do subtipo petalite. Em Martins (2009), este tipo surge com orientação N130-150° no caso dos pegmatitos não alterados, sugerindo instalação controlada pela foliação S₂. Localmente apresentam-se deformados por D₃. Possuem possança variável, forma irregular, mas predominantemente lenticular, alongada ou com estrutura tipo “pinch & swell”.

A necessidade de realizar estudos de inclusões fluidas nesta amostra em concreto, está relacionada com situações de SQI (*Spodumene and Quartz Intergrowth*) descritas anteriormente. O intercrescimento de espodumena e quartzo resultaria da substituição isoquímica da petalite, portanto, o estudo incide nessa associação.



CAPÍTULO 5

Materiais e técnicas de estudo

20 μm

Foto de capa: PIF em quartzo leitoso.

5 – Materiais e técnicas de estudo

De modo a definir condições de P-T-X de um aplitopegmatito litífero da área de Covas do Barroso, foi necessária a seleção de uma amostra representativa da associação de quartzo e espodumena, com preparação de uma lâmina espessa bipolarida.

A caracterização petrográfica consistiu no estudo microscópico da lâmina espessa. Como complemento, foi observada uma lâmina delgada pré-existente, que interjeta o mesmo aspeto mineralógico objeto de estudo.

O estudo de inclusões fluidas propriamente dito, foi iniciado pelo mapeamento de inclusões adequadas ao problema em questão, bem como uma descrição das mesmas.

Na caracterização da composição química dos fluidos aprisionados nas inclusões, podem ser utilizados vários métodos. Estes são classificados em duas categorias segundo Roedder (1972, 1984) e Weisbrod et al. (1976): métodos destrutivos e métodos não destrutivos. As análises efetuadas neste estudo, microtermométricas e de micro-espectrometria Raman, incluem-se nos métodos não destrutivos, o que significa que podem ser repetidas várias vezes na mesma amostra. Contudo, a análise por termometria sucedeu à análise por criometria e micro-espectrometria Raman, pois por vezes as inclusões decrepitam durante o aquecimento, inviabilizando análises posteriores.

5.1. Preparação da lâmina espessa e mapeamento de inclusões fluidas

O sucesso do estudo de inclusões fluidas é iniciado por uma adequada e correta preparação de lâminas espessas. A qualidade da preparação e espessura escolhida, além de influenciarem a qualidade da observação de inclusões com os vários instrumentos óticos, influenciam a quantidade de inclusões interjetadas pela lâmina. A amostra de mão da qual foi preparada a lâmina espessa possui designação MB1 (Figura 11).

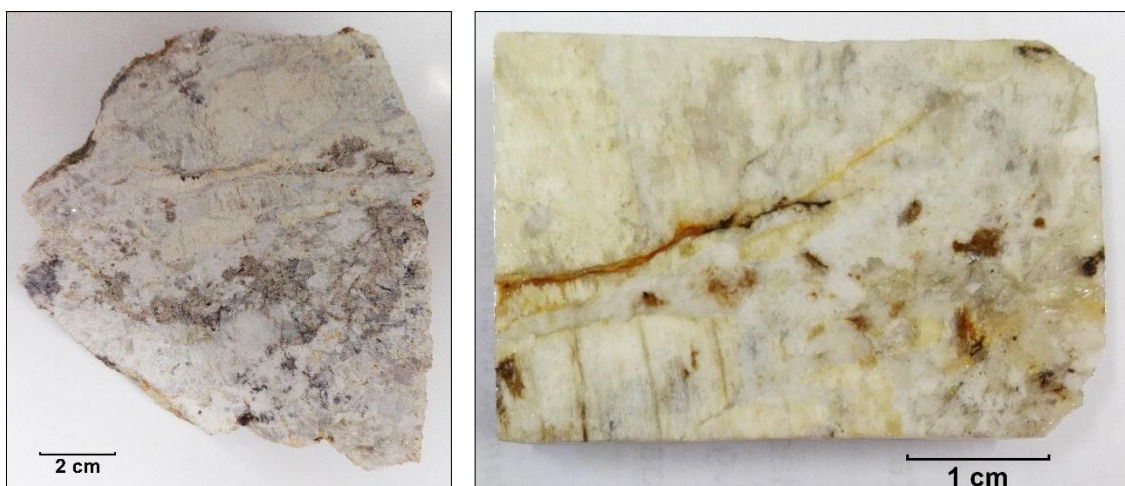


Figura 11 – Esq.: amostra de mão MB1 do pegmatito litinífero em estudo. Dir.: Talisca cortada da amostra MB1, utilizada para a preparação da lâmina espessa.

A preparação da lâmina espessa teve lugar no Laboratório de Petrologia da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Durante o processo, existiu a atenção de referenciar a amostra em todas as fases, que se enumeram de seguida:

1. O processo foi iniciado pelo corte e impregnação da talisca com resina epóxi EpoFix (razão resina e endurecedor de 6:1) de modo a não desagregar nas fases posteriores. A resina secou numa placa de aquecimento ($T < 80\text{ }^{\circ}\text{C}$).
2. Deu-se uma fase de desgaste, numa mó com água e esmeril de 320 *mesh* para retirar as irregularidades brutas da amostra (Figura 12a). De seguida foi colocada numa panela de ultrassons, de modo a soltar o esmeril que possa ter ficado retido no processo anterior.
3. Depois de seca em estufa ($T \approx 30\text{ }^{\circ}\text{C}$), a impregnação foi repetida e a amostra desgastada, desta vez, com esmeril 600 *mesh* (Figura 12b).
4. Seguiram-se duas fases de polimento fino, em máquinas próprias: a primeira utilizou um pano de polimento, com lubrificante à base de água e pasta de polimento de diamante de $3\text{ }\mu\text{m}$ (Figura 12c); a segunda utilizou um pano de veludo, com lubrificante de base óleo e pasta de polimento de $1\text{ }\mu\text{m}$ (Figura 12d). A amostra foi lavada com sabão, sujeita a ultrassons e passada por álcool.
5. Posteriormente, colou-se a parte polida a uma lâmina de vidro, a quente ($T \leq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$), com Bálsamo do Canadá.

6. A talisca foi então cortada e desbastada em serras diamantadas, de modo a ficar com espessura de 0,5 mm (500 μm) (Figura 12e).
7. Seguiu-se o polimento com esmeril de 600 e 1200 *mesh* (Figura 12f) ao mesmo tempo que se controlava a espessura desejada com um micrómetro.
8. Repetiu-se o polimento do passo 4.
9. A lâmina foi aquecida novamente, para o Bálsamo do Canadá derreter e o vidro de apoio se soltar da rocha. Deu-se uma lavagem com sabão e acetona e secagem final. A lâmina possui uma espessura final de aproximadamente 200 μm .

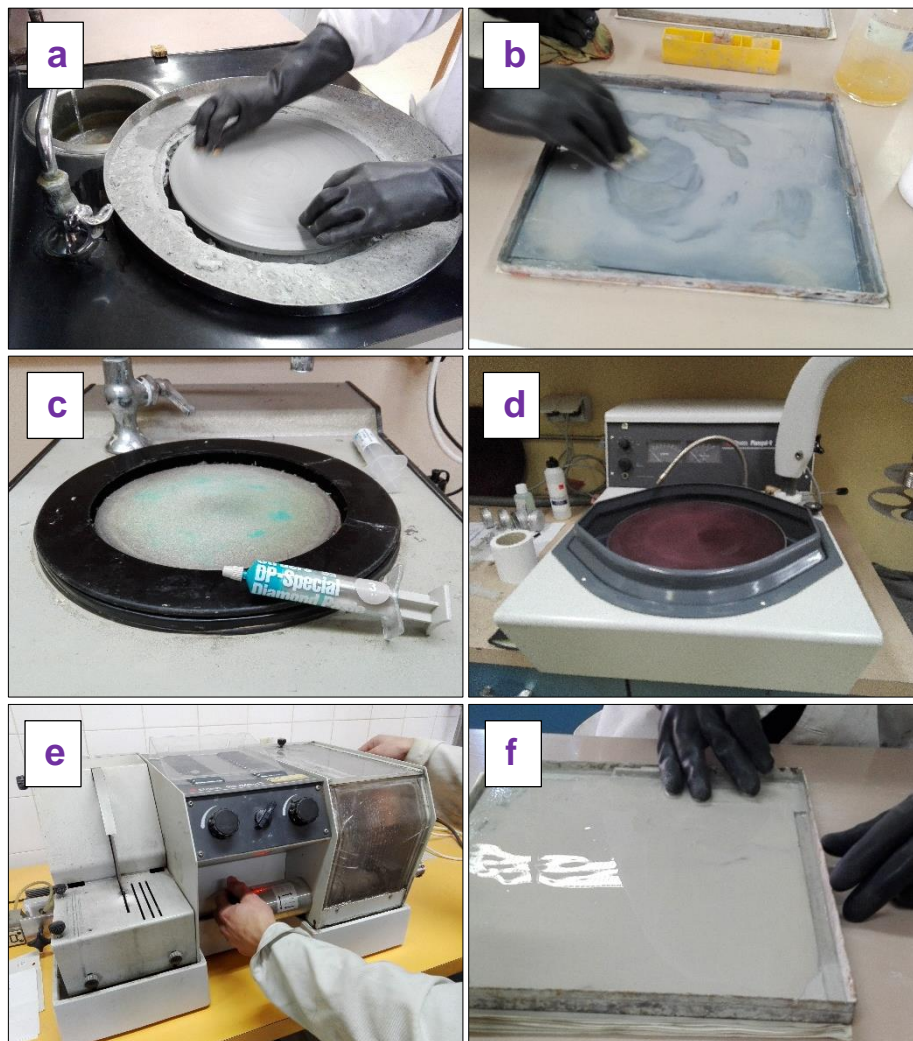


Figura 12 – Fases de preparação da lâmina espessa para incusões fluidas: a – desgaste com esmeril 320 *mesh*; b – desgaste com esmeril 600 *mesh*; c – polimento com pasta de diamante 3 μm ; d – polimento com pasta de diamante 1 μm ; e – desgaste em serra diamantada; f – polimento com esmeril 1200 *mesh*.

Após uma breve análise ao panorama geral da lâmina, foram mapeadas todas as inclusões fluidas de interesse, tendo o cuidado de as localizar e fotografar, bem como à porção do mineral onde se encontravam (Figura 13). O mapeamento foi realizado com um microscópio ótico de luz transmitida Leica DM2500P, equipado com uma câmara Leica DFC 295 e software LAS V4.7.

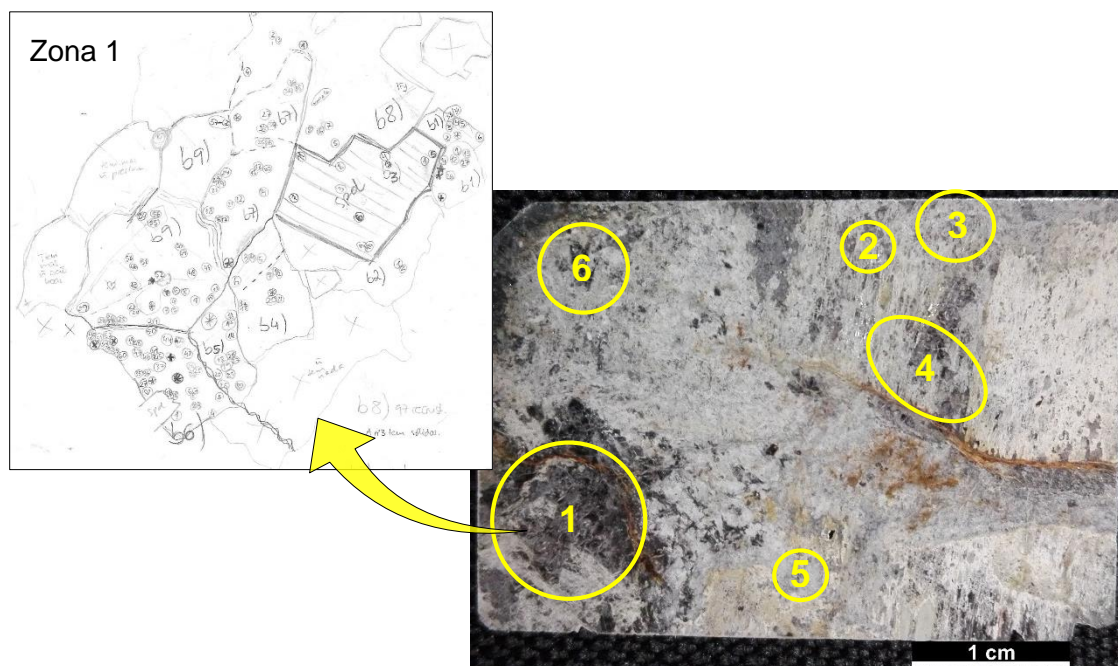


Figura 13 – Localização das zonas onde foram encontradas e mapeadas inclusões fluidas de interesse. Em pormenor, desenho da zona 1, com a localização precisa das inclusões.

5.2. Microtermometria

A microtermometria consiste na determinação das temperaturas de mudança de fase, que se produzem nas inclusões fluidas durante o aquecimento (termometria) ou arrefecimento (criometria) de uma amostra (Goldstein & Reynolds, 1994). Para que as leituras obtidas durante os estudos microtermométricos sejam válidas, é necessário considerar duas premissas: que cada inclusão se mantenha isoplética e isocórica desde o momento do aprisionamento, isto é, que represente um sistema quimicamente fechado e de volume constante (Goldstein & Reynolds, 1994).

A criometria foi efetuada com recurso a um microscópio ótico Nikon com objetivas de 32X e 80X, oculares de 17X e equipado com uma platina Chaixmecca (Poty et al., 1976 *in* Guedes, 2001), onde se dá o arrefecimento, por circulação de azoto líquido e/ou gasoso (Figura 14). A termometria foi efetuada num microscópio ótico Nikon

com objetivas de 40X e oculares de 12,5X, equipado com uma platina Linkam PR600 (Shepherd, 1981 *in* Shepherd et al., 1985) em que o aquecimento é controlado por resistências elétricas (Figura 14).



Figura 14 – Esq.: platina Chaixmeca utilizada no circuito da criometria. Dir.: platina Linkam PR600 utilizada na análise termométrica.

Para a caracterização microtermométrica foram escolhidas inclusões fluidas primárias, de diferentes tamanhos, posição na amostra e Flw (grau de preenchimento da fase aquosa), de modo a assegurar representatividade. Foram excluídas inclusões que apresentassem evidências de *leakage* ou *necking-down*.

Por fim, foi necessário partir a lâmina em porções menores (esquírolas), com as dimensões adequadas às platinas dos microscópios de microtermometria (Figura 15).



Figura 15 – Esquírolas da lâmina espessa com a localização das zonas analisadas na microtermometria. As zonas 5 e 6 foram mapeadas mas não analisadas. Escala não disponível.

5.2.1. Criometria

Na criometria, as inclusões fluidas são sujeitas a temperaturas compreendidas entre $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por estudos anteriores de Dória et al. (1989) e Lima (2000) em pegmatitos da área, foi estimado que a fase volátil das IF seria constituída maioritariamente por CO_2 , e como tal, apenas foi necessário arrefecer as inclusões até aos $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Logo após o arrefecimento, inicia-se o aquecimento gradual das IF, durante o qual se registam as temperaturas a que ocorrem mudanças de fase.

Na calibração da platina Chaixmeca para temperaturas inferiores a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, foram utilizados os seguintes padrões: um padrão de inclusões naturais aquosas (H_2O não pura), com temperatura de fusão do gelo (TfG) aos $-0,4\text{ }^{\circ}\text{C}$; um padrão de inclusões naturais aquo-carbónicas dos Alpes contendo CO_2 puro, cujo ponto de fusão (Tf CO_2) ocorre aos $-56,6\text{ }^{\circ}\text{C}$; dois padrões de inclusões sintéticas da Syn Finc, um pertencente ao sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ em que a temperatura do eutético (ou seja, de início da fusão do gelo, Te) ocorre aos $-21,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ e outro pertencente ao sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}$ com temperatura de fusão do gelo (TfG) aos $-10,7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A importância da calibração da platina prende-se com o facto de o sensor de temperatura estar a uma certa distância das inclusões e, portanto, as leituras poderiam resultar em valores superiores ou inferiores às temperaturas reais (Shepherd et al., 1985). Assim, com os resultados obtidos na calibração, construiu-se uma reta de calibração de equação $y = 0.9828x - 0.3568$, que serviu para corrigir os dados recolhidos na criometria.

Durante a criometria foram observadas as seguintes mudanças de fase:

- Tf CO_2 (Temperatura de fusão do CO_2): ocorre a $-56,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ no caso do CO_2 puro. A introdução de outras espécies voláteis como CH_4 , N_2 , H_2S ou SO_2 baixam o ponto de fusão. Esta temperatura permite estimar a composição da fase volátil (Shepherd et al., 1985).
- TfG (Temperatura de fusão do gelo): ocorre a temperaturas inferiores a $0,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ devido à presença de sais como o NaCl , que baixam o ponto de fusão. A TfG permite estimar a salinidade da solução, porém, não pode ser utilizada diretamente no cálculo da salinidade em inclusões aquo-carbónicas, isto porque, durante a formação de clatratos, é consumida água da fase aquosa, aumentando a salinidade da solução residual. A diferença entre a salinidade

real e a salinidade da fase aquosa residual depende da quantidade de CO₂ presente na inclusão (Shepherd et al., 1985).

- TfC (Temperatura de fusão dos clatratos): Permite calcular a salinidade da fase aquosa e estimar a composição do gás hidratado. Os diagramas de fase de Dubessy et al. (1992), Bakker & Thiery (1994) e Bakker (1995) permitem descrever as transições de fase colocando os clatratos no sistema H₂O-CO₂-CH₄-N₂-NaCl-KCl-CaCl₂ e calcular a salinidade e composição global do sistema (*in* Guedes, 2001). Sendo o NaCl o principal soluto na maioria das inclusões é convenção exprimir a salinidade em “% equivalente em peso de NaCl” (eq.% NaCl) (Noronha, 1998).
- ThCO₂ (Temperatura de homogeneização da fase carbónica): ocorre a ≤ +31,3 °C no caso de CO₂ puro. Contudo, a presença de outras espécies voláteis baixa o ponto de homogeneização. Esta pode ocorrer no estado líquido ThCO₂ (L) (Figura 16), vapor ThCO₂ (V) (Figura 17) ou crítico ThCO₂ (C), isto é, por desaparecimento gradual do menisco que separa a fase líquida da fase vapor. A temperatura e modo de homogeneização permitem o cálculo da densidade da fase carbónica (Valakovitch & Altunin, 1968 *in* Guedes, 2001; Shepherd et al., 1985) e do volume molar da fase volátil a partir dos diagramas de Thierry et al. (1994a, b) (*in* Guedes, 2001).

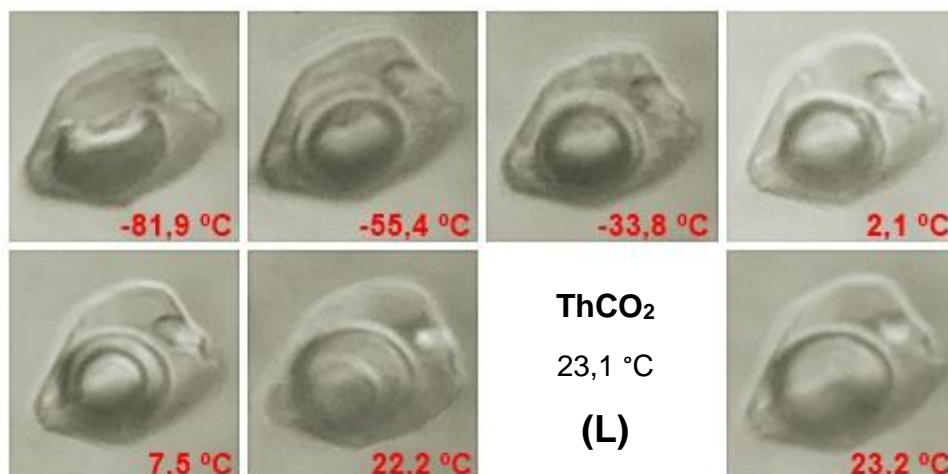


Figura 16 – Mudanças de fase ocorridas na inclusão fluida 1B9_IF52 durante a análise por criometria, com ênfase na temperatura e modo de homogeneização da fase carbónica, que neste caso ocorreu em líquido. As fotos foram tiradas sem escala e redimensionadas, não sendo o tamanho da IF igual em todas as fotos. Diâmetro maior da IF: 14 µm.

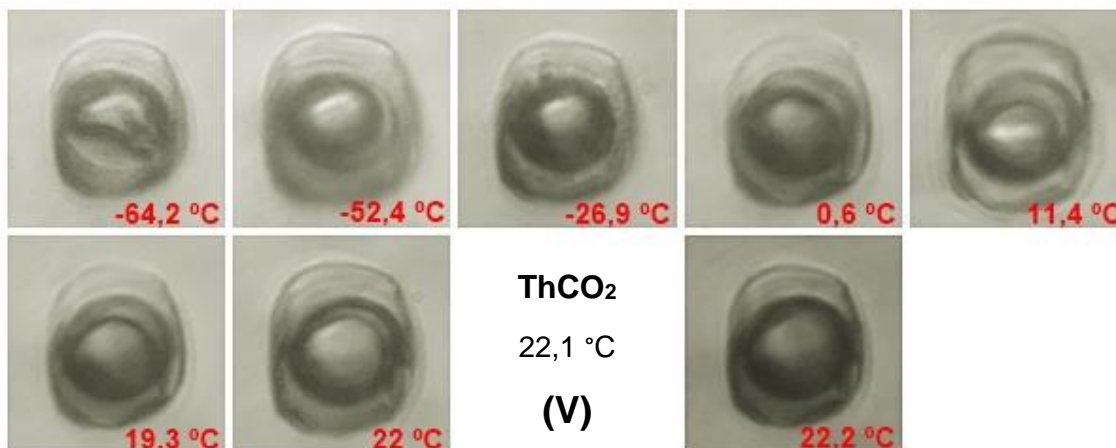


Figura 17 – Mudanças de fase ocorridas na inclusão fluida 1B9_IF54 durante a análise por criometria, com ênfase na temperatura e modo de homogeneização da fase carbônica, que neste caso ocorreu em vapor. As fotos foram tiradas sem escala e redimensionadas, não sendo o tamanho da IF igual em todas as fotos. Diâmetro maior da IF: 14 µm.

5.2.2. Termometria

Na termometria são registadas as mudanças de fase que ocorrem nas inclusões fluídas quando sujeitas a temperaturas compreendidas entre +30 °C e +600 °C. Na calibração da platina Linkam TH600 foi usado um padrão de inclusões aquosas sintéticas da Syn Flinc contendo água pura, cuja temperatura de homogeneização global (Th), em crítico, ocorre aos +374,1 °C. A temperatura observada durante a calibração correspondeu à temperatura padrão, não sendo por isso necessário qualquer tipo de correção posterior.

Inicialmente foi feita uma previsão sobre que tipo de inclusões homogeneizariam primeiro, analisando dados anteriores da área, dados obtidos nas etapas anteriores deste estudo e tendo em conta o mineral hospedeiro, de forma a diminuir o risco de decrepitação de inclusões não estudadas. A termometria foi realizada primeiramente nas inclusões fluidas aquosas e aquo-carbônicas em espodumena, seguindo-se as inclusões em quartzo.

Durante o ensaio foram observadas as seguintes mudanças de fase:

- Th (Temperatura de homogeneização global): corresponde à temperatura mínima de aprisionamento do fluido. O método é baseado no princípio de que o conteúdo heterogéneo de uma inclusão era homogéneo no momento de aprisionamento, portanto a inclusão é aquecida até que homogenize numa única fase, que pode ocorrer num dos seguintes modos: fase líquida ($L + V \rightarrow L$), vapor ($L + V \rightarrow V$) ou crítica ($L + V \rightarrow$ fluido supercrítico)

(Noronha, 1998). A este valor pode ser aplicada uma correção (correção de pressão) que fornece o valor da temperatura real de aprisionamento (T_a) e que representa a diferença entre a T_h e a T_a (Goldstein & Reynolds, 1994; Noronha, 1998).

- TfS (Temperatura de fusão de fases sólidas): em conjunto com a avaliação das proporções relativas dos sólidos presentes, permite a sua identificação e contribui para o conhecimento da composição química do fluído aprisionado (Dória, 1999).
- Td (Temperatura de decrepitação): temperatura à qual ocorre rutura da inclusão com perda irreversível de conteúdo devido às pressões internas desenvolvidas durante o aquecimento (Roedder, 1984). Este parâmetro depende da densidade, forma e tamanho das inclusões (Leroy, 1979; Hollister et al., 1981 *in* Dória, 1999) e dá-nos uma estimativa da mínima da T_h (Dória, 1999).

5.3. Micro-espectrometria Raman

A micro-espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva de espectroscopia molecular óptica vibracional. Baseia-se na teoria de que cada molécula possui vários modos de vibração, que correspondem a estados de energia específicos. Quando as moléculas são excitadas por um feixe de energia incidente, vão produzir radiação com frequência vibracional característica das ligações atómicas presentes na molécula (Shepherd et al, 1985; Guedes & Prieto, 2014), pelo que a micro-espectroscopia Raman permite o acesso à energia de transição entre dois níveis moleculares de uma molécula (Guedes & Prieto, 2014).

Nesta técnica é utilizado um micro-espectrómetro Raman com deteção multicanal ao qual é acoplado um microscópio ótico. A objetiva do microscópio funciona como direcionador do feixe de raios laser, concentrando a energia num local escolhido. Quando o laser incide na amostra, o modo vibracional das moléculas provoca a dispersão da radiação, sendo que, em parte da radiação ocorrem perdas e ganhos de energia – dispersão Raman. Esta é composta por radiação com comprimento de onda inferior (dispersão Stokes) e superior (dispersão anti-Stokes) em relação à radiação

incidente. A luz difundida é recolhida e analisada pelo filtro óptico (Guedes & Prieto, 2014).

A energia vibracional das moléculas fica expressa no espectro Raman (projeção da intensidade de dispersão vs. perda de energia, em cm^{-1}), sob a forma de picos, cuja intensidade é proporcional ao volume de moléculas excitado (Shepherd et al, 1985; Guedes & Prieto, 2014).

Portanto, é possível não só a identificação das espécies voláteis presentes nas inclusões fluídas (micro-espectroscopia), como também o cálculo das proporções relativas de cada composto (micro-espectrometria).

Também foram identificadas as fases sólidas presentes nas IF recorrendo à micro-espectroscopia. Para tal foram comparados os espectros Raman dos sólidos inclusos, com os espectros do mineral hospedeiro, isto porque uma das limitações desta técnica reside na fluorescência e dispersão Raman que o mineral hospedeiro pode provocar, causando ruído no espectro (Goldstein & Reynolds 1994; Guedes & Prieto, 2014). Outras limitações são a possibilidade de inexistência de picos Raman, picos com fraca intensidade para alguns constituintes monoatômicos e dificuldades na calibragem para análise quantitativa de alguns constituintes (Guedes & Prieto, 2014).

5.3.1. Composição da Fase Volátil

Na caracterização da composição da fase volátil pretendia-se identificar e quantificar moléculas pertencentes ao sistema C-O-H-N-S, especialmente o CO_2 , CH_4 e N_2 . Para tal foi utilizado um espectrómetro Horiba Jobin-Yvon LabRaman do ICT, com laser de He-Ne de $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, acoplado a um microscópio Olympus, com uma objetiva de 100X. A calibração seguiu procedimentos de Prieto et al. (2012).

Foram apenas escolhidas inclusões fluídas com dados microtermométricos suficientes para o tratamento posterior. Também foram analisadas qualitativamente as fases sólidas presentes em algumas inclusões fluídas.

Os constituintes voláteis foram identificados pelas posições dos picos Raman. As áreas respetivas permitiram calcular as frações molares segundo Prieto et al. (2012).

5.3.2. Composição e Densidade Globais

Para determinar a composição e densidade globais das inclusões fluídas é necessário: conhecer as frações volúmicas da fase aquosa e não-aquosa das inclusões fluídas; possuir dados microtermométricos e dados relativos à composição da fase volátil, obtidos por micro-espectrometria Raman.

O grau de preenchimento (FI) da fase aquosa (Flw) é um parâmetro que expressa o volume ocupado pela fase aquosa em relação ao volume total da inclusão. O grau de preenchimento da fase não aquosa representa-se por Fic (Noronha, 1998).

A sua determinação é estimada à temperatura ambiente, por comparação com ábacos de Roedder (1972) e Shepherd et al. (1985) (Figura 18). Este parâmetro apresenta dificuldades na determinação, pois além de acarretar alguma subjetividade por recorrer a uma comparação visual que depende essencialmente do observador, as inclusões são observadas em duas dimensões, sendo a terceira dimensão desconhecida. Para ultrapassar este problema é necessário o estudo de um grande conjunto de inclusões fluídas (Guedes, 2001).

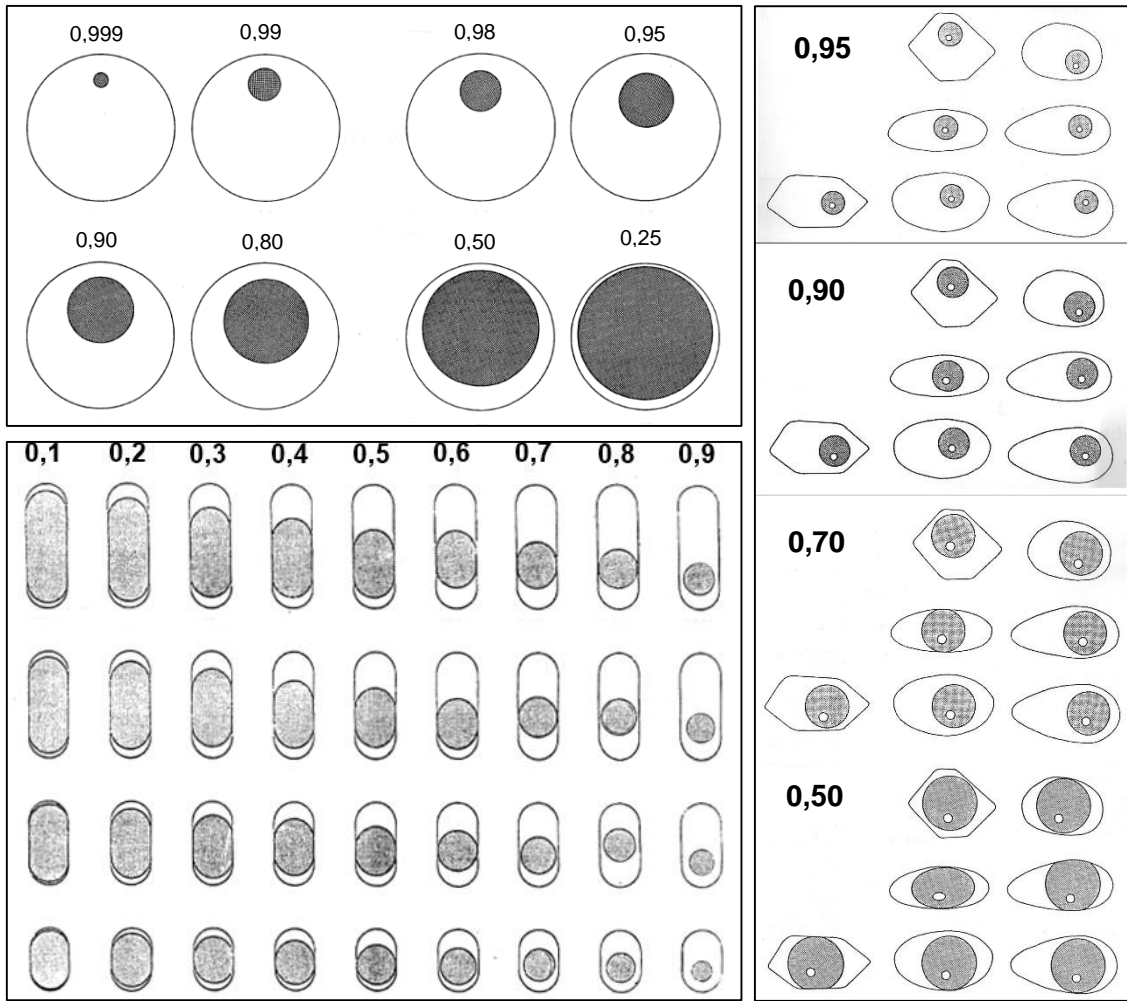


Figura 18 – Ábacos utilizados na determinação, por comparação visual, do grau de preenchimento da fase aquosa (Flw). Adaptado de Roedder (1972) e Shepherd et al. (1985).

O Flw relaciona-se diretamente com a salinidade das inclusões e a temperatura de homogeneização (Th). Também tem influência no cálculo da composição global do fluido e consequentemente no cálculo das isócoras (Guedes, 2001).

Os cálculos da composição e densidade globais das inclusões fluidas em quartzo e espodumena foram efetuados com programas informáticos dos pacotes CLATHRATES e FLUIDS desenvolvidos por Ronald J. Bakker. Estes programas calculam a composição e densidade globais, utilizando determinadas equações de estado que combinam dados microtermométricos com o Flw e dados de micro-espectrometria Raman.

Para inclusões com dados de TfC, nomeadamente, inclusões aquo-carbónicas, foi utilizado o pacote CLATHRATES, programas Q2 (versão 12/02) ou ICE (versão 12/02), este último no caso de existirem dados de TfG:

- Para o sistema H₂O-CO₂-CH₄ foi usada a equação de estado de Duan et al. (1992a, b).
- Para o sistema H₂O-CO₂-CH₄-N₂ foi usada a equação de estado de Duan et al. (1996). Em alguns casos e devido a erros desconhecidos no programa Q2, foi necessário considerar salinidade nula e usar o mesmo sistema e equação de estado, mas no programa NOSALT. Noutro caso e devido a um Flw baixo, foi utilizado o sistema (H₂O)-CO₂-CH₄-N₂-C₂H₆ com equações de estado de Chueh & Prausnitz (1967).

Para inclusões carbónicas e aquosas, sem dados de TfC, foi utilizado o programa BULK (versão 01/03) do pacote FLUIDS:

- No caso das inclusões aquosas, para o sistema H₂O-NaCl, foram usadas as equações de estado de Archer (1992) para propriedades volumétricas e as equações de estado empíricas de Bodnar (1993) para o cálculo da salinidade.
- No caso das inclusões carbónicas, para o sistema CO₂-CH₄-N₂, foram usadas as equações de estado de Thiery et al. (1994) e Soave (1972). Já no caso das inclusões apenas com CO₂ e CH₄, recorreu-se a equações de Bowers & Helgeson (1983) e Bakker (1999), sistema *any gas mixture*.

5.3.3. Nomenclatura adotada

A nomenclatura utilizada ao longo do trabalho baseia-se na conjugação do tipo de homogeneização global com a presença das espécies C-O-H-N-S detetadas quer pela microtermometria, quer pela micro-espectroscopia Raman (Boiron et al., 1992; Cathelineau et al., 1993b *in* Guedes, 2001).

O índice inicial deve ser colocado em maiúscula e representa o modo de homogeneização global da inclusão. A letra **L**, **V** ou **C** significam que a homogeneização ocorreu respetivamente, em líquido, vapor ou crítico (Guedes, 2001). Portanto, indica em que estado físico inicial foi aprisionado o fluído.

O índice seguinte, em minúscula, designa a espécie dominante na fase volátil: **c** para CO₂ e **m** para CH₄. O índice **w** é utilizado quando existe uma fase fluída aquosa (Guedes, 2001). Ex: Lw, Vc, etc.

Se existir uma segunda fase, não dominante, deverá apresentar-se separado dos anteriores por um hífen. Ex: Vc-w ou Lc-w, quando a fase volátil é dominante (TfCO₂ e ThCO₂ são observadas); Vw-c ou Lw-c quando a fase volátil somente é detetada por TfC ou TfCO₂. Uma fase acessória apenas determinada por espectroscopia Raman deverá aparecer entre parênteses (Guedes, 2001). Ex: Lw-(m), Lw-(c).

O índice **s** representa a existência de uma fase sólida na inclusão e deverá aparecer em último lugar.

Os tipos de inclusão encontrados neste trabalho, em função do modo de homogeneização e abundância relativa das fases são os seguintes:

- Lc – são IF carbónicas com homogeneização global em fase líquida, em que a água não é visível nem detetada pela micro-espectrometria Raman. Apresentam pequenas quantidades de CH₄ ou CH₄ + N₂ apenas detetadas por micro-espectrometria Raman.
- Lc-w e Lc-w-s – são IF aquo-carbónicas sem ou com sólidos inclusos visíveis, cuja homogeneização global ocorre em fase líquida, com CO₂ como fase volátil dominante, com pequenas quantidades de CH₄ ou CH₄ + N₂.
- Vc-w e Vc-w-s – são IF aquo-carbónicas sem ou com sólidos inclusos visíveis, cuja homogeneização global ocorre em fase vapor. A fase volátil é dominada por CO₂, com pequenas quantidades de CH₄ ou CH₄ + N₂.
- Lw-(m) e Lw-(m)-s – são IF aquosas, com homogeneização global em líquido, sem ou com sólidos inclusos, em que a fase volátil constituída por CH₄ e N₂ apenas foi detetada por micro-espectroscopia Raman.

5.3.4. Determinação das condições de P-T de aprisionamento dos fluidos

Pela suposição que um fluido homogéneo é aprisionado num sistema fechado, o seu volume e massa permanecerão constantes e portanto, também a densidade permanecerá igual à original. Se o fluido permanecer homogéneo, qualquer evolução posterior ao aprisionamento do fluido, será com densidade constante, ao longo de uma linha, denominada “isócora”, pertencente a um plano P-T do diagrama P-V-T (Noronha, 1998).

Ao atingir a temperatura mínima de aprisionamento do fluido, ou seja, a temperatura de homogeneização (Th), a isócora intersesta a curva de equilíbrio de fases

e o sistema passa a percorrer esta curva, que é delimitada pelo ponto triplo e o ponto crítico (Noronha, 1998).

Utilizando o raciocínio contrário, vejamos o seguinte exemplo: uma inclusão fluída do sistema H₂O-CO₂, com X_{H₂O} ≈ 0,9 possui um diagrama P-T representado na Figura 19. Neste caso, após a homogeneização da fase volátil no ponto 3, coexistem duas fases imiscíveis na inclusão fluída, CO₂ (liq.) + H₂O (aq). Com o aquecimento progressivo e consequente aumento na pressão interna da inclusão, a fase carbónica vai diminuindo de tamanho até que desaparece, momento em que é atingida Th (L) no ponto 2, que também representa a temperatura mínima de aprisionamento. A partir daí, o sistema evolui na isócora de densidade correspondente, até ao ponto 1, que representa a temperatura e pressão reais de aprisionamento do fluido (Diamond, 2001). A temperatura de aprisionamento (Ta) pode ser também conhecida se a pressão de aprisionamento (Pa) correspondente for deduzida a partir de critérios petrográficos, físico-químicos ou geológicos (Noronha, 1998), como por exemplo, geotermómetros.

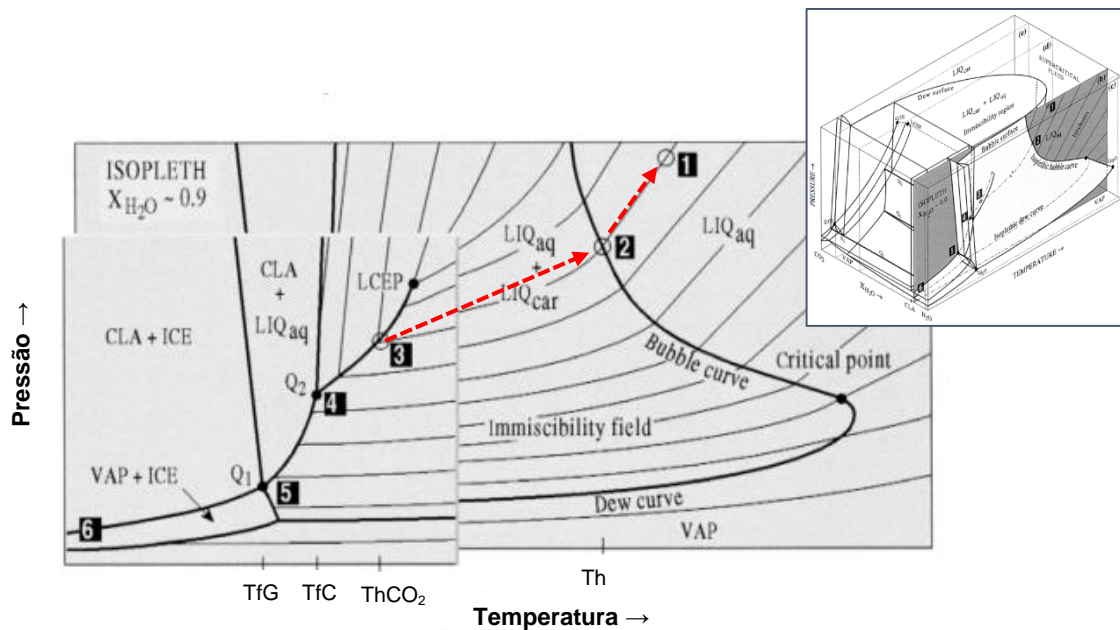


Figura 19 – Esquema P-T para X_{H₂O} ≈ 0,9 do diagrama P-T-X do sistema H₂O-CO₂. A densidade correspondente a cada isócora não é especificada. LCEP – Lower Critical End Point. Adaptado de Diamond (2001).

Assim, um conjunto de isócoras permite delimitar domínios de pressão e temperatura, que presidiram o aprisionamento de fluídos num determinado episódio da história geológica de um local.

5.3.4.1. Definição de isócoras

O cálculo das isócoras foi realizado no programa ISOC (01/03) do pacote FLUIDS, desenvolvido por Ronald J. Bakker (Bakker, 1997, 2003). Este programa utilizou os dados referentes à composição e volume molar, densidade e temperatura de homogeneização global das IF. No caso de ter ocorrido decrepitação antes de homogeneização, foram utilizados estes valores, como estimativa mínima da Th.

Para inclusões fluídas em quartzo foram utilizadas as seguintes equações de estado:


- Holloway (1977), Flowers (1979), sistema *any gas mixture*, para IF carbónicas.
- Bowers & Helgeson (1983), Bakker (1999), sistema *any gas mixture* + NaCl, usado nas IF aquo-carbónicas sem CH₄ nem N₂.
- Bakker (1999), sistema *any gas mixture* + NaCl, para IF aquo-carbónicas com CH₄ ou CH₄ + N₂.
- Duan (1992, 1996), sistema H₂O-CO₂-CH₄-N₂-CO-H₂-O₂-H₂S, para as IF aquo-carbónicas que no passo anterior foram consideradas com salinidade nula.

Para inclusões fluídas em espodumena, o programa ISOC não fornecia nenhuma classe de minerais ou mineral hospedeiro adequado. Portanto o mineral hospedeiro não foi especificado, *not specified*. Foram utilizadas as seguintes equações de estado:

- Bakker (1999), sistema *any gas mixture* + NaCl, para IF aquo-carbónicas.
- Bodnar & Vityk (1991), Knight & Bodnar (1989), sistema H₂O-NaCl para IF aquosas.

CAPÍTULO 6

Resultados e discussão



20 μm

A vertical micrograph showing a biological structure, possibly a cell or a small organism, with a dark central region. The structure is elongated and has a slightly irregular shape. A scale bar is located at the bottom left of the image, indicating a length of 20 micrometers.

Foto de capa: Inclusão fluida primária em espodumena com pequeno sólido incluído.

6 – Resultados e discussão

6.1. Petrografia

F. Dias (2016) e C. Dias (2016) descrevem nos seus trabalhos de mestrado a existência de um cristal de petalite, que passa lateralmente a espodumena e quartzo, numa situação descrita como SQI (*Spodumene and Quartz Intergrowth*). Esse intercrescimento nas extremidades dos cristais de petalite apresenta-se como uma alternância de quartzo e espodumena, em que a espodumena se terá desenvolvido paralelamente à direção de clivagem da petalite.

A lâmina estudada interseta dois cristais de petalite. Um deles, antigo cristal de petalite ocelar, apresenta uma passagem lateral abrupta na sua extremidade para uma associação de espodumena + quartzo (Figura 20). O aspeto textural reportado em situações de SQI como sendo intercrescimento simplectítico não é evidente, talvez pela espessura da lâmina. A amostra é atravessada por uma matriz aplítica que contacta com ambos cristais de petalite e com a associação de espodumena + quartzo. A sua constituição é normalmente indeterminável devido à espessura da lâmina, mas em alguns locais é perceptível: moscovite impregnada por óxidos disposta ao longo de fraturas, quartzo e possivelmente albite.

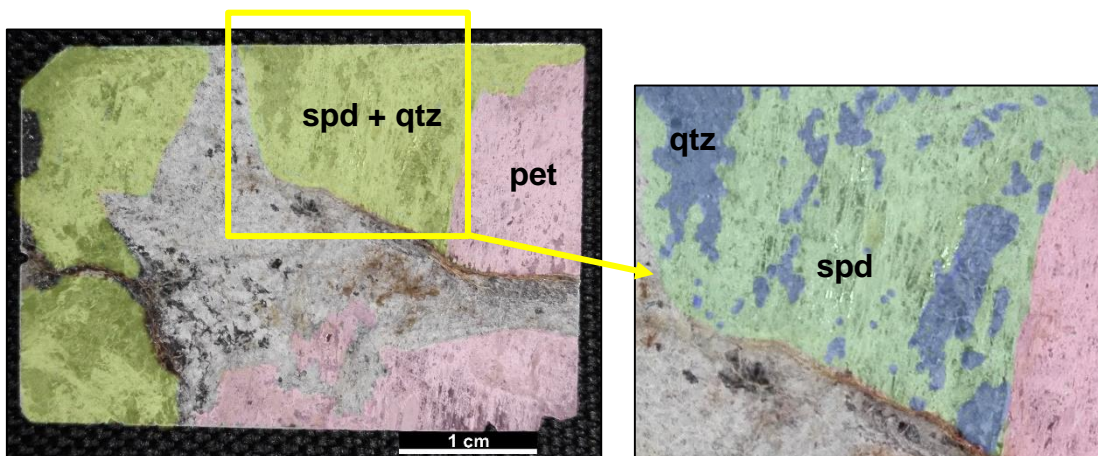


Figura 20 – Imagem da lâmina espessa, colorida por computador, destacando a distribuição dos cristais de petalite (a rosa) e do intercrescimento de espodumena e quartzo (SQI) (a amarelo). Em pormenor, o intercrescimento de espodumena (a verde) e quartzo (a azul).

A petalite apresenta-se prismática, bastante fraturada e alterada (cor branca opaca a olho nú), sendo que nos raros locais onde apresentava limpidez não foram observadas quaisquer inclusões fluidas. Apresenta quartzo incluso, aleatoriamente

distribuído, geralmente idiomórfico alterado (com zonas “digeridas”) (Figura 21). Esta tipologia de quartzo também surge incluída na associação de quartzo + espodumena, umas vezes apresentando a alteração descrita anteriormente e outras vezes intacta (Figura 21). Num desses cristais não alterados foram observadas inclusões fluidas dispostas concentricamente, indiciando uma origem primária mas a dimensão e características ópticas não permitiram a sua análise. Esta tipologia não apresenta extinção ondulante.

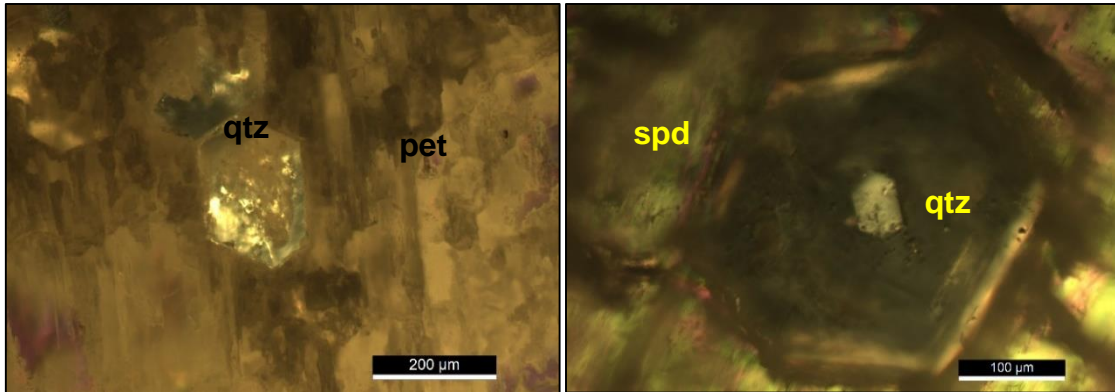


Figura 21 – Quartzo idiomórfico. Esq.: incluído na petalite, com a zona central alterada. Nicóis X. Escala 200 µm. Dir.: não alterado incluído na espodumena. Nicóis X. Escala 100 µm.

Os cristais de espodumena estão muito fraturados. Nos de maior dimensão (que não ultrapassam alguns milímetros de comprimento) é perceptível um alinhamento paralelo ou subparalelo à clivagem da petalite (Figura 22), porém nas zonas intensamente fraturadas e principalmente em contacto com a matriz aplítica, ocorrem desordenados.

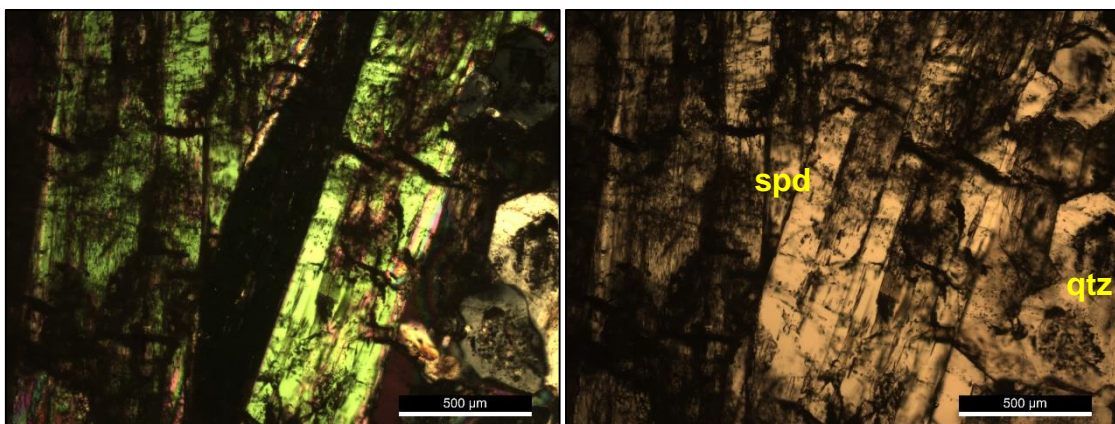


Figura 22 – Aspeto dos cristais de espodumena na zona do SQL. Esq.: Nicóis X; Dir.: Nicóis //. Escala: 500 µm.

A tipologia de quartzo denominada “quartzo leitoso” surge por vezes a preencher espaços entre cristais de espodumena apresentando hábito subédrico com textura em mosaico (Figura 23A, A’). Também pode ser observada em aglomerados de cristais

subédricos a anédricos alterados e ladeados por espodumena intensamente fraturada. A olho nú e ao microscópio esta tipologia apresenta um aspeto túrbido/leitoso, com alteração, abundância de inclusões em fraturas intra e intercristalinas e cujo tamanho do grão não ultrapassa geralmente 700 μm (Figura 23B). Em alguns cristais foi observada uma ligeira extinção ondulante (Figura 23C).

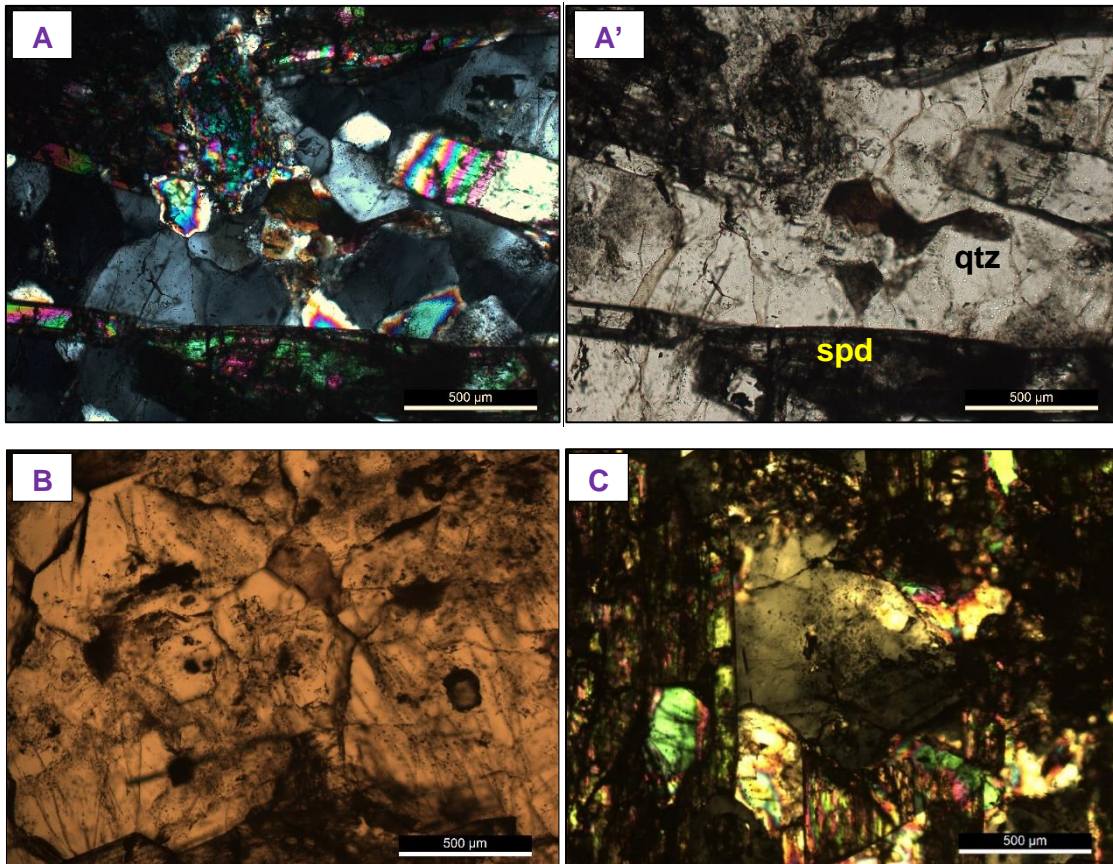


Figura 23 – A: textura em mosaico dos cristais de quartzo leitoso na zona do SQL em nicóis X; A': o mesmo aspeto anterior, em nicóis //; B: aglomerado de quartzo subédrico repleto de inclusões fluídas secundárias em fraturas cicatrizadas, nicóis //; C: quartzo anédrico com ligeira extinção ondulante, nicóis X. Escala das fotos: 500 μm .

Outra tipologia de quartzo surge principalmente num grande aglomerado subédrico com textura em mosaico na parte central, a anédrico nas zonas de contacto com a matriz. Não apresenta deformação. Foi denominado “quartzo hialino” por ser transparente tanto a olho nú na lâmina espessa e ao microscópio. Possui dimensão superior ao quartzo previamente descrito como pode ser observado na Figura 24.

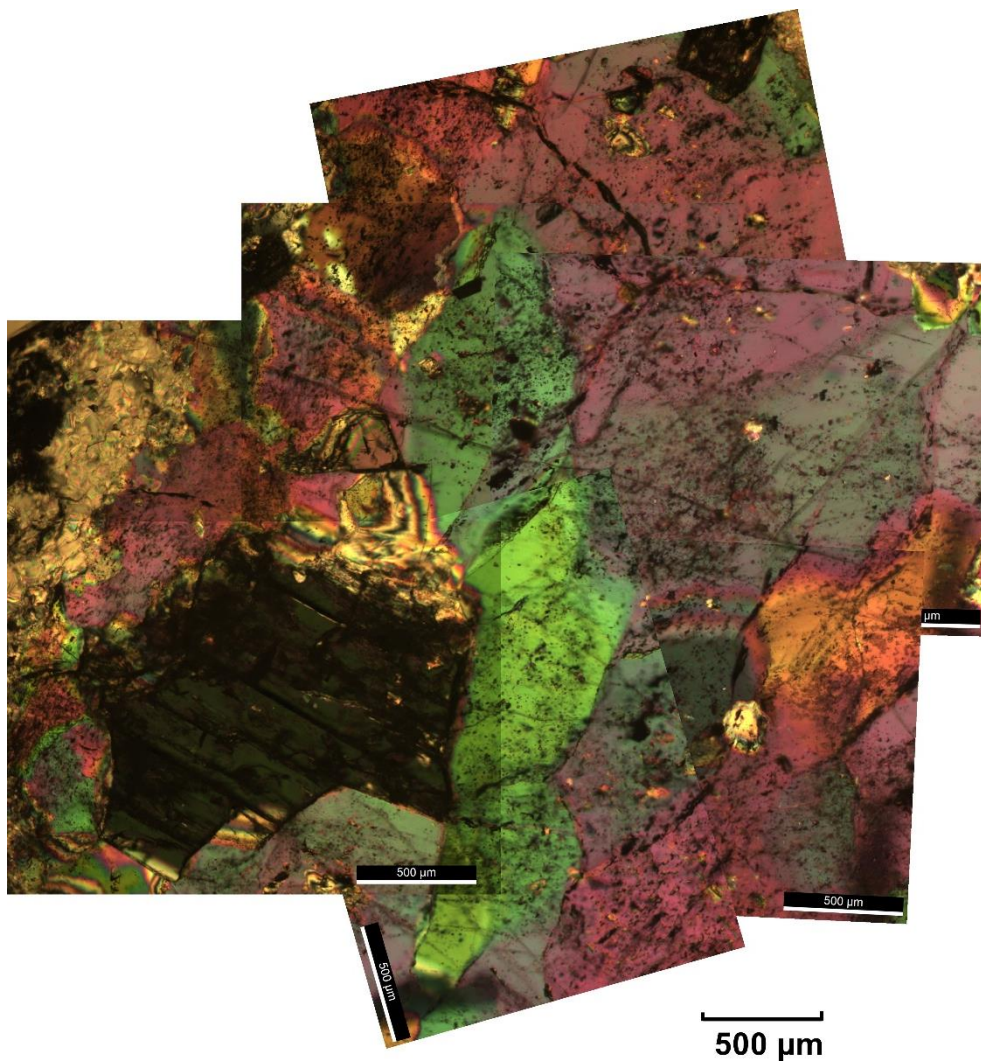


Figura 24 – Aspeto do quartzo hialino na zona 1. Nicóis X. Escala: 500 μm.

6.2. Petrografia e resultados microtermométricos das IF

Os resultados de todas as inclusões fluidas estudadas podem ser consultados no Anexo 1. Nas figuras seguintes são apresentadas as inclusões fluidas que foram possíveis classificar e relacionar estatisticamente no quartzo hialino (Figura 25), quartzo leitoso (Figura 26) e espodumena (Figura 27).

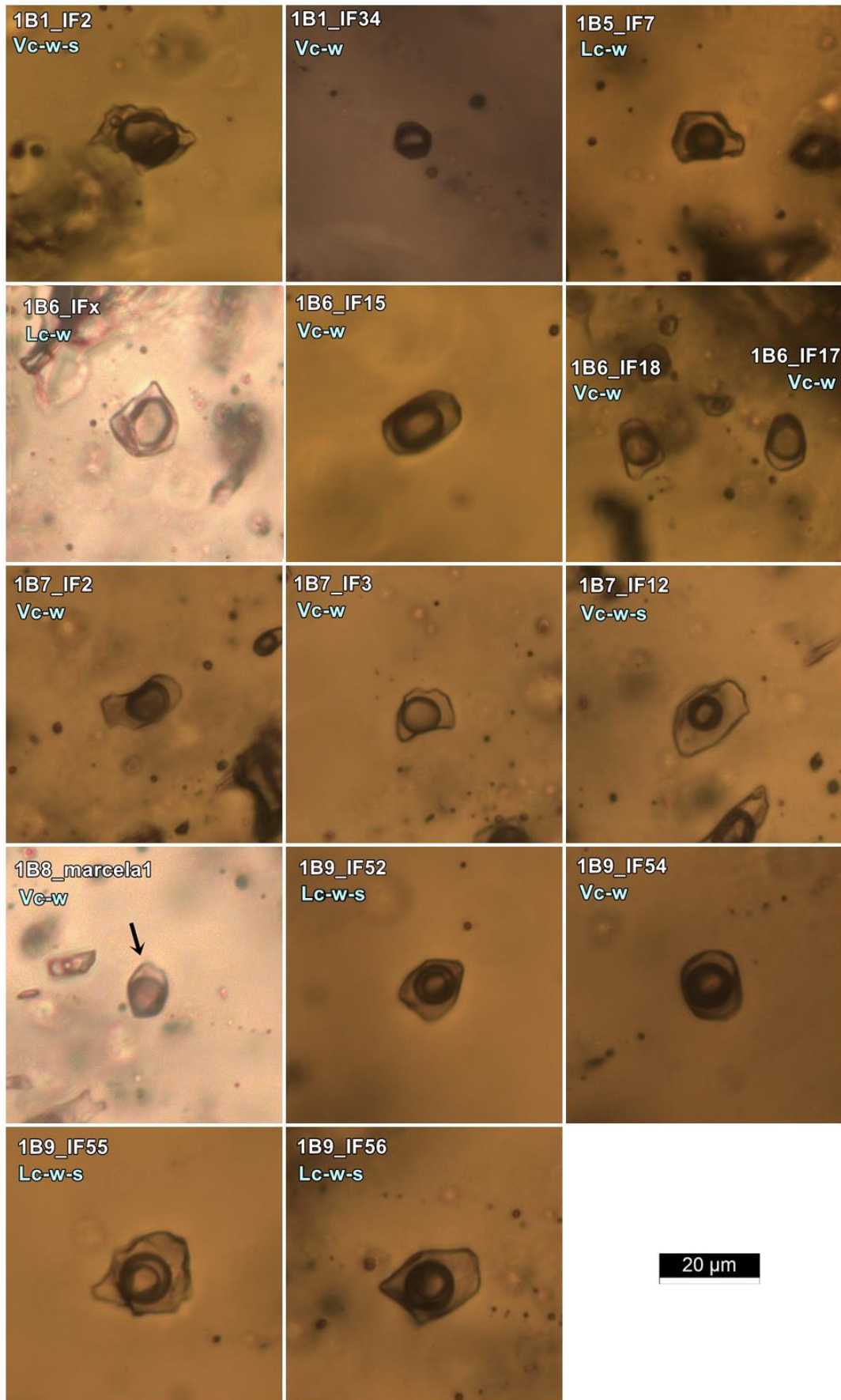


Figura 25 – Inclusões fluidas classificadas no quartzo hialino (fotos tiradas a temperaturas variáveis).

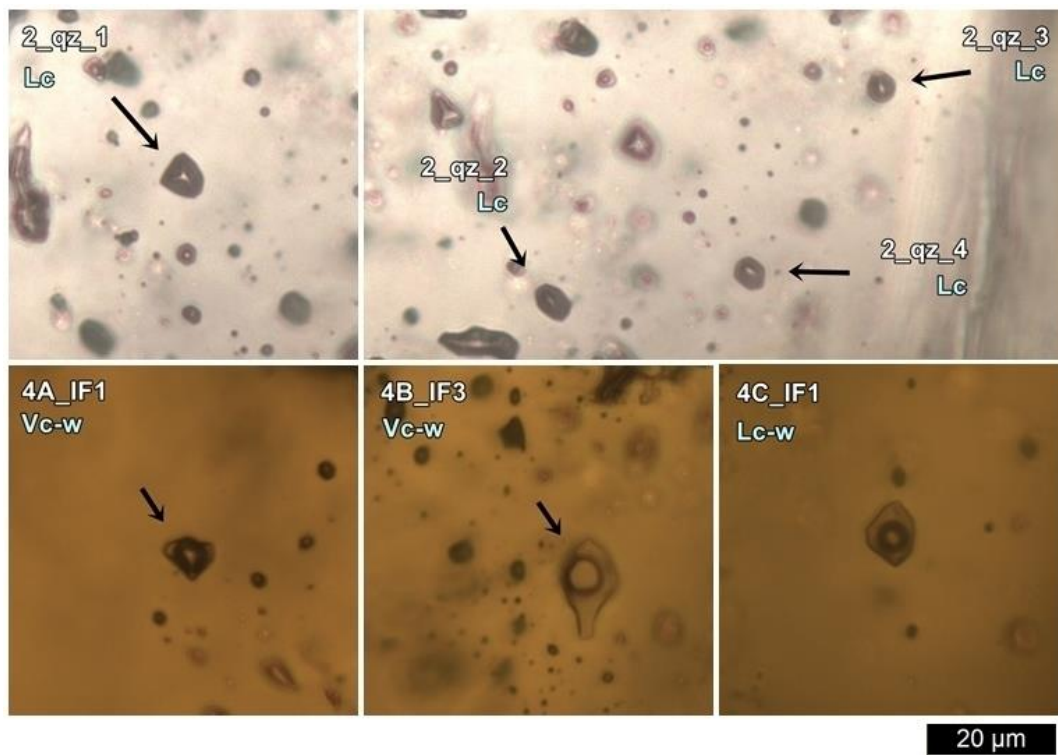


Figura 26 – Inclusões fluidas classificadas no quartzo leitoso (fotos tiradas a temperaturas variáveis).

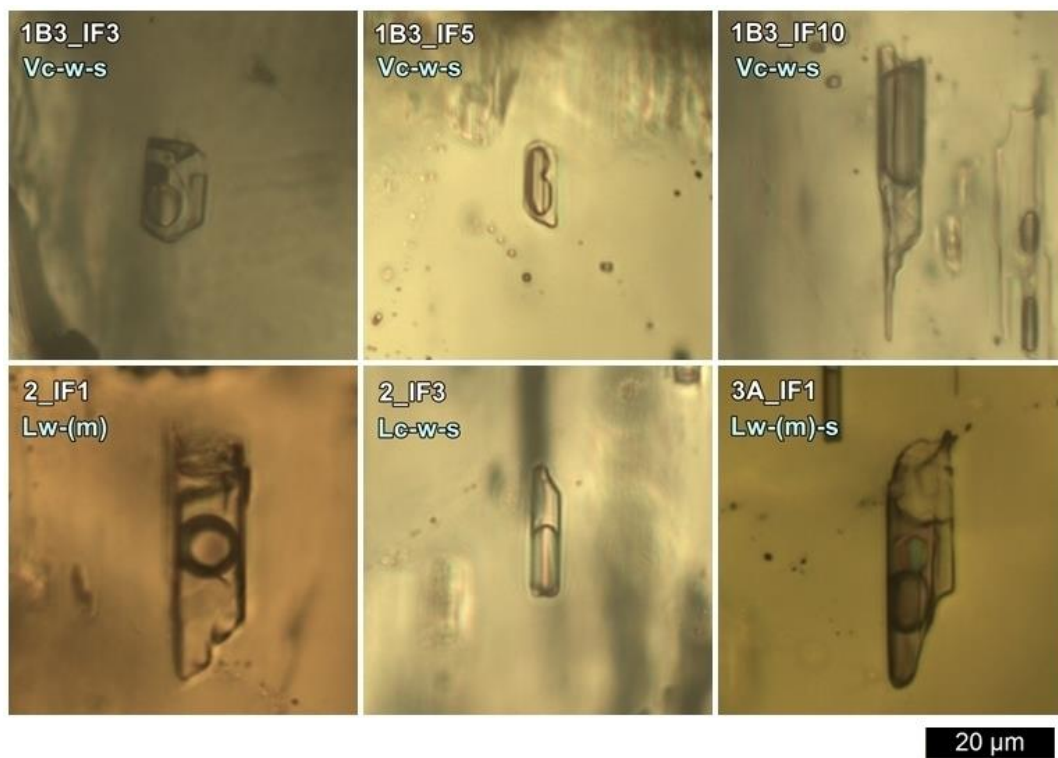


Figura 27 – Inclusões fluidas classificadas na espodumena (fotos tiradas a temperaturas variáveis).

6.2.1. Inclusões fluidas em quartzo hialino

O quartzo é um dos minerais mais adequados ao estudo de inclusões fluidas. É também o mais utilizado por apresentar características favoráveis à observação e preservação das inclusões fluidas aprisionadas, entre as quais transparência, fraca refringência, não possuir clivagem e ser quimicamente inerte (Crawford, 1981a; Roedder, 1979, 1981, 1984 *in* Dória, 1999; Shepherd et al. 1985).

6.2.1.1. Tipologia dos fluidos encontrados

As inclusões fluídas nesta tipologia de quartzo são abundantes e representam 77% das IF mapeadas. Apesar disso, a observação das inclusões foi fácil pela limpidez do mineral e dimensões das inclusões. A classificação das IF quanto à origem segundo critérios de Roedder (1984) por vezes constituiu um problema devido à quantidade de IF. Foram observadas inclusões secundárias em fraturas intra e intercristalinas, de dimensões reduzidas ($< 5 \mu\text{m}$) com inclusões ocasionais de forma irregular e de dimensão superior ($< 15 \mu\text{m}$); inclusões pseudosecundárias e ainda inclusões decrepitadas, irregulares e normalmente de grandes dimensões, ($> 20 \mu\text{m}$). Estes tipos de IF não constituem interesse para o problema em questão e como tal não foram estudadas em pormenor.

As IF primárias surgem dispersas aleatoriamente nas três dimensões dos cristais de quartzo, formando grupos ou ocorrendo de forma isolada (Figura 28). São maioritariamente irregulares, mas observa-se uma tendência para formas regulares e inclusive, em cristal negativo, quando o tamanho é reduzido ($< 10 \mu\text{m}$). A escolha das inclusões a analisar é influenciada pelo tamanho, facto que poderá de alguma forma influenciar a descrição das tipologias de fluidos apresentados de seguida.

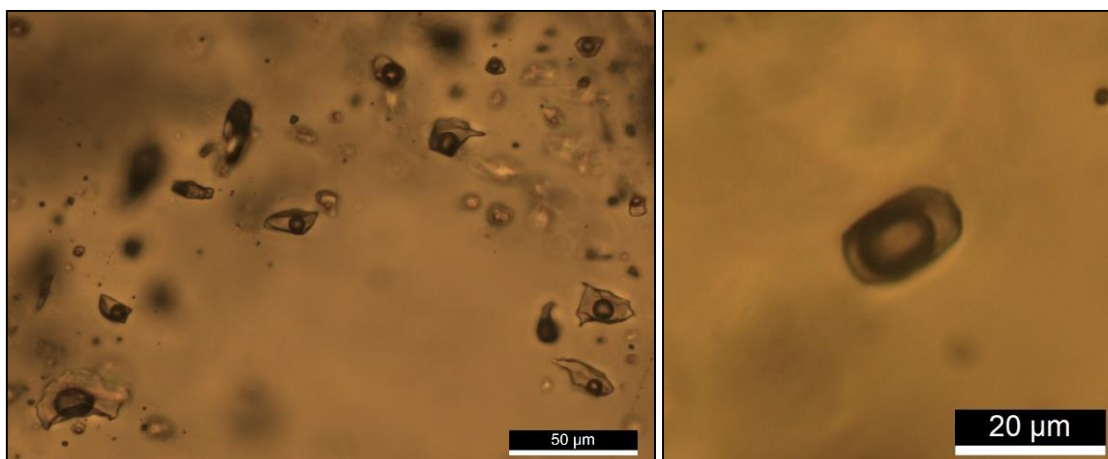


Figura 28 – Esq.: Grupo de inclusões fluidas irregulares no quartzo hialino com dimensões variáveis. Escala 50 µm. Dir.: Inclusão fluida isolada do tipo Vc-w. Nicóis //.

No quartzo hialino foram observados essencialmente os seguintes tipos de inclusões fluidas:

- Inclusões fluidas aquo-carbónicas primárias do tipo Vc-w e Vc-w-s: surgem agrupadas ou isoladas, frequentemente de forma irregular e por vezes regular, de dimensões compreendidas entre 8 e 22 µm. São inclusões bifásicas ou trifásicas¹ à temperatura ambiente². São caracterizadas por um Flw entre 0,2 e 0,9 com uma moda a 0,5 (Figura 29).
- Inclusões fluidas aquo-carbónicas primárias do tipo Lc-w e Lc-w-s: surgem agrupadas ou isoladas, de forma irregular e dimensões compreendidas entre 14 e 21 µm. Apresentam-se bifásicas ou trifásicas à temperatura ambiente e possuem um Flw entre 0,5 e 0,7.

¹ Contabilizando fases sólidas

² Definida a 21 °C.

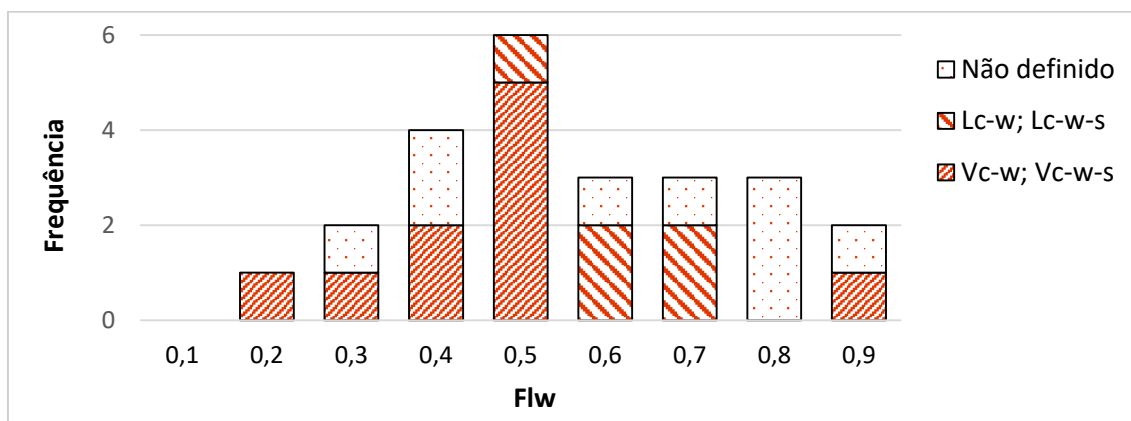


Figura 29 – Gráfico de barras representativo da distribuição do Flw por tipologia de fluido, no quartzo hialino.

6.2.1.2. Resultados microtermométricos

Na criometria foi possível observar com facilidade a fusão e homogeneização do CO₂ (TfCO₂ e ThCO₂). A fusão dos clatratos (TfC) constituiu um problema por diversas vezes, ou porque a dimensão do cristal de clatrato era muito reduzida, ou porque não ocorria qualquer alteração no momento da fusão do cristal de clatrato (como por exemplo, movimentação ligeira da fase volátil dentro da inclusão; a fase volátil ficar totalmente circular; os meniscos da fase vapor e líquida da fase volátil ficarem concêntricos).

Nesta tipologia de quartzo foram registados apenas três valores para a fusão do gelo (TfG) (-8,3 °C; -6,3 °C e -0,4 °C), uma vez que a formação de clatratos dificulta a observação da TfG. Não foram registados valores para a TfG em inclusões classificadas. A textura “casca de laranja” que precede o surgimento de cristais de gelo isolados, foi observada por diversas ocasiões, em especial nas inclusões com Flw elevado, porém as alterações visuais na fase aquosa eram muito graduais e subtis, impossibilitando um registo preciso da TfG.

As análises microtermométricas nas inclusões fluidas Vc-w e Vc-w-s forneceram valores de temperatura de fusão do CO₂ (TfCO₂) compreendidos entre -58,5 e -57,2 °C com a maioria dos valores a situarem-se na classe [-58,0; -57,5[°C (Figura 30). A temperatura de fusão dos clatratos (TfC) situou-se entre os 6,0 e os 7,8 °C (Figura 31) e a homogeneização do CO₂ (ThCO₂), em fase vapor (V) e numa ocasião em crítico (C), ocorreu entre 18,8 e 22,1 °C, com a maioria dos valores a situarem-se na classe [19; 20[°C (Figura 32). No decurso do aquecimento foram obtidos valores de temperatura de homogeneização global (Th) no intervalo entre 363 e 398 °C (Figura 33). Também decrepitaram algumas inclusões no intervalo entre 310 e 471 °C.

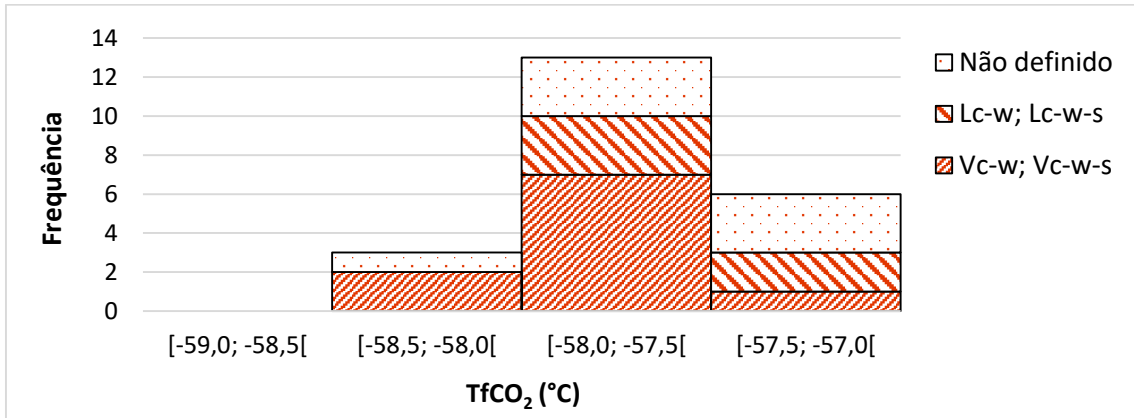


Figura 30 – Histograma de distribuição das temperaturas de fusão do CO₂, por tipologia de fluido, no quartzo hialino.

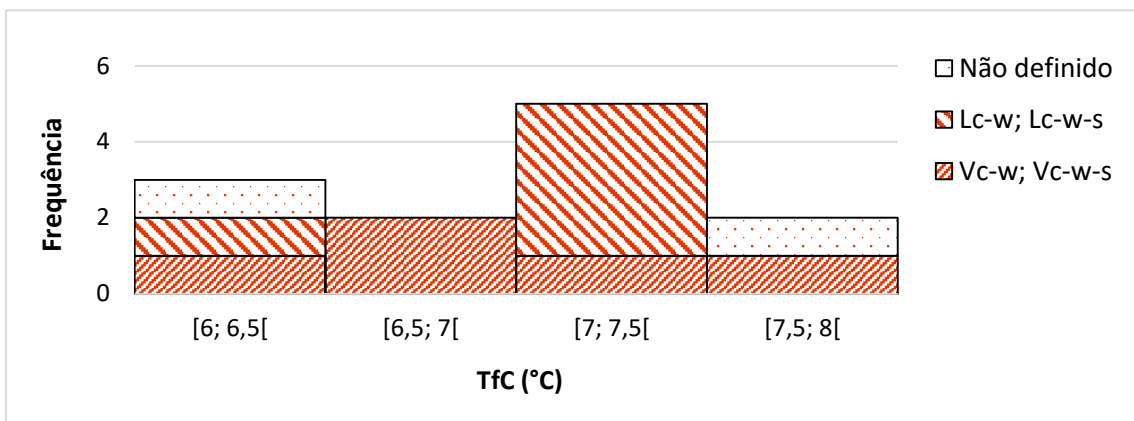


Figura 31 – Histograma de distribuição das temperaturas de fusão dos clatratos, por tipologia de fluido, no quartzo hialino.

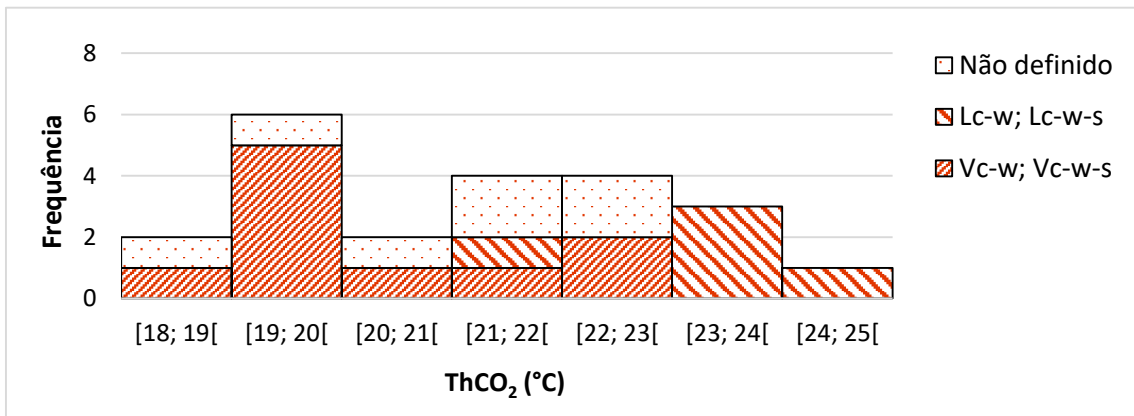


Figura 32 – Histograma de distribuição das temperaturas de homogeneização do CO₂, por tipologia de fluido, no quartzo hialino.

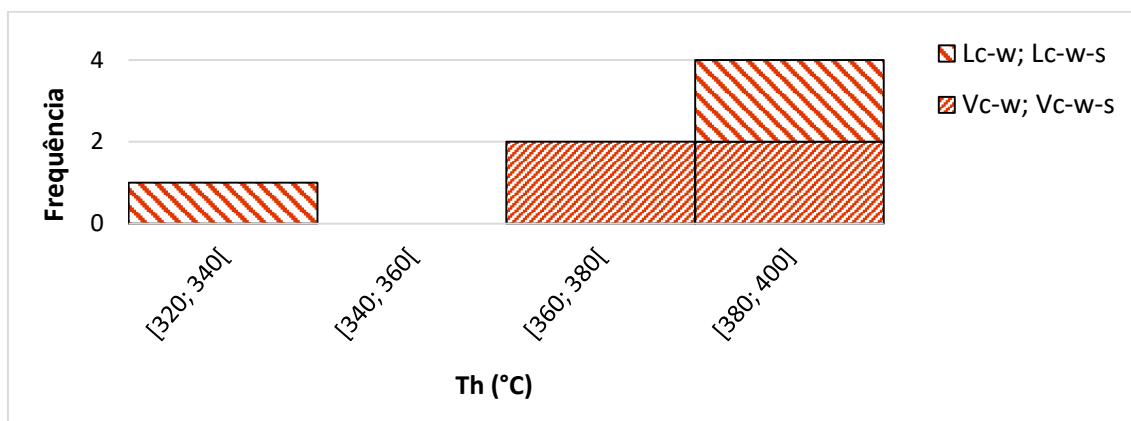


Figura 33 – Histograma de distribuição das temperaturas de homogeneização global, por tipologia de fluido, no quartzo hialino.

A microtermometria nas inclusões fluidas do tipo Lc-w e Lc-w-s revelou valores de temperatura de fusão do CO₂ (TfCO₂) compreendidos entre -57,8 e -57,2 °C. A temperatura de fusão dos clatratos (TfC) situou-se nos 6,3 e 7,1 °C e a homogeneização do CO₂ (ThCO₂) ocorreu em fase vapor (V) ou líquido (L), no intervalo 21,8 a 24,8 °C. Durante a termometria foram obtidos valores de temperatura de homogeneização global (Th) aos 338 a 391 °C. Duas outras inclusões decrepitaram aos 349 e 356 °C.

6.2.2. Inclusões fluidas em quartzo leitoso

6.2.2.1. Tipologia dos fluidos encontrados

Os cristais desta tipologia apresentam os dois extremos no que toca à ocorrência de inclusões: desde cristais com centenas de IF, de vários tipos (primárias, secundárias, pseudosecundárias), ocorrência (isoladas, grupo ou PIF – Plano de Inclusões Fluidas) e dimensão, a cristais com menos de uma dezena de IF (Figura 34). As IF adequadas à análise são menos abundantes relativamente ao quartzo hialino. As IF mapeadas não contêm sólidos e apresentam dimensões raramente superiores a 15 µm e nunca superiores a 20 µm.

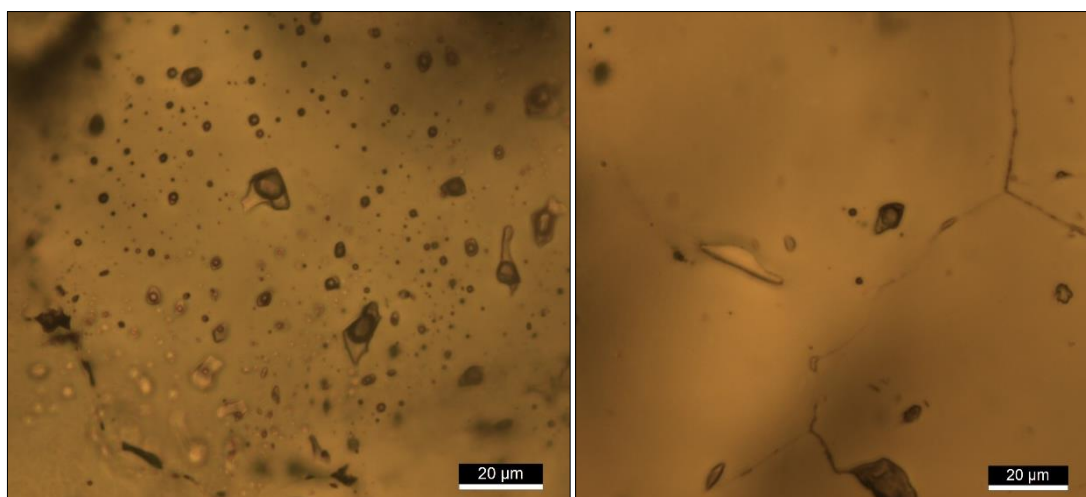


Figura 34 – Esq.: grupo de inclusões fluidas irregulares num PIF. Dir.: cristais de quartzo com pouca abundância de inclusões fluidas. Nicóis //.

As mudanças de fase ocorridas nas IF foram difíceis de observar porque, além de o tamanho ser preponderante na observação, o mineral hospedeiro apresentava alguma turbidez.

As IF primárias surgem de forma aparentemente aleatória, nas três dimensões dos cristais, ocorrendo isoladas, em grupo ou em PIF, com dimensões na ordem dos 6 a 16 μm . Tal como no quartzo hialino, as inclusões de dimensões reduzidas tendem a formas regulares, em cristal negativo, principalmente as inclusões fluidas carbónicas.

Também foram observadas inclusões fluidas decrepitadas, de forma irregular, em particular num cristal que apresentava uma ligeira extinção ondulante (Figura 35).

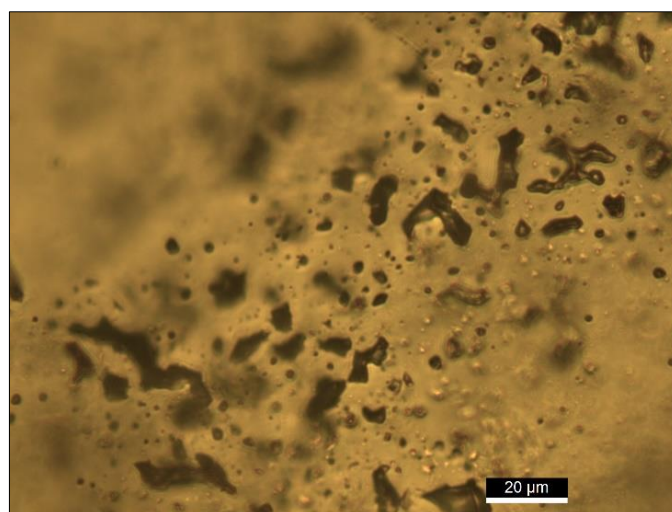


Figura 35 – Inclusões fluídas decrepitadas num cristal de quartzo leitoso. Nicóis //.

No quartzo leitoso foram observados essencialmente os seguintes tipos de inclusões fluidas:

- Inclusões fluidas aquo-carbónicas primárias do tipo Vc-w: são inclusões irregulares, que surgem agrupadas ou em PIF, de dimensões compreendidas entre 8 e 16 μm . São inclusões bifásicas à temperatura ambiente. Apresentam um Flw de 0,4 e 0,8. Apenas foram registadas duas IF deste tipo (Figura 36).
- Inclusões fluidas aquo-carbónicas primárias do tipo Lc-w: apenas uma inclusão deste tipo foi observada. Surge em forma de cristal negativo, isolada, com diâmetro de 11 μm . Apresenta-se bifásica à temperatura ambiente, com um Flw de 0,7.
- Inclusões fluidas carbónicas primárias do tipo Lc: surgem no mesmo grupo, em forma de cristal negativo, com dimensões de 6 e 7 μm e apresentam-se monofásicas à temperatura ambiente.

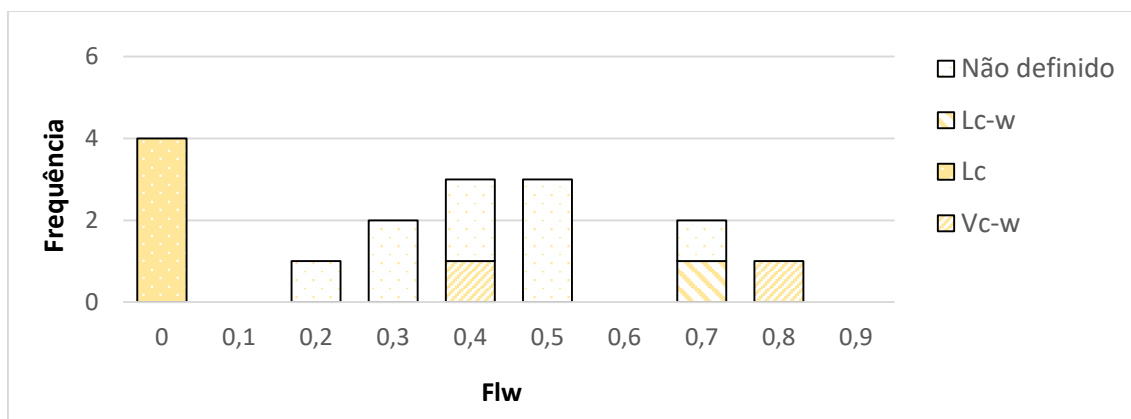


Figura 36 – Gráfico de barras representativo da distribuição do Flw por tipologia de fluido, no quartzo leitoso.

6.2.2.2. Resultados microtermométricos no quartzo leitoso

Nos ensaios microtermométricos, a fusão do CO_2 (TfCO_2) foi de fácil registo. Já a homogeneização do CO_2 (ThCO_2) e a homogeneização global (Th) representaram um problema pois a terceira dimensão de algumas inclusões com forma de cristal negativo provocava refrações da luz na inclusão, que impediam uma observação apropriada da fase volátil. A fusão dos clatratos (TfC) foi raramente observada, e a fusão do gelo (TfG)

nunca foi observada, pelas razões apresentadas anteriormente e também porque as inclusões possuíam tamanho e Flw reduzido.

As análises microtermométricas nas duas inclusões fluidas Vc-w forneceram valores de temperatura de fusão do CO₂ (TfCO₂) de -58,4 e -58,0 °C (Figura 37). A temperatura de fusão dos clatratos (TfC) situou-se nos 6,8 °C (Figura 38) e a homogeneização do CO₂ (ThCO₂), em fase vapor (V), ocorreu a 20,1 e 20,3 °C (Figura 39). Na termometria foram obtidos valores de temperatura de homogeneização global (Th) aos 325 e 386 °C (Figura 40).

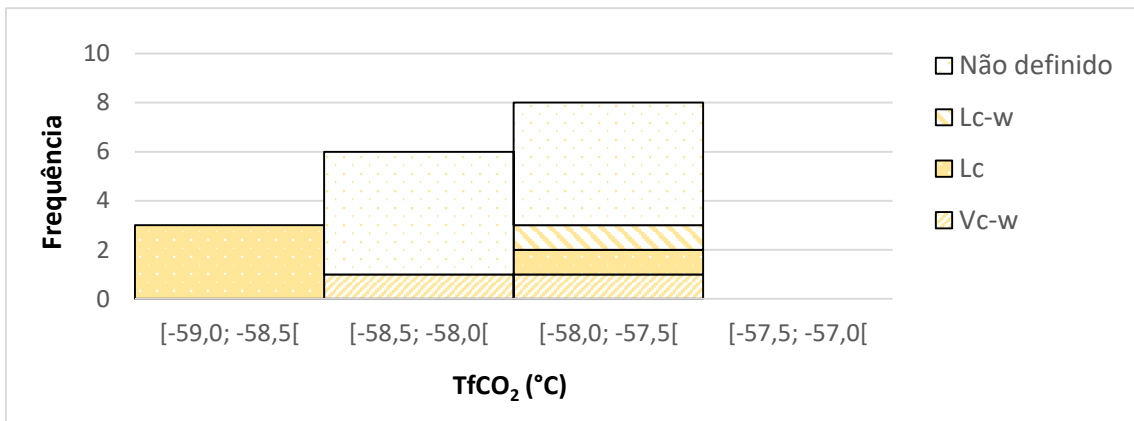


Figura 37 – Histograma de distribuição das temperaturas de fusão do CO₂, por tipologia de fluido, no quartzo leitoso.

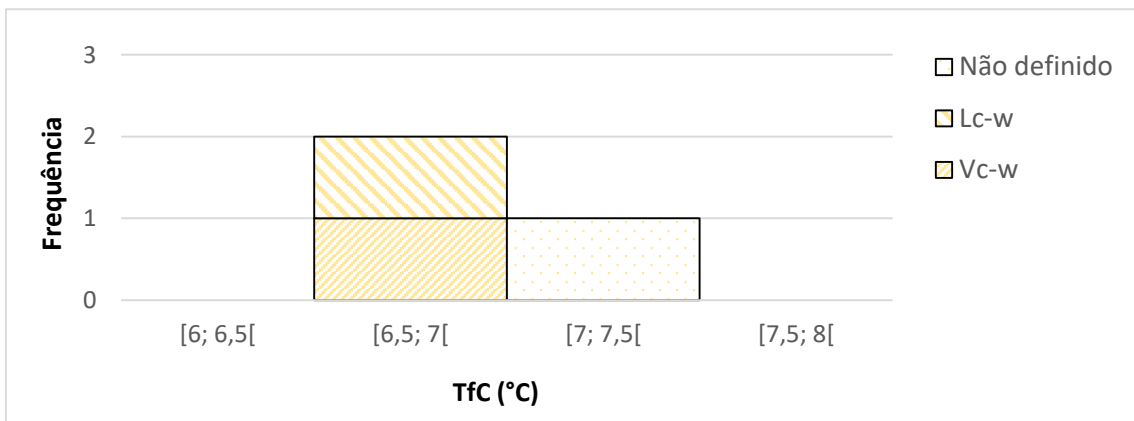


Figura 38 – Histograma de distribuição das temperaturas de fusão dos clatratos, por tipologia de fluido, no quartzo leitoso.

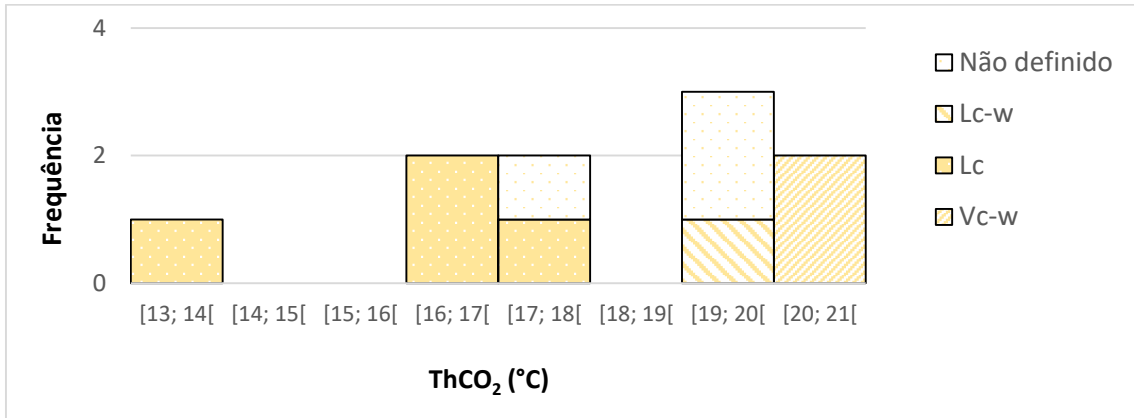


Figura 39 – Histograma de distribuição das temperaturas de homogeneização do CO₂, por tipologia de fluido, no quartzo leitoso.

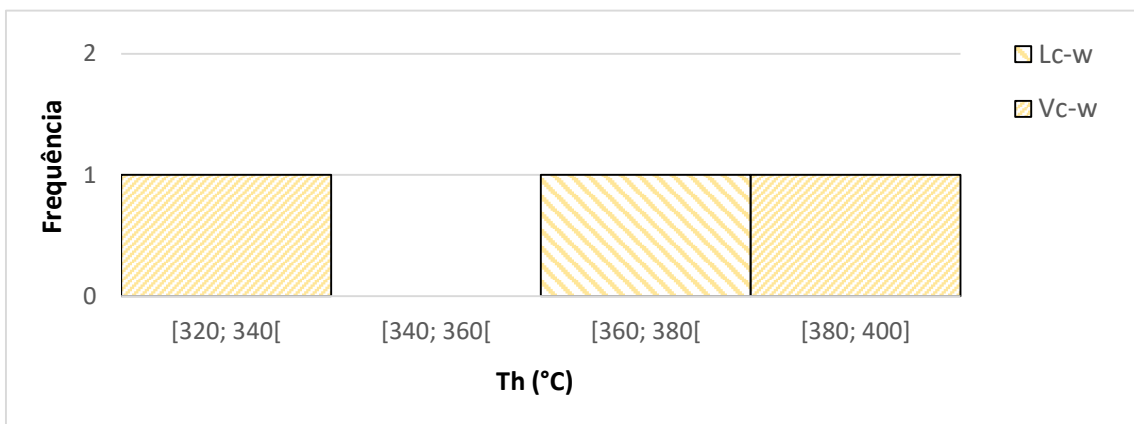


Figura 40 – Histograma de distribuição das temperaturas de homogeneização global, por tipologia de fluido, no quartzo leitoso.

A inclusão do tipo Lc-w apresentou -57,9 °C para a temperatura de fusão do CO₂ (TfCO₂). A temperatura de fusão dos clatratos (TfC) situou-se nos 6,7 °C e a homogeneização do CO₂ (ThCO₂), em fase vapor (V), ocorreu aos 19,8 °C. A homogeneização deu-se a 367 °C.

As análises microtermométricas no grupo de inclusões carbónicas Lc forneceram valores de temperatura de fusão do CO₂ (TfCO₂) compreendidos entre -59,0 e -58,0 °C e valores de homogeneização do CO₂ (ThCO₂), compreendidos entre 13,5 e 17,8 °C, sempre em fase líquida (L).

6.2.3. Inclusões fluidas em espodumena

As IF na espodumena são de um modo geral prismáticas, alongadas segundo a clivagem (110). Alguns autores como Anderson et al. (2001) consideram que os fluidos aprisionados em IF em espodumena e petalite não são representativos do fluido original

porque, por um lado os fluidos aprisionados reagem com o mineral hospedeiro, por outro as IF vão sofrendo sucessivos estrangulamentos à medida que o mineral arrefece, provocando variações no volume das IF e variação nas proporções e distribuição de fases em IF contemporâneas. Os requisitos de Roedder (1984) não seriam assim cumpridos, comprometendo a validade dos resultados. O estudo de IF em espodumena foi realizado de modo a obter mais dados e poder compará-los com os dados obtidos nos quartzos estudados.

6.2.3.1. Tipologia dos fluidos encontrados

As inclusões fluidas primárias são escassas, representando apenas 8% das inclusões mapeadas. Uma das razões será a clivagem e elevada fraturação do mineral na amostra que terão destruído grande parte das inclusões aprisionadas. Em locais límpidos foi possível visualizar inclusões secundárias em fraturas (geralmente não ultrapassam os bordos do cristal), de dimensões reduzidas ($< 5 \mu\text{m}$) com inclusões ocasionais de forma irregulares e de dimensão superior ($< 20 \mu\text{m}$). Esta tipologia foi a mais fácil de distinguir pelos alinhamentos óbvios ao longo de fraturas (Figura 41). As inclusões primárias surgem isoladas ou em grupo, não ultrapassando os $50 \mu\text{m}$. A distinção entre IF de origem primária e pseudosecundária constituiu um desafio na medida em que, atribuir a existência ou não de uma relação das IF com fraturas próximas ou com a clivagem do mineral, acarreta alguma dificuldade e subjetividade. Não foram encontradas inclusões decrepitadas.

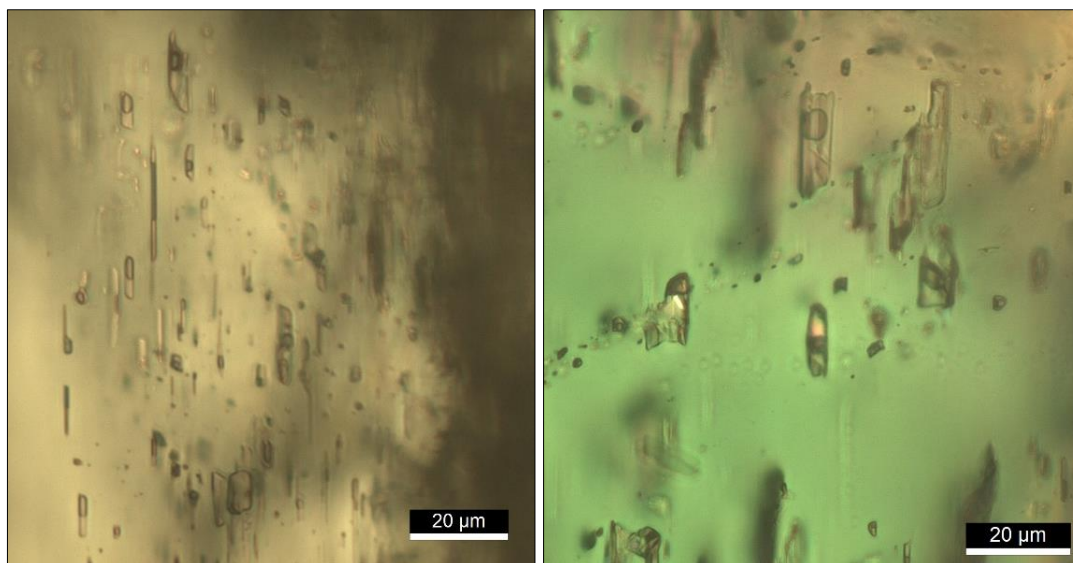


Figura 41 – Esq.: Grupo de inclusões primárias em espodumena; Dir.: Inclusões secundárias em espodumena alinhadas segundo a clivagem. Nicóis X.

Independentemente da tipologia de IF, estas costumam possuir fases sólidas inclusas de tamanho variável. De acordo com Anderson et al. (2001), a dimensão das IF é diretamente proporcional ao volume ocupado pelos *daughter minerals*. Essa relação parece confirmar-se, pois a dimensão dos *daughter minerals* tende a aumentar com a dimensão das IF, salvo algumas exceções.

Na espodumena foram observados os seguintes tipos de inclusões fluidas:

- Inclusões fluidas aquo-carbónicas primárias do tipo Vc-w-s: surgem isoladas ou em pequenos grupos, de dimensões compreendidas entre 14 e 47 μm . Possuem um Flw entre 0,3 e 0,7 com fases sólidas presentes (Figura 42). São trifásicas à temperatura ambiente.
- Inclusões fluidas aquo-carbónicas primárias do tipo Lc-w-s: apenas foi identificada uma inclusão neste tipo. Ocorre isolada, com 21 μm de dimensão e possui um Flw de 0,5 com um sólido incluído. É trifásica à temperatura ambiente.
- Inclusões fluidas aquosas primárias do tipo Lw-(m) e Lw-(m)-s: apenas foram encontradas duas inclusões deste tipo. Uma das inclusões, bifásica, surge isolada, com 37 μm de dimensão e Flw de 0,7. A outra inclusão, polifásica, surge em grupo com 42 μm e Flw de 0,8.

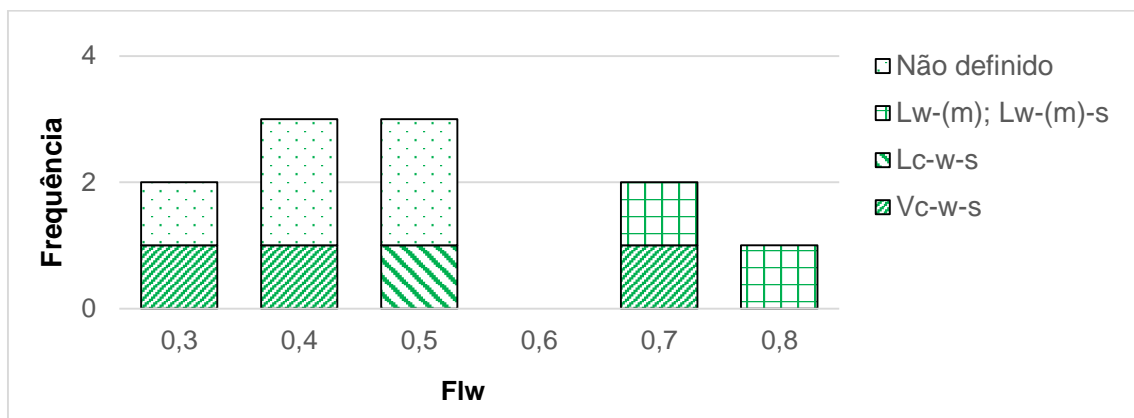


Figura 42 – Gráfico de barras representativo da distribuição do Flw por tipologia de fluido, na espodumena.

6.2.3.2. Resultados microtermométricos

A fusão e homogeneização do CO₂ (TfCO₂ e ThCO₂) foi de fácil observação no caso das inclusões aquo-carbónicas. A fusão dos clatratos (TfC) não foi observada em nenhum caso, como tal para cálculos posteriores foi sempre necessário inferir TfC, utilizando dados microtermométricos obtidos para as duas tipologias de quartzo. No caso das inclusões aquosas, apenas foi registada a temperatura de fusão do gelo (TfG). A dimensão das inclusões e o volume aquoso elevado auxiliou a observação desta mudança de fase. No ciclo de termometria, o registo da homogeneização global (Th) não constituiu problema.

Nas inclusões do tipo Vc-w-s, as análises microtermométricas forneceram valores de temperatura de fusão do CO₂ (TfCO₂) compreendidos entre -58,4 e -57,3 °C (Figura 43). A temperatura de fusão do gelo (TfG) situou-se a -2,7 °C e a homogeneização do CO₂ (ThCO₂), sempre em fase vapor (V) ocorreu entre 17,2 e 19,9 °C (Figura 44). No decurso do aquecimento foram obtidos valores de temperatura de homogeneização global (Th) maioritariamente no intervalo entre 328 e 355 °C (Figura 45). Este grupo de inclusões que homogeneizaram em vapor, localizam-se todas num único cristal de espodumena que pode ser observado incluso no quartzo hialino na Figura 24. As restantes inclusões, observadas noutros locais da amostra, homogeneizaram globalmente em líquido, a temperaturas mais baixas.

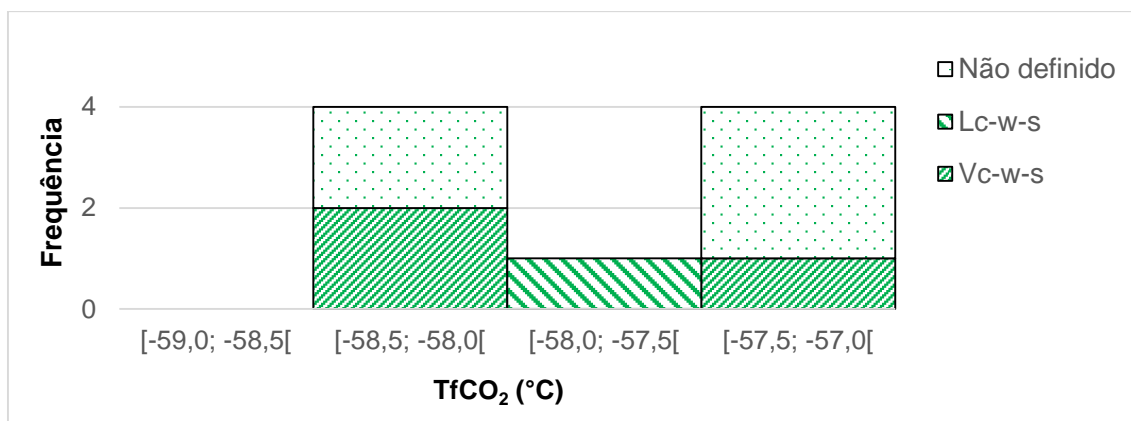


Figura 43 – Histograma de distribuição das temperaturas de fusão do CO₂, por tipologia de fluido, na espodumena.

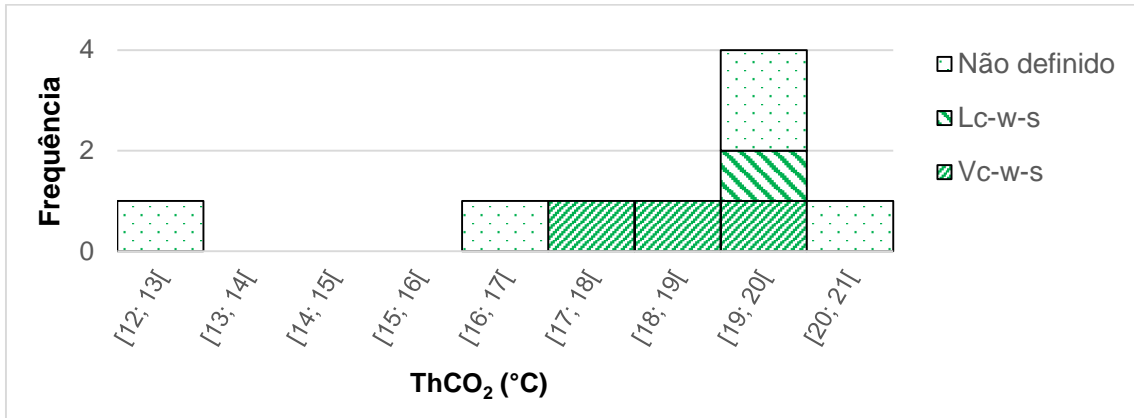


Figura 44 – Histograma de distribuição das temperaturas de homogeneização do CO₂, por tipologia de fluido, na espodumena.

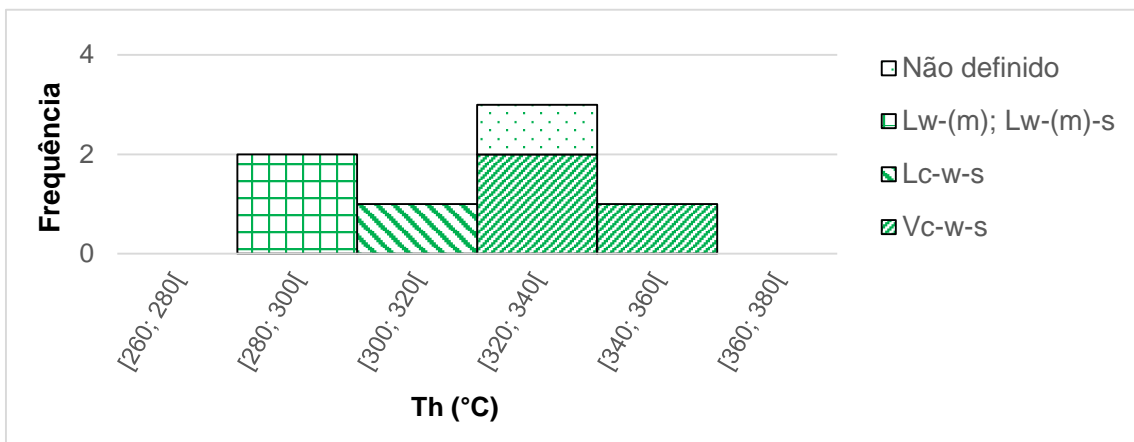


Figura 45 – Histograma de distribuição das temperaturas de homogeneização global, por tipologia de fluido, na espodumena.

A inclusão Lc-w-s apresentou fusão do CO₂ (TfCO₂) a -57,9 °C e a homogeneização do CO₂ (ThCO₂), em vapor (V) aos 19,9 °C. A homogeneização global (Th) ocorreu a 319 °C.

No caso das inclusões aquosas Lw-(m) e Lw-(m)-s foram registadas temperaturas de fusão do gelo (TfG) de -9,3 e -6,4 °C que correspondem a Th respetivas de 289 e 291 °C.

Não foi observada a fusão de clatratos apesar de na micro-espectrometria Raman ter sido detetado CH₄ e N₂ na fase volátil e como tal não puderam ser considerados no cálculo da composição global. As TfG de -9,3 e -6,4 °C correspondem a salinidades de 4,47 e 3,21 mole% de NaCl ou, utilizando equações de Bodnar (1993) para o sistema H₂O-NaCl, correspondem a 13,17 e 9,73 eq.% NaCl.

Na análise por micro-espectroscopia Raman foi detetado um carbonato como fase sólida numa das inclusões aquosas mas de acordo com Crawford (1981), a presença de carbonatos causa apenas um ligeiro aumento da TfG relativamente a um sistema livre de carbonatos (*in* Lima, 2000).

Fluidos aquosos com pequenas quantidades de CH₄ e N₂ apenas detetadas por micro-espectrometria Raman tinham já sido observados por Lima (2000) em IF em espodumena na zona do Barroso-Alvão.

Existiu uma tentativa de fundir um dos carbonatos (mais tarde identificado como zabuyelite), existente na inclusão Lw-(m)-s. Ocorreu fusão da maior parte (aprox. 2/3) aos 416 °C mas, quando foram atingidos os 500 °C, momento em que o aquecimento foi interrompido, o restante não tinha fundido. London (2008) e Dória et al. (1989) referem resultados de TfS em IF em espodumena de respetivamente 370-470 °C e 475 °C.

6.2.4. Resumo das características microtermométricas

Como foi possível observar anteriormente nos histogramas relativos ao Flw das IF, existe uma distribuição de dados de Flw em todas as tipologias de mineral hospedeiro. Essa distribuição torna-se ainda mais evidente se se analisar o Flw de todas as inclusões mapeadas (Figura 46). Todas as tipologias de mineral hospedeiro apresentam grandes variações no volume ocupado pela fase aquosa na inclusão, porém tanto no quartzo leitoso como na espodumena, não são facilmente perceptíveis as classes mais representativas.

Já o quartzo hialino, pela abundância de dados apresenta uma distribuição semelhante à distribuição normal, com a maioria dos dados a situar-se entre as classes 0,5 e 0,8. Verifica-se uma correlação positiva entre o Flw e a dimensão das IF.

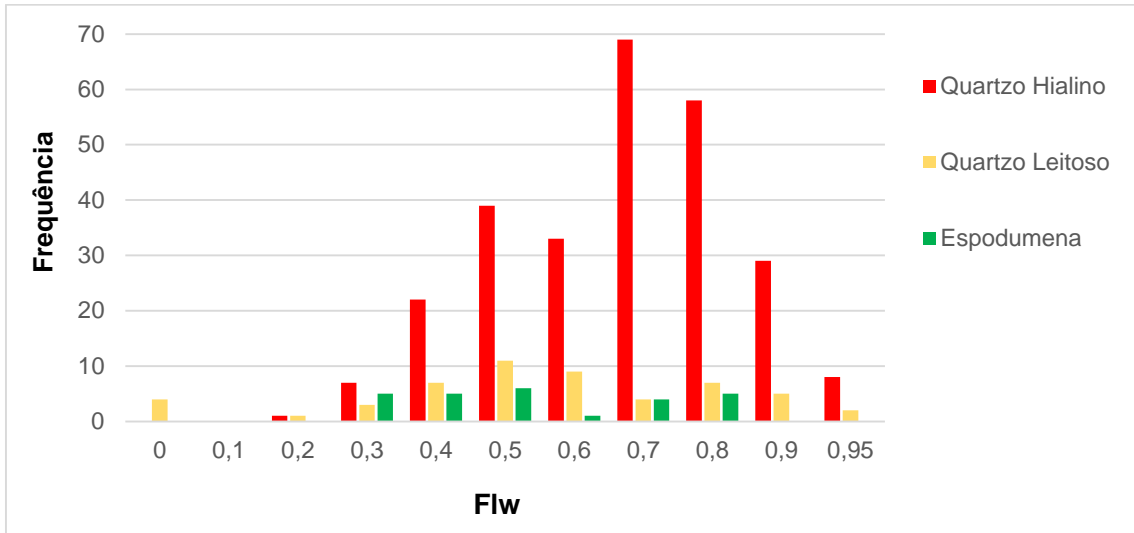


Figura 46 – Gráfico de barras representativo da distribuição do Flw de todas as inclusões mapeadas, por mineral hospedeiro. N° total de observações: 345.

O diagrama TfCO₂ vs. ThCO₂ (Figura 47) permite observar que todas as leituras de TfCO₂ são inferiores à temperatura do ponto triplo (-56,6 °C) do CO₂ puro, assim como as ThCO₂ são inferiores às temperaturas do ponto crítico do CO₂ puro (31,3 °C). É possível concluir que estarão presentes outras espécies voláteis nas IF, além do CO₂.

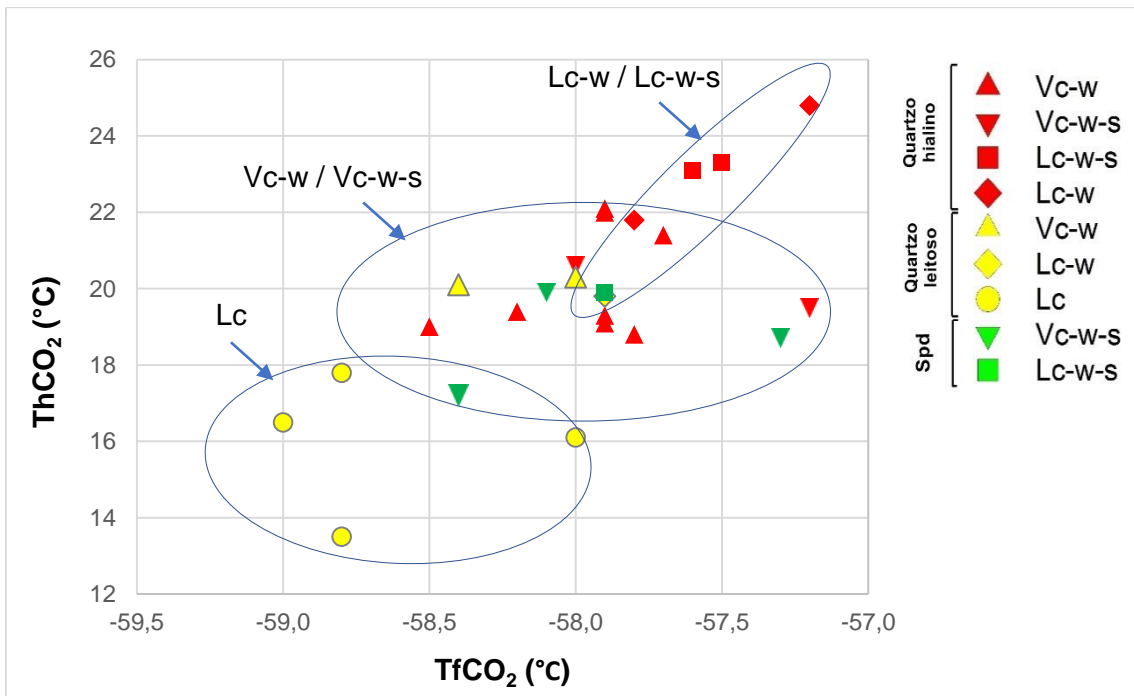


Figura 47 – Diagrama de dispersão da fusão vs. homogeneização da fase volátil, por tipo de fluido e mineral hospedeiro.

O diagrama TfCO₂ vs. ThCO₂ apresenta uma correlação positiva entre os dois eixos, ao longo do qual se distinguem três agrupamentos de dados: um grupo constituído pelas inclusões aquo-carbónicas que homogeneizam globalmente em fase líquida (Lc-w e Lc-w-s), dispostos linearmente, com TfCO₂ e ThCO₂ tendencialmente mais elevadas que as restantes, o que poderá significar uma pureza de CO₂ mais elevada na fase volátil. Seguem-se as inclusões aquo-carbónicas com homogeneização global em vapor (Vc-w e Vc-w-s), mais dispersas, provavelmente reflexo das variações na proporção dos constituintes voláteis CO₂, CH₄, N₂. O grupo com valores mais baixos em ambos os eixos é constituído pelo grupo de inclusões carbónicas Lc.

No caso das TfC, como visto anteriormente, só foi observada nas duas tipologias de quartzo. Também só foram observados valores positivos, que mais uma vez indiciam presença de CO₂ na fase volátil. O diagrama TfCO₂ vs. TfC (Figura 48) e o diagrama Th vs. TfC (Figura 49) não permitem fazer uma distinção nem entre tipologias de fluidos, nem entre a tipologia de mineral hospedeiro, apenas utilizando as temperaturas de fusão dos clatratos. No entanto na Figura 49 nota-se um ligeiro aumento da TfC com a diminuição da Th.

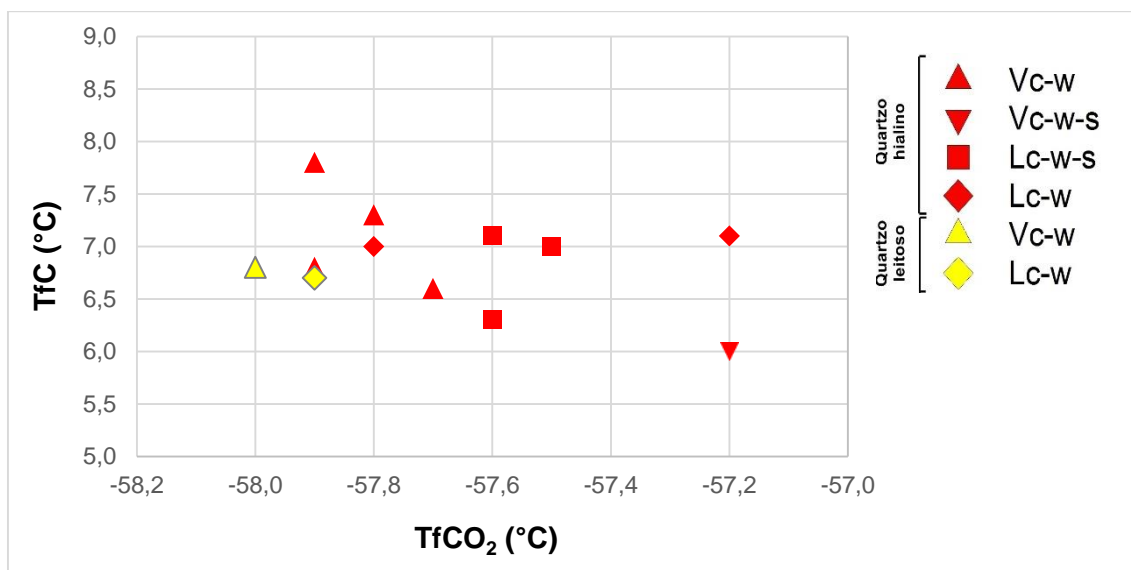


Figura 48 – Diagrama de dispersão da fusão da fase volátil vs. fusão dos clatratos, por tipo de fluido e mineral hospedeiro.

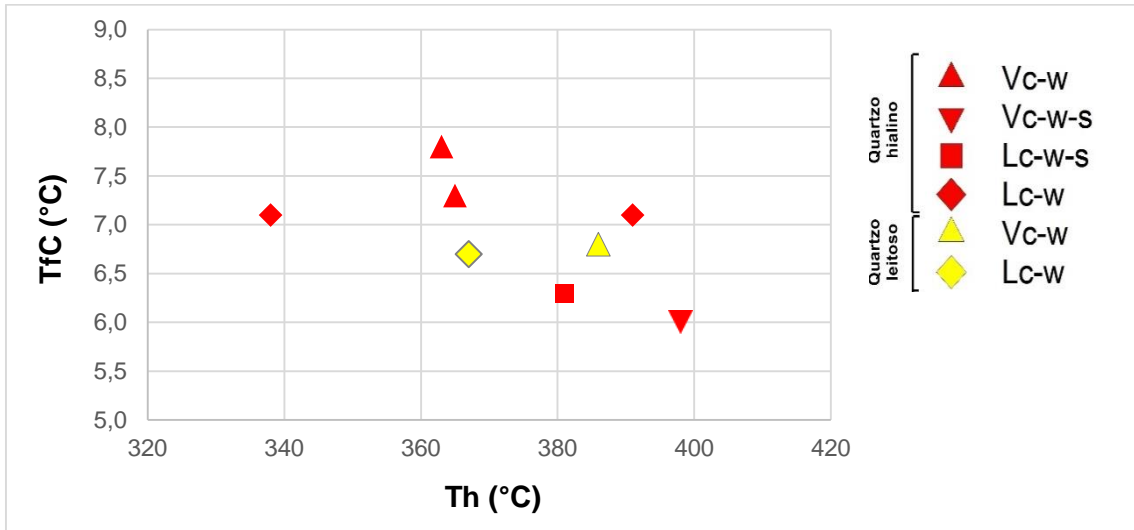


Figura 49 – Diagrama de dispersão da homogeneização global vs. fusão dos clatratos, por tipo de fluido e mineral hospedeiro.

No que respeita à homogeneização global das IF (Figura 50), as duas tipologias de quartzo encontram-se na mesma gama de valores mas é possível ver que as IF em espodumena homogeneizam a temperaturas mais baixas.

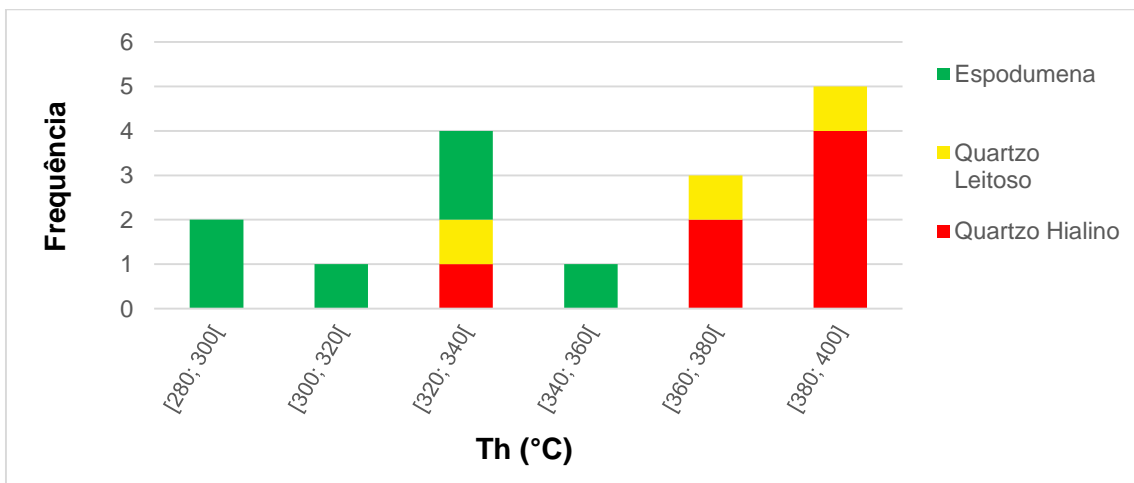


Figura 50 – Gráfico de barras representativo da distribuição por classes, das temperaturas de homogeneização global, por mineral hospedeiro.

Na Tabela 4 são resumidos os resultados microtermométricos por tipologia de fluido e mineral hospedeiro e comparados com outros autores. A análise da tabela permite perceber que os dados obtidos são semelhantes a dados de outros autores para pegmatitos com petalite e/ ou espodumena no mesmo campo aplitopegmatítico.

Tabela 4 – Síntese dos resultados microtermométricas por intervalos min./máx. das inclusões fluidas estudadas neste pegmatito (a branco), em comparação com dados de Lima et al. (2001) (a rosa); dados compilados por Lima et al. (2003d) (a cinza); Vieira (2003) (a amarelo) e Martins (2009) (a verde). ALJ – Alijó (filão com espodumena); VR – Veral (filão com petalite e espodumena); ADG – Adagói (filão com petalite e espodumena).

Mineral	Filão	Tipologia de fluidos	Flw	Microtermometria (°C)					
				TfCO ₂	TfG	TfC	ThCO ₂	Th	
Quartzo hialino	Petalítico	Vc-w / Vc-w-s	0,2 / 0,9	-58,5 / -57,2	-	6,0 / 7,8	19,0 / 22,1 (V) 22,0 (C)	363 / 398 (V)	
		Lc-w / Lc-w-s	0,5 / 0,7	-57,8 / -57,2	-	6,3 / 7,1	23,1 / 24,8 (V) 21,8 / 23,1 (L)	338 / 391 (L)	
		Vc-w	0,4 / 0,8	-58,4 / -58,0	-	6,8	20,1 / 20,3 (V)	325 / 386 (V)	
		Lc-w	0,7	-57,9	-	6,7	19,8 (V)	367 (L)	
		Lc	0	-59,0 / -58,0	-	-	13,5 / 17,8 (L)	-	
		Vc-w-s	0,3 / 0,7	-58,4 / -57,3	-2,7	-	17,2 / 19,9 (V)	328 / 355 (V)	
		Lc-w-s	0,5	-57,9	-	-	19,9 (V)	319 (L)	
Quartzo leitoso	Petalítico	Lw-(m) / Lw-(m)-s	0,7 / 0,8	-	-9,3 / -6,4	-	289 / 291 (L)		
		Vc-w-s / Lc-w-s	0,4 / 0,7	-62,0 / -58,5	-8,3 / -5	6,7 / 10,2	14,1 / 21,7 (V) 11,4 / 19 (L)	280 / 400 (V) 300 / 380 (L)	
		Vc-w-s / Lc-w-s	0,45 / 0,7	-60,0 / -58,8	-5	6,5 / 9,7	16 / 21,3 (V) 20,5 / 21,0 (L)	290 / 390 (V) 345 / 395 (L)	
Espodumena	Petalítico	Vc-w-s / Lc-w-s	0,2 / 0,4	-61,3 / -59,6	-4	6,2 / 10,5	6,2 / 15,2 (V) 9,7 / 16,7 (L)	330 / 400 (V) 275 / 355 (L)	
		Vc-w / Vc-w-s	0,3 / 0,7	-60,6 / -57,6	-6,0 / -4,0	-4,3 / 5,3	11,2 / 27,7 (V) 17,0 / 19,1 (L)	317 / 380 (V) 292 / 380 (L)	
		Vc-w / Vc-w-s	0,5 / 0,6	-60,5 / -59,1	-5,3 / -0,8	-0,7 / 3,6	7,2 / 19,6 (V)	315 / 380 (V) 300 / 344 (L)	
Lima (2000)	Quartzo	Vc-w / Vc-w-s	0,5 / 0,6	-60,0 / -56,6	-6,8 / -2,0	-	20,8 / 24,4 (V)	320 / 405 (V) 290 / 360 (L)	
		Vc-w / Vc-w-s	0,25 / 0,9	-60,6 / -56,9	-	-9 / 9,6	18,4 / 19,3 (V) 8,0 / 20,0 (L)	308 (V) 217 / 366 (L)	
		Vc-w / Vc-w-s	0,35 / 0,6	-60,2 / -56,6	-	0,2 / 6,8	7,8 / 19,3 (V)	320 / 350 (L)	
Lima et al. (2003d)*	Espodumena	Lc-w / Lc-w-s	0,4 / 0,9	-	-	-9,0 / 8,0	-	238 / 353 (L)	
		Lw / Lw-s	0,5 / 0,9	-	-	-	-	217 / 324 (L)	
		Vc-w / Vc-w-s	0,4 / 0,6	-60,2 / -56,6	-	0,2 / 6,8	7,8 / 19,3 (V)	320 / 350 (L)	
Vieira (2003)	Petalite	Lc-w / Lc-w-s	0,4 / 0,9	-	-	-9,0 / 8,0	-	238 / 353 (L)	
		Lw / Lw-s	0,5 / 0,9	-	-	-	-	217 / 324 (L)	
		Lc-w / Lc-w-s	0,4 / 0,9	-	-	-9,0 / 8,0	-	238 / 353 (L)	
Martins (2009)	Cassiterite	Petalítico	Aquo-carbónicas	0,4 / 0,6	-58,6 / -56,7	-	9,2 / 10,1	16,8 / 17,1 (V)	310 / 320 (L)

*Compilação de dados de Doria et al. (1989), Charoy et al. (1992), Lima (2000) and Lima et al. (1999, 2001) [in Lima et al. (2003d)].

Em comparação com os filões de Alijó (ALJ), Veral (VR) e Adagói (ADG), os resultados de Th e TfC deste trabalho são no geral semelhantes, porém com TfCO₂ e ThCO₂ ligeiramente mais altas. Os resultados também se enquadram nos intervalos de dados do filão AL91 (com petalite dominante), talvez por este apresentar uma variação maior de dados. Os dados obtidos por Martins (2009) em cassiterite primária, apesar de escassos são também semelhantes, principalmente na TfCO₂.

6.3. Composição da fase volátil das inclusões fluidas

Como referido anteriormente, as análises de micro-espectrometria Raman foram realizadas em inclusões com dados microtermométricos suficientes para tratamento posterior. Procurou-se realizar a análise em inclusões com a fase volátil homogeneizada tanto em inclusões aquo-carbónicas como nas incusões carbónicas e aquosas. Os constituintes voláteis encontrados e identificados pelas posições dos picos Raman no espectro foram: CO₂ (Figura 51), CH₄ (Figura 52) e N₂ (Figura 53).

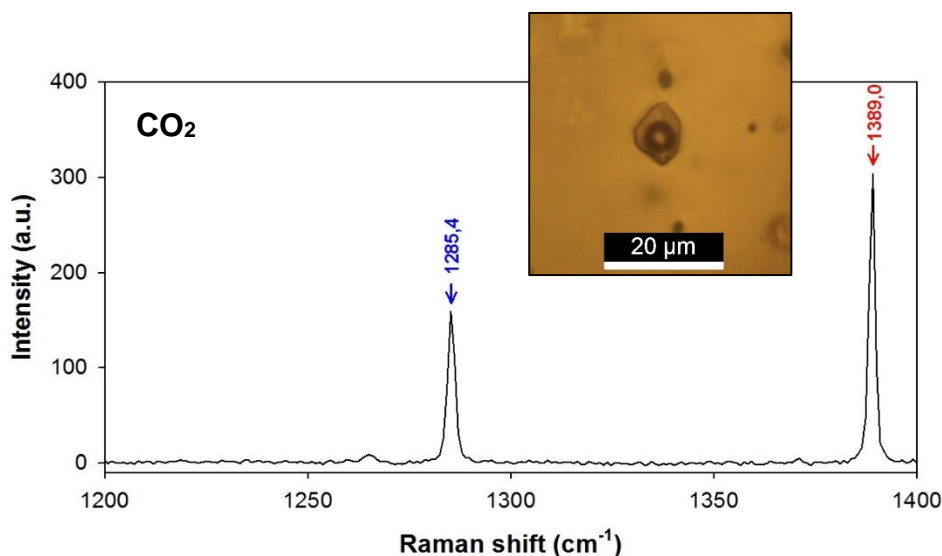


Figura 51 – Exemplo de espectro Raman obtido na deteção do CO₂ na inclusão 4C-IF1. Picos identificadores a aprox. 1285 e 1389 cm⁻¹.

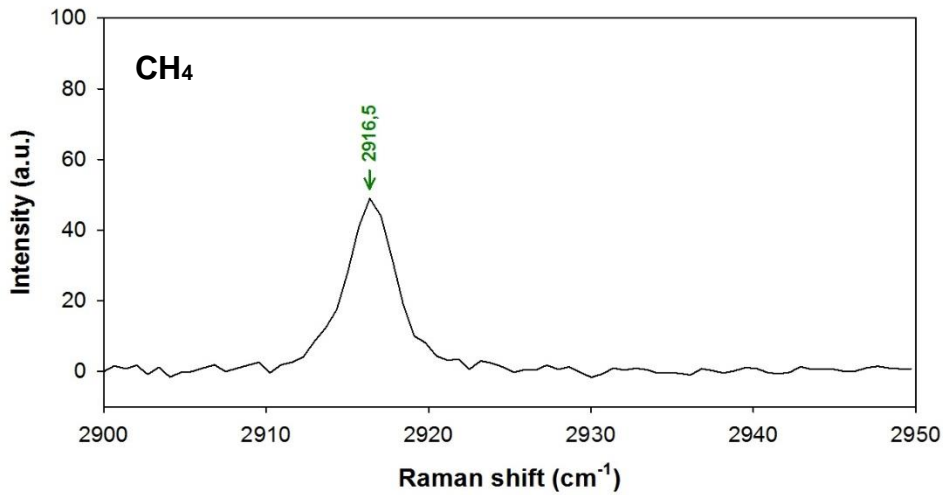


Figura 52 – Exemplo de espectro Raman obtido na deteção do CH₄ na inclusão 4C-IF1. Pico identificador a aprox. 2917 cm⁻¹.

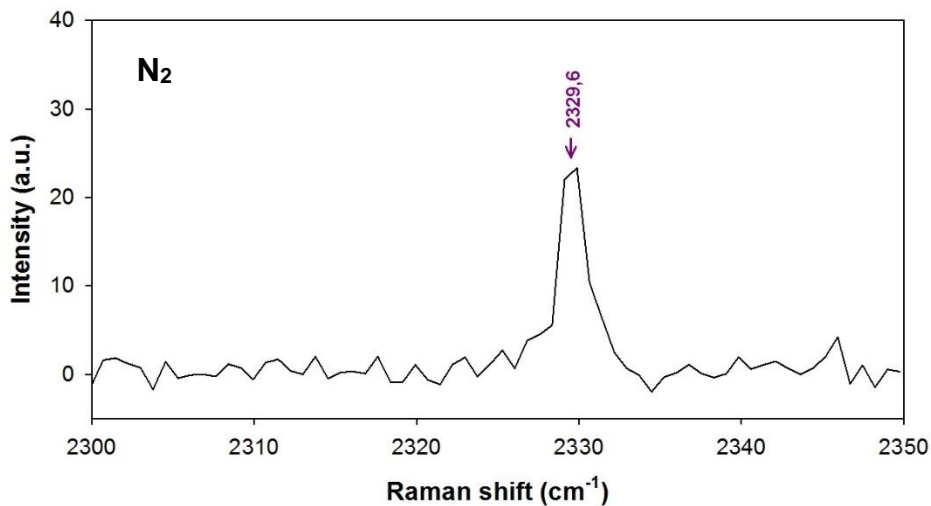


Figura 53 – Exemplo de espectro Raman obtido na deteção do N₂ na inclusão 4C-IF1. Pico identificador a aprox. 2330 cm⁻¹.

Os dados obtidos para a composição da fase volátil das IF encontram-se compilados em intervalos, por tipologia de fluido e mineral hospedeiro na Tabela 5, projetados individualmente num diagrama ternário CO₂-CH₄-N₂ e num diagrama binário CO₂ vs. CH₄+N₂.

No diagrama da Figura 54 é possível observar duas populações distintas: uma formada pelas inclusões carbónicas e aquo-carbónicas dos três minerais; outra de pequena dimensão formada pelas inclusões aquosas da espodumena.

Tabela 5 – Síntese dos resultados obtidos na análise à fase volátil por micro-espectrometria Raman, por intervalos min./máx. das inclusões fluidas estudadas neste pegmatito.

Mineral	Tipologia de fluido	Composição da fase volátil (mole%)		
		CO ₂	CH ₄	N ₂
Quartzo hialino	Vc-w / Vc-w-s	92,4 / 98,0	2,0 / 5,2	0 / 4,9
	Lc-w / Lc-w-s	95,2 / 100	0 / 2,4	0 / 2,9
Quartzo leitoso	Vc-w	90,7 / 93,8	4,4 / 4,5	1,8 / 4,9
	Lc-w	92,7	4,4	3,0
	Lc	93,2 / 95,0	3,3 / 5,0	0 / 2,4
Espodumena	Vc-w-s	92,6 / 95,4	3,0 / 4,6	0 / 3,0
	Lc-w-s	95,5	4,5	0
	Lw-(m) / Lw-(m)-s	0	43,8 / 45,2	54,8 / 56,3

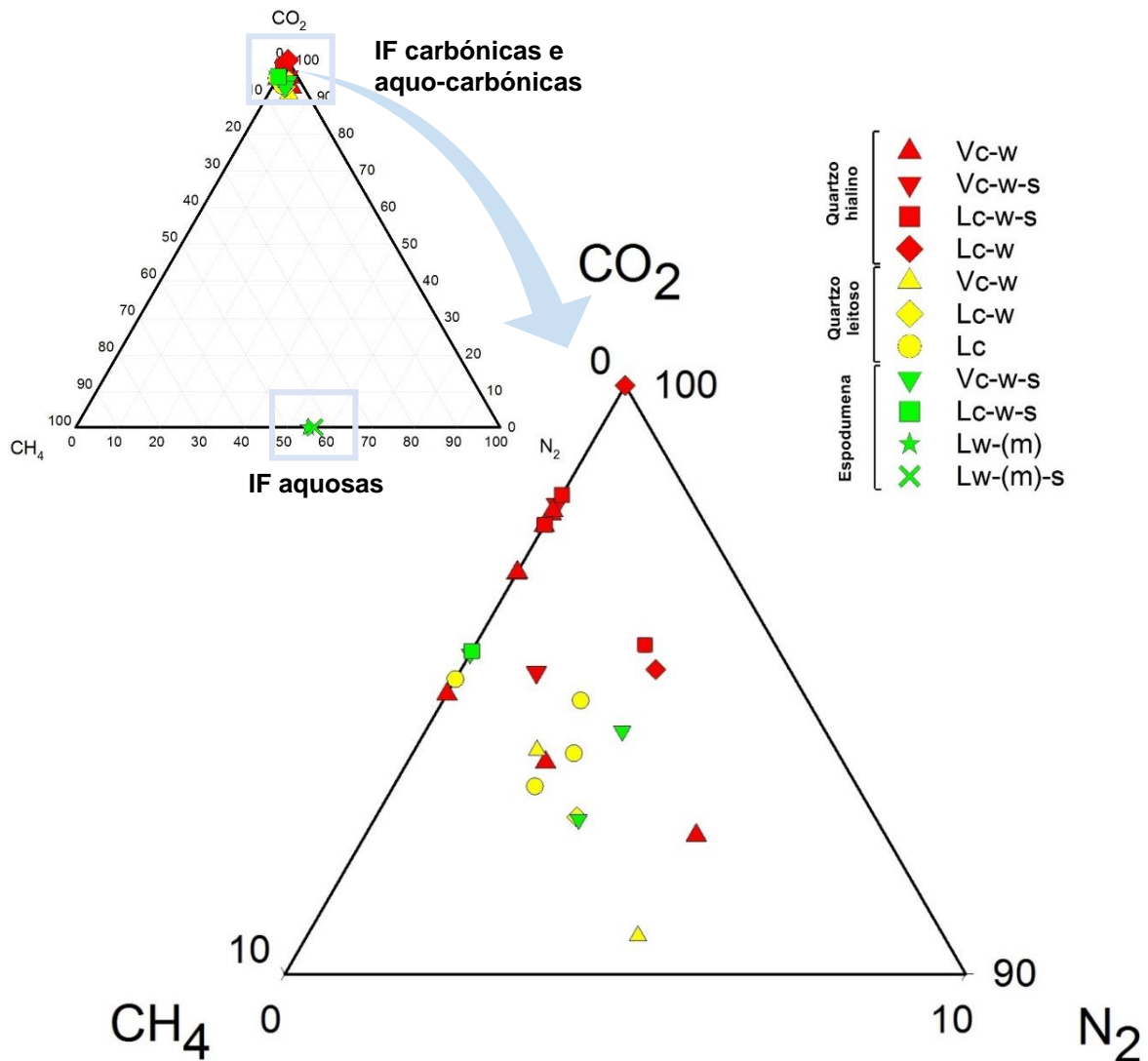


Figura 54 – Diagrama ternário CO₂-CH₄-N₂ representativo da composição da fase volátil das inclusões fluidas estudadas.

As IF que recaem no eixo $\text{CH}_4\text{-N}_2$, refletem a inexistência de CO_2 na fase volátil de duas únicas inclusões aquosas Lw-(m) e Lw-(m)-s identificadas na espodumena. A fase volátil destas inclusões não possui CO_2 , mas sim CH_4 e N_2 , numa proporção $\text{CH}_4/\text{N}_2 < 1$, pois apresenta quantidades semelhantes dos dois gases, porém o N_2 é dominante (54,8 a 56,3 mole%).

Por outro lado é possível observar que todas as inclusões carbónicas e aquo-carbónicas se localizam muito perto do vértice CO_2 . O CO_2 apresenta-se assim dominante, variando entre 90,7 e 100 mole%. Parte dos pontos localiza-se no eixo $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ refletindo a inexistência de N_2 e outra parte apresenta proporções variáveis de CH_4 e N_2 .

Observa-se também uma tendência para a fase volátil da maior parte das IF do quartzo hialino, apresentar % molar de CO_2 ligeiramente mais alta e de CH_4 ligeiramente mais baixa, que no quartzo leitoso e espodumena.

No que respeita só ao quartzo hialino, também se observa que as inclusões Lc-w/ Lc-w-s geralmente apresentam % molar de CO_2 ligeiramente superiores e inferiores de CH_4 , comparativamente às Vc-w/ Vc-w-s (Figura 55). Estas observações são concordantes com a termometria pois as inclusões Lc-w/ Lc-w-s também apresentaram valores de T_{fCO_2} e T_{hCO_2} ligeiramente superiores.

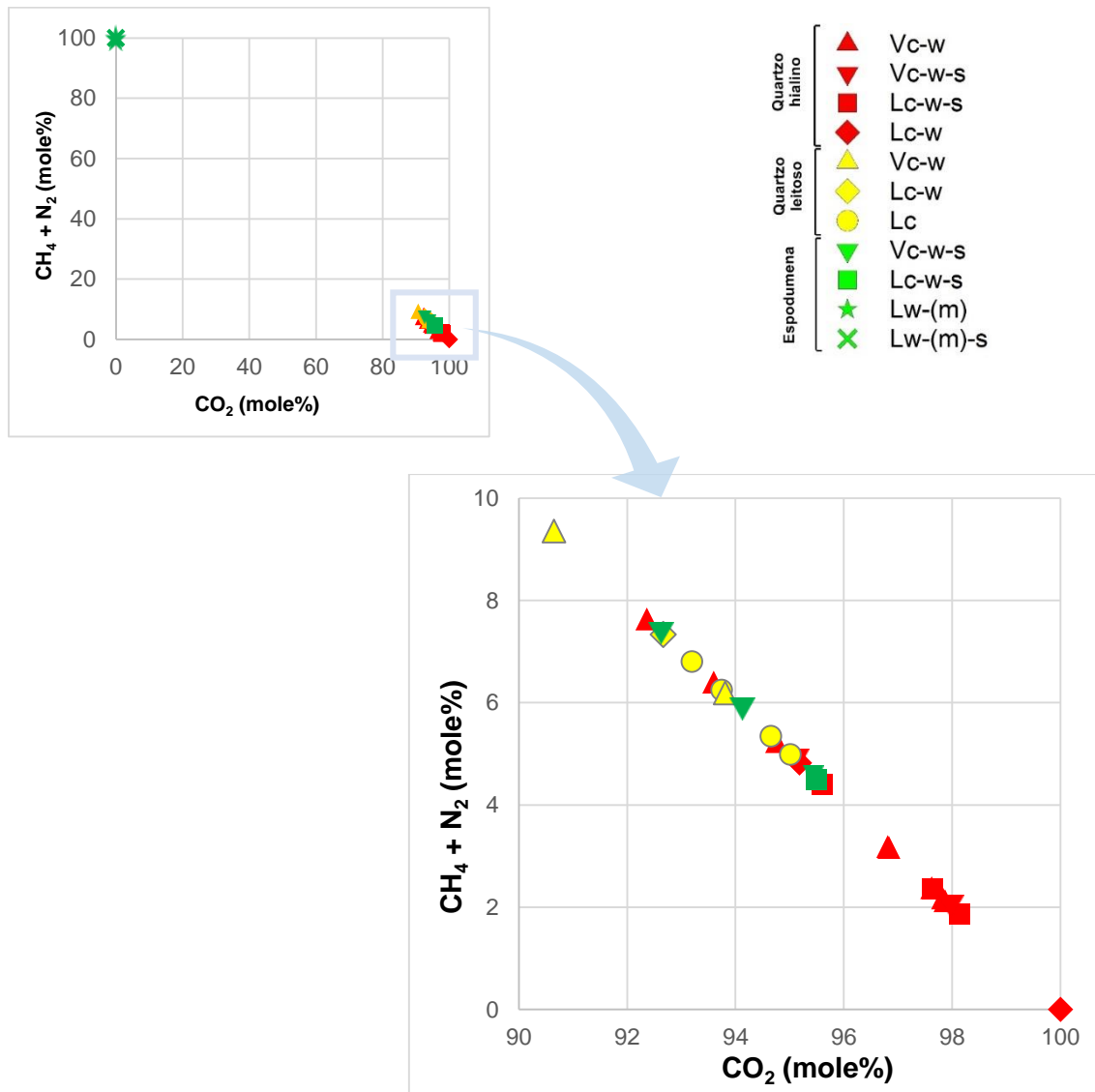


Figura 55 – Diagrama binário CO₂ vs. CH₄+N₂ representativo da composição da fase volátil das inclusões fluidas estudadas.

6.4. Análise Raman de fases sólidas

As análises de micro-espectroscopia Raman em fases sólidas incluídas em IF foram efetuadas com o mesmo micro-espectrómetro utilizado na caracterização da fase volátil das IF.

6.4.1. Fases sólidas em IF no quartzo hialino

Geralmente apresentam dimensões bastante reduzidas para ser perceptível o seu hábito (< 2 µm), no entanto, nas de maiores dimensões é perceptível um hábito em paralelepípedo e numa ocasião, em “cauda de andorinha” (Figura 56). A presença de

fases sólidas não é comum, em comparação com a quantidade de inclusões fluidas nesta tipologia de quartzo. Tendencialmente, cada inclusão apenas possui uma fase sólida e, enquanto as IF regulares não possuem sólidos ou estes são de pequena dimensão (e não identificáveis pela micro-espectroscopia Raman), os sólidos de maiores dimensões tendem a encontrar-se em IF muito irregulares.

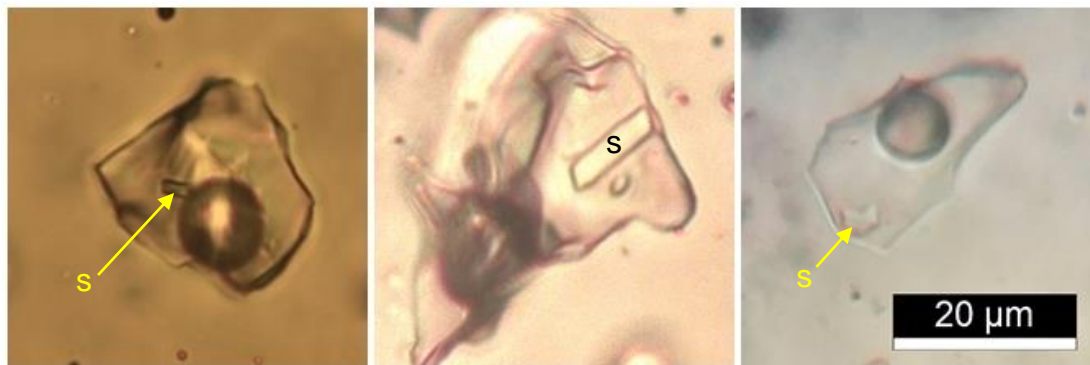


Figura 56 – Fases sólidas (s) em inclusões fluidas em quartzo hialino. Todas as imagens possuem a mesma escala. Nicóis //.

Procedeu-se à identificação das fases sólidas em três IF. Para tal, foram obtidos os espectros na fase sólida e no mineral hospedeiro das imediações da inclusão e compararam-se, sobrepondo-os. Os picos correspondentes nos dois espectros representam o mineral hospedeiro e foram “subtraídos” ao espectro obtido na fase sólida. Visto que cada composto apresenta uma assinatura Raman própria, os picos restantes são aqueles que compõem essa assinatura, permitindo identificar o composto. Através da base de dados online RRUFF (www.ruff.info), que compila dados espectrais de minerais conhecidos, as fases sólidas foram identificadas como sendo nahcolite (NaHCO_3) (Figura 57).

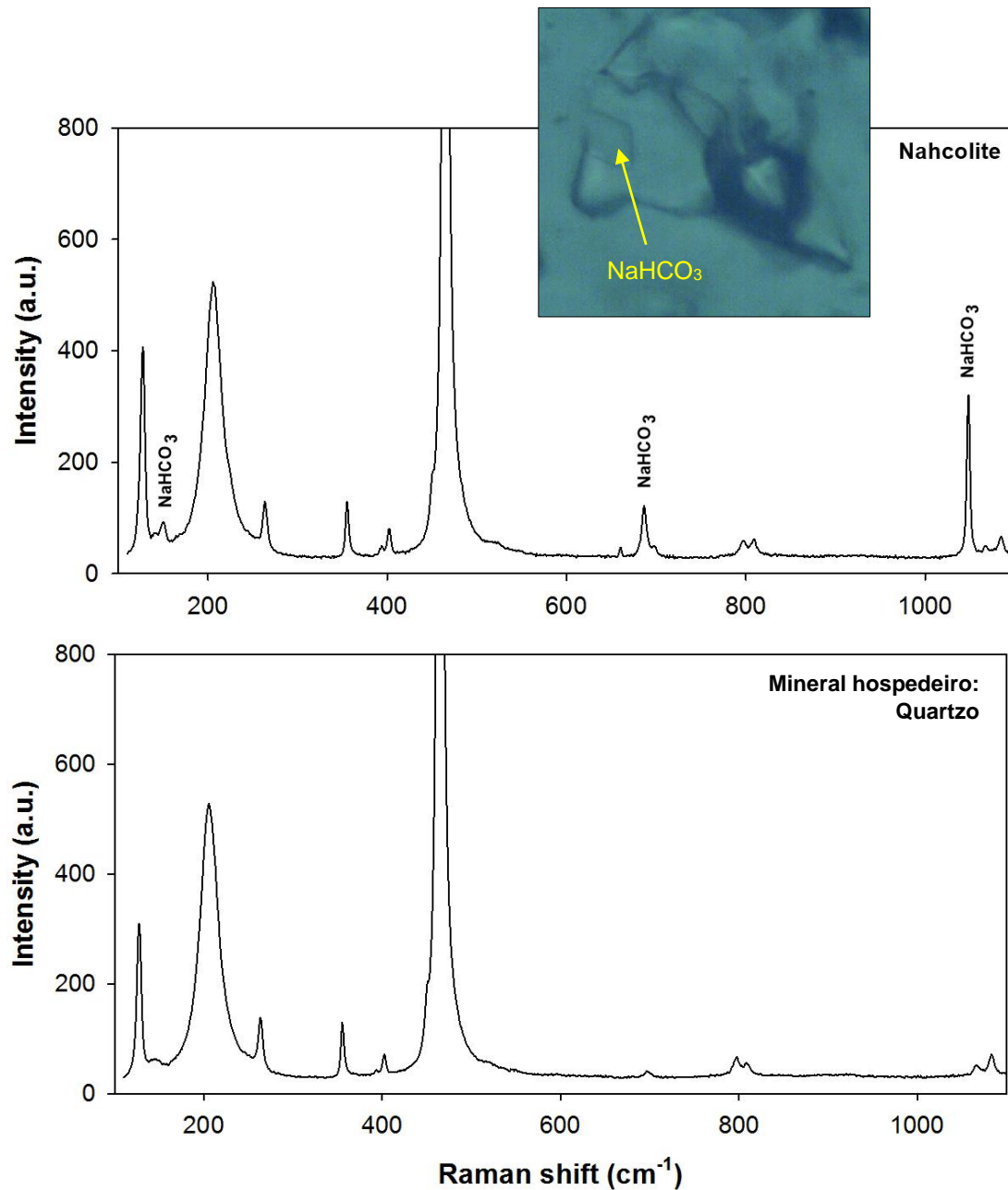


Figura 57 – Espectro Raman obtido na análise de uma fase sólida contida numa inclusão em quartzo hialino (em cima) que revelou ser nahcolite, em comparação com a análise no mineral hospedeiro (em baixo). Os picos não pertencentes ao mineral hospedeiro estão assinalados com a fórmula química da nahcolite. Escala da IF não disponível.

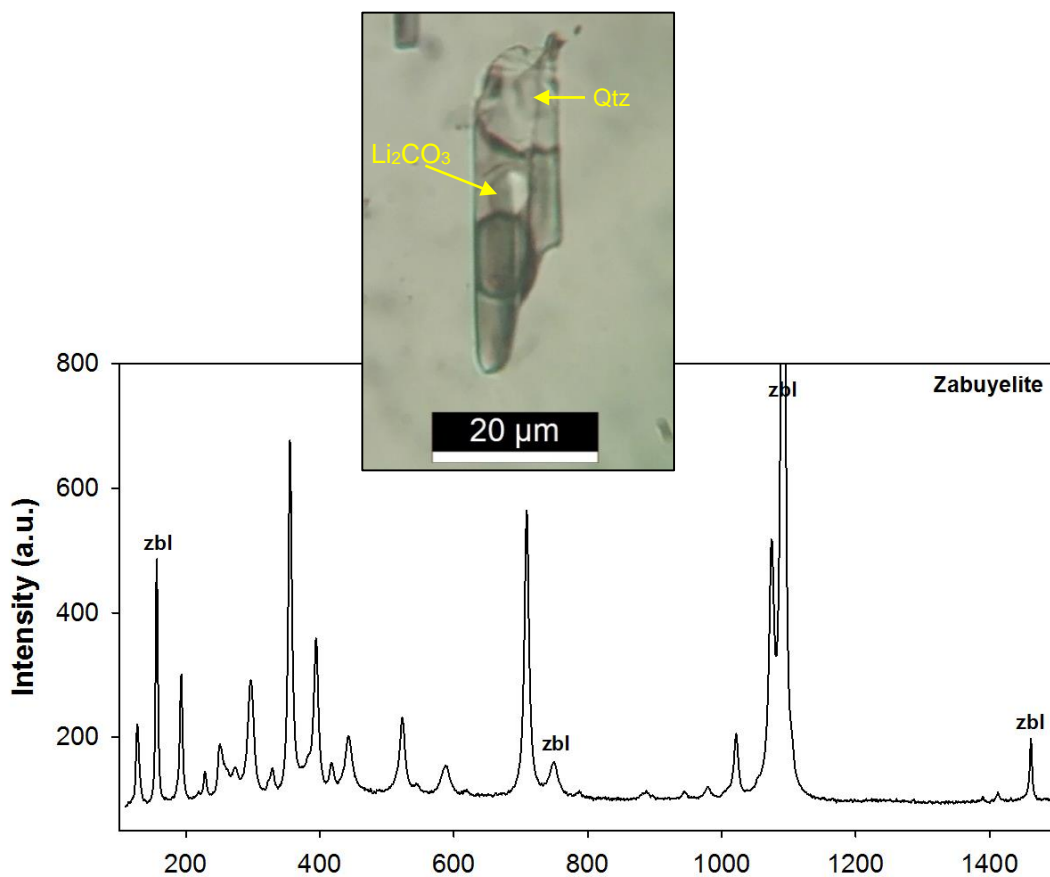
Os cristais de nahcolite analisados apresentam três picos identificadores no espectro: o pico de maior intensidade que se localiza a aproximadamente 1048 cm⁻¹ e os outros dois de menor intensidade aos 150 cm⁻¹ e 685 cm⁻¹.

A nahcolite foi já identificada como fase sólida em inclusões fluidas em quartzo de pegmatitos litíferos na zona do Barroso-Alvão por Lima (2000), Lima et al. (1999b, 2001) e também em quartzo intercrescido com espodumena (SQI) em Tanco, Manitoba (Anderson, 2013).

6.4.2. Fases sólidas em IF na espodumena

Como no quartzo hialino, as fases sólidas incluídas nas IF normalmente são reduzidas, dificultando a sua identificação. As duas IF com sólidos de grandes dimensões foram analisados à micro-espectroscopia Raman e os espectros correspondentes revelaram presença de zabuyelite (Li_2CO_3) numa delas e zabuyelite e quartzo na outra.

A zabuyelite analisada é visualmente semelhante à apresentada em Anderson (2013). O cristal apresenta quatro picos identificadores no espectro, que se localizam a aproximadamente 155, 749, 1090 e 1460 cm^{-1} (Figura 58).



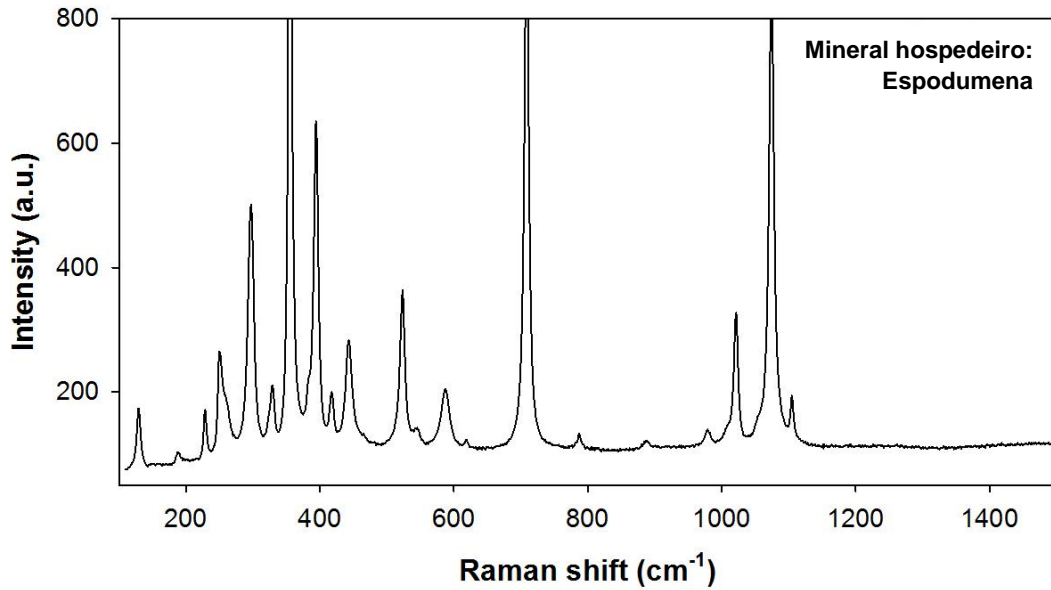


Figura 58 – Espectro Raman obtido na análise de uma fase sólida contida numa inclusão em espodumena (em cima) que revelou ser zabuyelite, em comparação com a análise no mineral hospedeiro (em baixo). Os picos não pertencentes ao mineral hospedeiro estão assinalados com “zbl”.

Anderson et al. (2001) considera este mineral como sendo um *daughter mineral* resultante da reação entre um fluido aquo-carbónico de baixa densidade com o mineral hospedeiro durante as fases finais de evolução do pegmatito (Figura 59). Segundo o autor, o processo inicia com o aprisionamento do fluido em fraturas ou planos de clivagem, seguido de recristalização do mineral e precipitação dos *daughter minerals* (zabuyelite e quartzo). À medida que a temperatura diminui, ocorrem sucessivos estrangulamentos nas IF. No momento em que é atingido o campo de imiscibilidade do sistema, ocorre a nucleação da fase volátil.

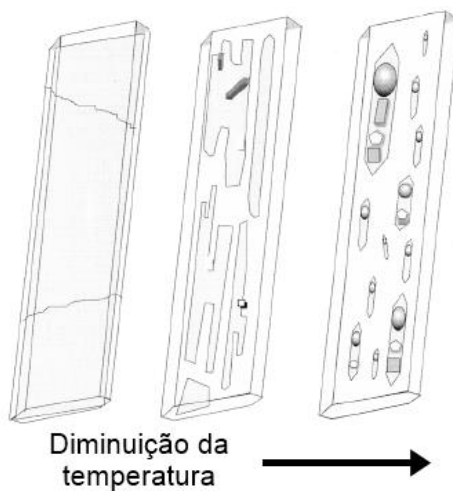


Figura 59 – Esquema representativo do aprisionamento e maturação das IF em espodumena. Adaptado de Anderson et al. (2001).

A zabuyelite foi identificada em espodumena na zona do Barroso-Alvão em Lima et al. (1999b, 2001, 2003d), Lima (2000) na altura descrita como “carbonato complexo” mas que pelos espectros Raman é possível ver tratar-se de zabuyelite. Também foi observada por Vieira (2003) em IF de petalite.

A nível global, foi reportada a ocorrência em diversos pegmatitos litiníferos, inclusive em pegmatitos com SQI, em Tanco, Manitoba; Bikita e Kimativi, Zimbabwe e Kings Mountain, Carolina do Norte (Anderson et al. 1994 *in* Anderson et al. 2001).

Como curiosidade, foram analisados dois sólidos euédricos inclusos na espodumena com o micro-espectrometro Raman, que revelou tratar-se em ambos os casos de quartzo (Figura 60).

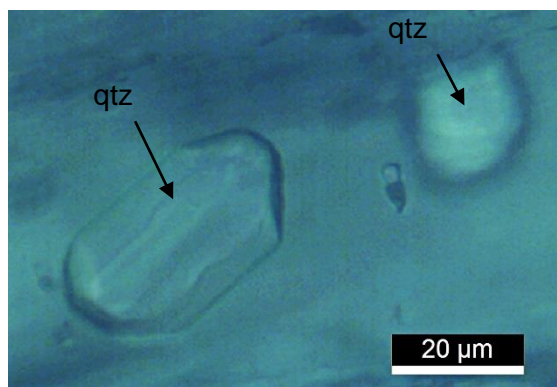


Figura 60 – Cristais de quartzo inclusos na espodumena.

6.5. Composição global das inclusões fluidas

Os dados obtidos para a composição global das IF encontram-se projetados individualmente no diagrama ternário $H_2O-CO_2-CH_4+N_2$ e no diagrama binário H_2O vs. $CO_2+CH_4+N_2$.

No diagrama da Figura 61 é possível observar duas populações distintas: uma de menor dimensão formada pelas composições globais das IF carbónicas em grupo no quartzo leitoso; outra de maior dimensão onde se incluem IF aquo-carbónicas dos três minerais hospedeiros e IF aquosas da espodumena.

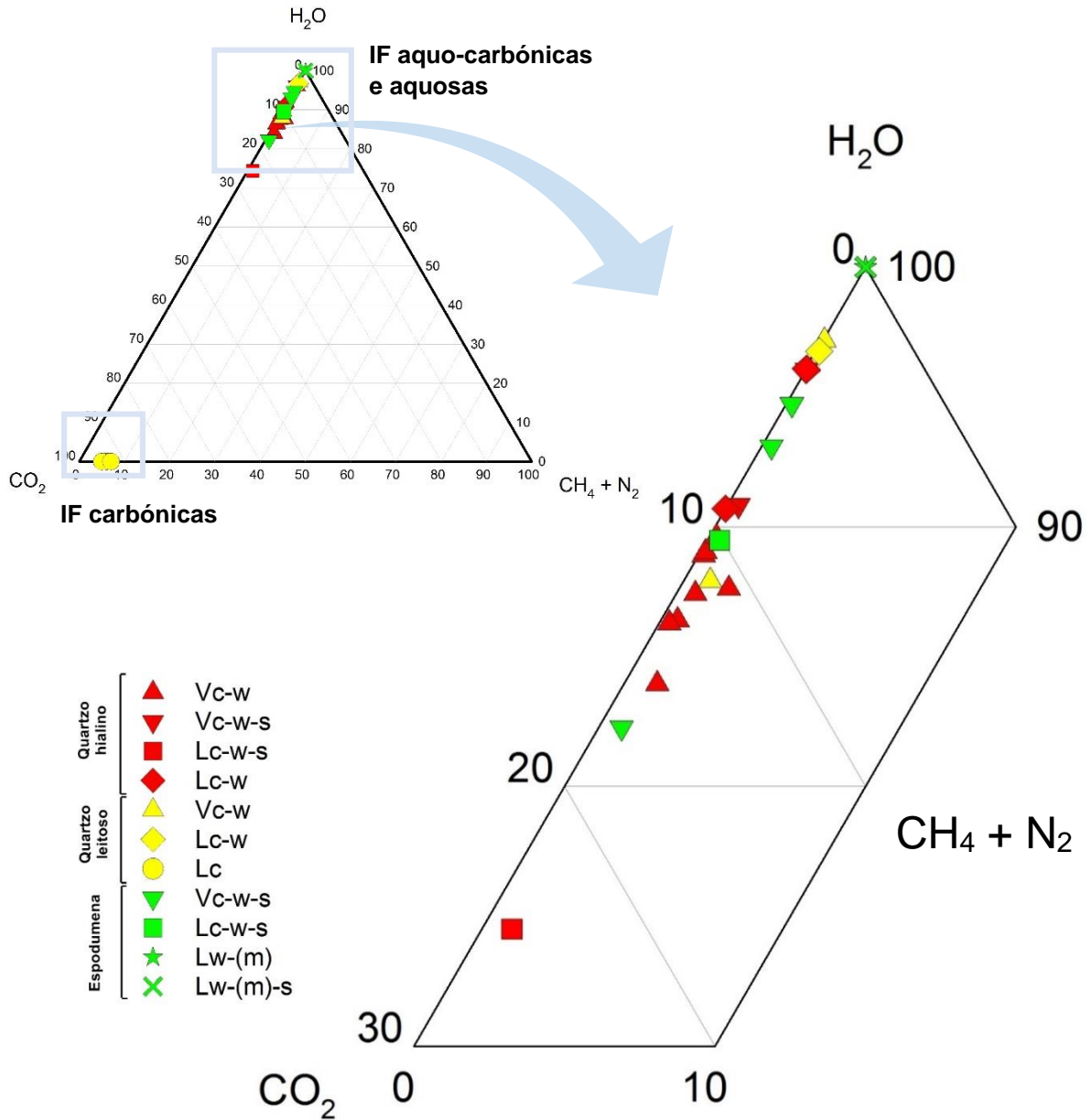


Figura 61 – Diagrama ternário H₂O-CO₂-CH₄+N₂ representativo da composição global das inclusões fluidas estudadas.

As IF carbónicas localizam-se ao longo do eixo CO₂-CH₄+N₂, próximas ao polo CO₂. Como o seu Flw é zero, a composição global é igual à composição da fase volátil.

Já as inclusões aquosas localizam-se no vértice H₂O, a 100 mole%. Porém não será exatamente esse valor porque, como foi referido anteriormente, foi detetada pela micro-espectrometria Raman, CH₄ e N₂ na fase volátil. Como não foram observadas temperaturas de fusão de clatratos de metano durante a microtermometria, o cálculo da composição global para estas IF teve que considerar que o CH₄ e N₂ não estavam presentes. A salinidade situa-se nos 3,21 a 4,47 mole% de NaCl.

As inclusões aquo-carbónicas localizam-se ao longo do eixo H₂O-CO₂ ou muito perto deste, com conteúdos de H₂O entre 80,33 e 97,18 mole% com uma pequena exceção, de uma inclusão Lc-w-s com X_{H₂O} = 70,70 mole%. Tal como na figura anterior, na Figura 62 também é perceptível a mesma relação.

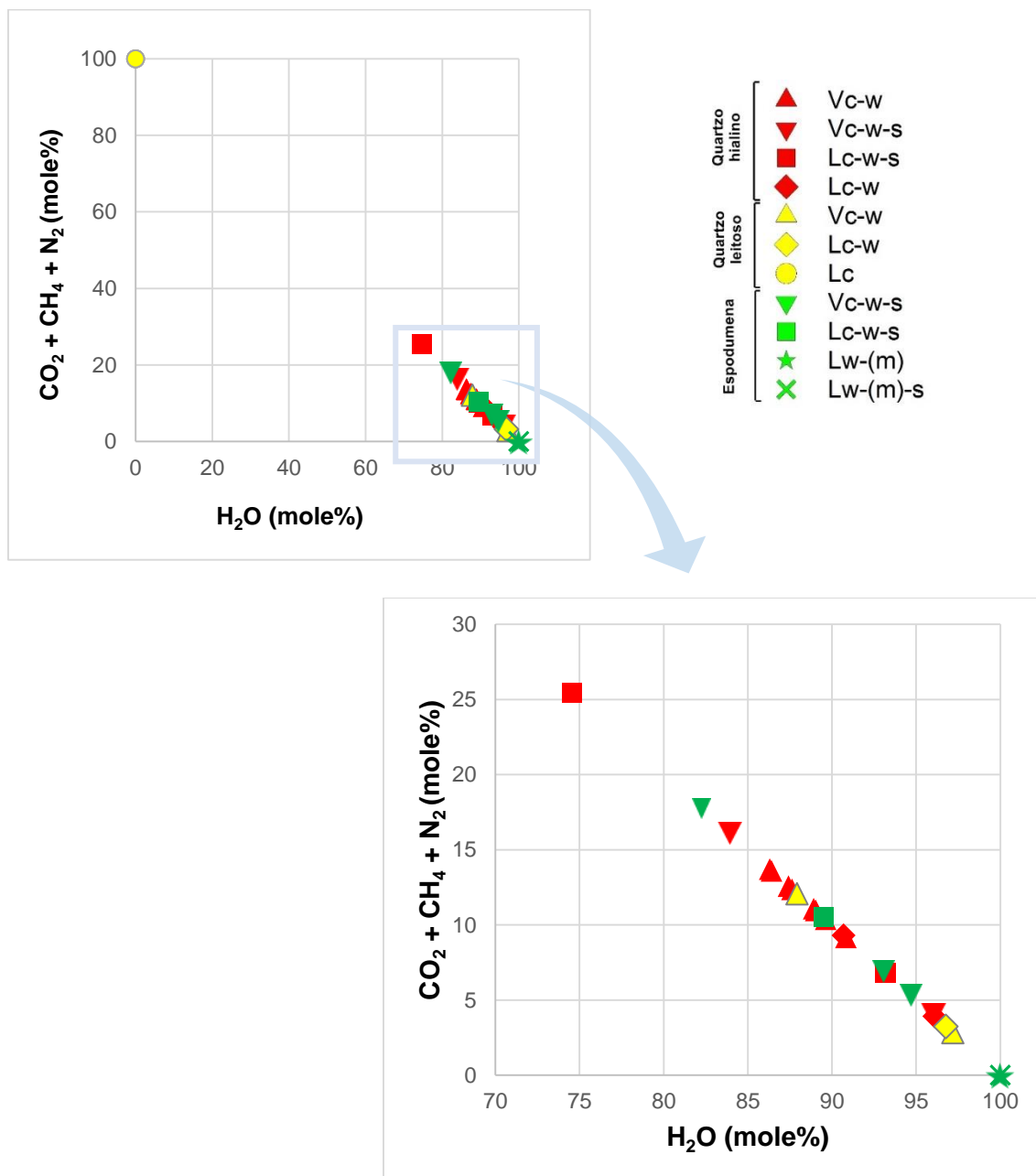


Figura 62 – Diagrama binário H₂O vs. CO₂+CH₄+N₂ representativo da composição global das inclusões fluidas estudadas.

Não parece existir qualquer padrão que permita diferenciar as IF aquo-carbónicas entre as três tipologias de mineral no que respeita à composição global. No geral estas IF apresentam salinidade inferior a 6 mole% de NaCl. De ressaltar que as

três inclusões aquo-carbónicas onde surgem os conteúdos mais elevados de H₂O foram aquelas que apresentavam erros no cálculo da composição global, tendo sido necessário considerar salinidade nula, portanto, se tivesse sido possível o cálculo com o programa adequado, estes três valores seriam ligeiramente mais baixos.

No que respeita à densidade global, o quartzo hialino registou densidades para inclusões fluidas Vc-w e Vc-w-s maioritariamente entre 0,40 e 0,59 g/cm³ com duas exceções, uma com densidade 0,25 g/cm³ que pertence a uma inclusão com Flw = 0,2 e outra exceção a 0,90 g/cm³ de uma IF com Flw = 0,9. Para as inclusões Lc-w e Lc-w-s registaram-se densidades entre 0,62 e 0,79 g/cm³ (Figura 63).

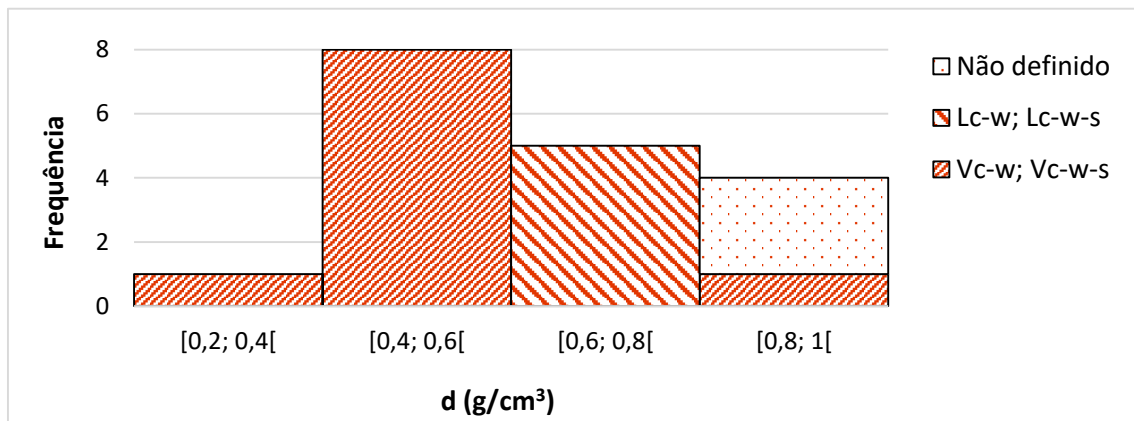


Figura 63 – Histograma de distribuição da densidade global das IF, por tipologia de fluido, no quartzo hialino.

Na tipologia de quartzo leitoso registou valores de densidade global, para inclusões carbónicas Lc entre 0,74 e 0,79 g/cm³; para as Vc-w a 0,49 e 0,81 g/cm³ e para a inclusão Lc-w foi registada uma densidade global de 0,72 g/cm³. Quase a totalidade das inclusões nesta tipologia de quartzo se encontram entre 0,72 e 0,81 g/cm³ (Figura 64).

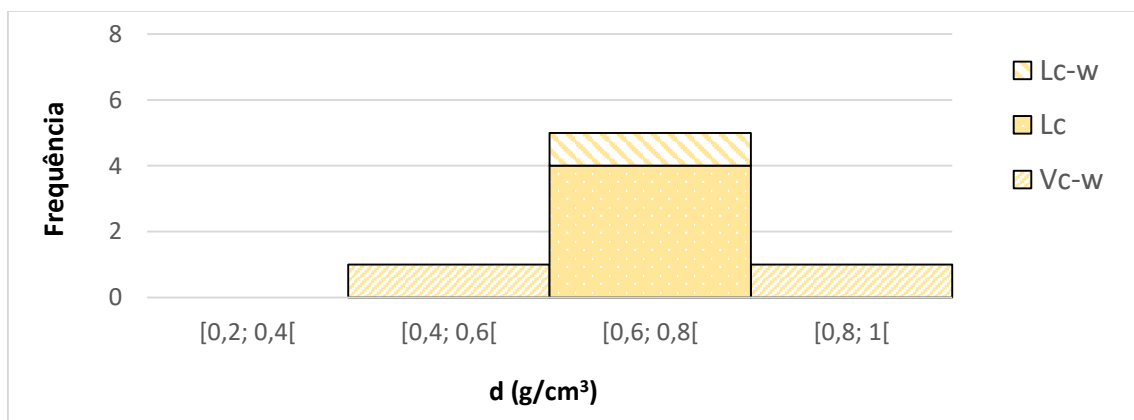


Figura 64 – Histograma de distribuição da densidade global das IF, por tipologia de fluido, no quartzo leitoso.

Na espodumena observa-se uma densidade superior das inclusões aquosas Lw-(m) e Lw-(m)-s relativamente às restantes, como reflexo do Flw e conteúdo em H₂O mais elevados. Estas apresentam densidades na ordem dos 0,77 a 0,85 g/cm³. As inclusões Vc-w-s variam entre 0,41 e 0,72 g/cm³ e a única inclusão Lc-w-s apresenta densidade de 0,58 g/cm³ (Figura 65).

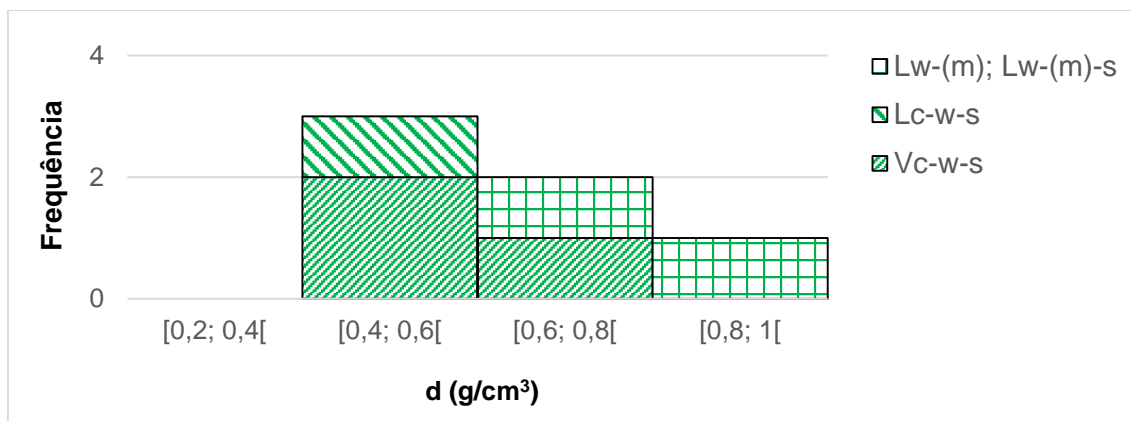


Figura 65 – Histograma de distribuição da densidade global das IF, por tipologia de fluido, na espodumena.

Pela análise no gráfico da Figura 66, também é de notar uma correlação positiva entre a densidade global e o conteúdo de H₂O nas IF aquo-carbónicas e aquosas e que poderá estar relacionado com o Flw. Um Flw mais elevado, geralmente traduz-se em conteúdos mais elevados de H₂O, que por sua vez se traduzem, geralmente, em densidades globais superiores.

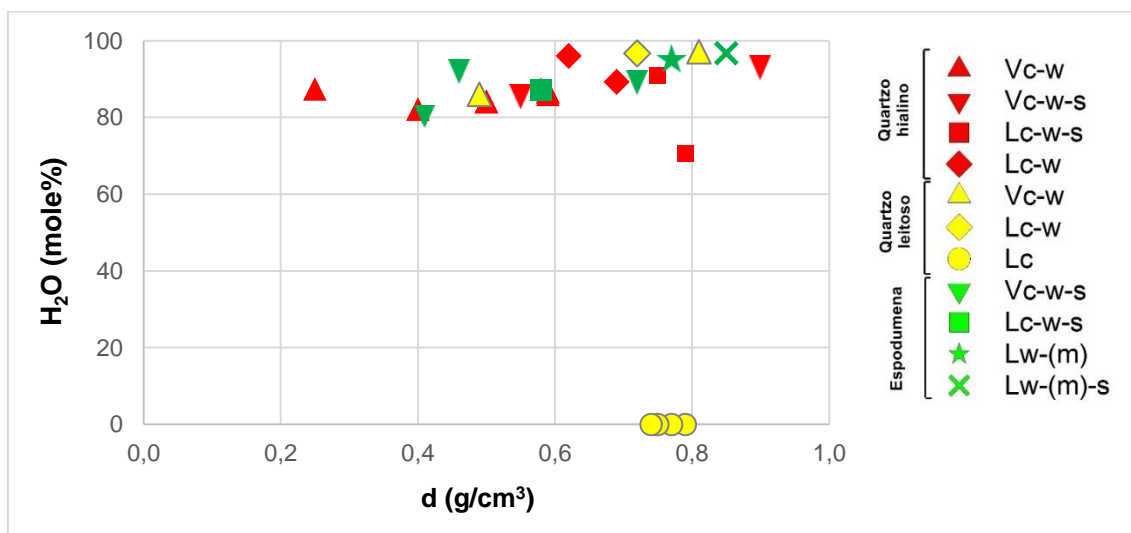


Figura 66 – Diagrama de dispersão da densidade global vs. conteúdo em H₂O, por tipo de fluido e mineral hospedeiro.

Enquanto o conteúdo em H₂O varia entre, aproximadamente 80 e 97 mole%, a densidade apresenta uma dispersão maior ao longo do eixo x, no intervalo aproximado de 0,25 a 0,90 g/cm³. No geral era esperado que inclusões com homogeneização global

em líquido ou elevados conteúdos de H₂O se refletissem no cálculo da densidade. A análise da densidade global dos fluidos é importante para desvendar a circulação de fluidos na crosta pois essa circulação é muitas vezes influenciada pelas diferenças de densidade.

O *outlier* nesta correlação pertence a uma das inclusões Lc-w-s do quartzo hialino, que apresenta conteúdos mais baixos de H₂O mas uma densidade elevada. Este valor elevado de densidade global era esperado visto que tanto a homogeneização da fase volátil como a homogeneização global ocorreu em fase líquida e como tal, tanto a densidade da fase volátil como a densidade global seriam elevadas.

O mesmo se passa com as inclusões carbónicas. Apesar de não possuírem fase aquosa, a fase carbónica homogeneizou em líquido, que se refletiu no cálculo da densidade.

Na tabela seguinte, surgem os dados compilados em intervalos, por tipologia de fluido e mineral hospedeiro (Tabela 6).

Tabela 6 – Síntese dos resultados obtidos para a composição global das inclusões fluidas estudadas neste pegmatito, por intervalos min./máx.

Mineral	Tipologia de fluidos	Composição global (mole%)					d (g/cm ³)
		H ₂ O	CO ₂	CH ₄	N ₂	NaCl	
Quartzo hialino	Vc-w /	82,21 /	3,80 / 14,63	0,02 / 1,61	0 / 0,67	0 / 5,90	0,25 / 0,90
	Vc-w-s	93,01					
	Lc-w /	70,70 /	3,83 / 23,20	0 / 0,45	0 / 0,45	0 / 5,20	0,62 / 0,79
	Lc-w-s	96,08					
Quartzo leitoso	Vc-w	86,04 /	2,78 / 10,95	0,03 / 0,38	0,01 / 0,48	0 / 2,15	0,49 / 0,81
	Lc-w	97,18					
	Lc	96,77	3,15	0,05	0,03	0	0,72
Espodumena	Vc-w-s	80,33 /	4,79 / 16,57	0,09 / 0,75	0 / 0,14	1,12 / 5,94	0,41 / 0,72
	Lc-w-s	92,05					
	Lw-(m) /	87,20	9,86	0,38	0	2,56	0,58
	Lw-(m)-s	95,53 /	0	0	0	3,21 / 4,47	0,77 / 0,85
		96,79					

No mesmo campo pegmatítico, Dória et al. (1989) descreve, para fluidos aquo-carbónicos em quartzo, uma composição global aproximada de X_{H₂O} = 80 mole%, X_{CO₂} = 16 mole%, X_{CH₄} = 2 mole% e X_{N₂} = 1 mole%, com uma densidade média de 0,68 g/cm³.

Lima (2000), também para IF aquo-carbónicas em quartzo, descreve fluidos com composições globais, salvo algumas exceções, na ordem dos $X_{H_2O} = 80$ a 90 mole%, $X_{CO_2} = 6$ a 17 mole%, $X_{CH_4} = 1$ a 7 mole% e $X_{N_2} < 1$ mole% e densidades na ordem dos 0,5 a 0,9 g/cm³. Para a espodumena os resultados situam-se na mesma gama de valores.

Lima (2003d), Vieira (2003) e Martins (2009) não apresentam dados de composição global das IF, porém Martins (2009) apresenta alguns dados relativos à composição da fase volátil de IF aquo-carbónicas em cassiterite. Tal como neste estudo, a fase volátil das IF é dominada pelo CO₂ (84-94 mole%), no entanto e em contrário, o N₂ é sempre mais abundante que o CH₄.

Os fluidos aquo-carbónicos encontrados neste trabalho possuem conteúdos de H₂O geralmente entre 80 a 97 mole% e como tal são nitidamente mais elevados em relação a Dória et al. (1989). Em relação a Lima (2000), as composições globais neste trabalho são em parte semelhantes, mas com tendência a possuírem mais H₂O. As densidades são semelhantes.

Os dados microtermométricos em conjunto com os de micro-espectrometria Raman nas inclusões fluidas em quartzo hialino, quartzo leitoso e espodumena revelaram a presença dos seguintes fluidos aprisionados:

- Fluidos aquo-carbónicos H₂O-CO₂-CH₄-N₂-NaCl, que apresentam elevado conteúdo em água (entre 70,70 e 97,18 mole%) e uma fase volátil, dominada pelo CO₂ (entre 2,78 e 23,20 mole%), com baixas quantidades de CH₄ e N₂ (entre 0 e 2,28 mole%). Estes fluidos apresentam salinidade baixa a moderada (entre 1,12 e 5,94 mole% de NaCl) e densidade entre 0,25 e 0,90 g/cm³.
- Fluidos carbónicos CO₂-CH₄-N₂, dominados pelo CO₂ (entre 93,20 e 95,00 mole%), com baixas quantidades de CH₄ e N₂ (entre 3,30 e 7,40 mole%) e densidade entre 0,74 e 0,79 g/cm³.
- Fluidos aquosos H₂O-NaCl, com vestígios de CH₄ e N₂ na fase volátil, salinidade moderada (entre 3,21 e 4,47 mole% de NaCl) e densidade entre 0,77 e 0,85 g/cm³.

A presença de CO₂ nas inclusões fluidas bem como CH₄, N₂ e carbonatos sólidos poderia ser justificada como resultante da interação dos fluidos com as rochas metassedimentares encaixantes, nomeadamente xistos negros e rochas calcossilicatadas (*in* Lima, 2000). De facto, a Unidade de Santa Maria de Émeres na

qual intruem os pegmatitos da Mina do Barroso, incluem ambas litologias. No entanto não se podem excluir outras origens que justifiquem a presença destas espécies voláteis nas IF.

6.6. Determinação das condições P-T

A determinação das condições P-T de aprisionamento dos fluidos é deduzida a partir de um conjunto de isócoras representativas das diferentes tipologias de fluidos encontrados, sendo as condições mínimas P-T fixadas pela temperatura de homogeneização global. Os dados foram projetados no diagrama de campos de estabilidade dos aluminossilicatos de lítio (London, 1984).

A delimitação superior das condições P-T de instalação e génese do pegmatito e consequentemente aprisionamento destes fluidos utilizou os dados referentes ao pico térmico do metamorfismo regional da área em estudo, $T = 500-550\text{ °C}$ e $P = 250-350\text{ MPa}$ (Ribeiro et al., 1999), correspondente à zona da andaluzite.

De salientar que, sendo este trabalho um estudo sequenciado, cada imprecisão cometida nas várias etapas do mesmo afetará o traçado das isócoras e naturalmente a estimativa dos valores de pressão. Entre elas destaca-se a estimativa do Flw, que implica variações na densidade e consequentemente no traçado das isócoras.

As isócoras representadas na Figura 67 correspondem a todas as isócoras calculadas para as diferentes tipologias de fluidos. Pela observação do gráfico é desde já possível observar que a maioria recai no campo de estabilidade da petalite, salvo algumas exceções que serão referidas mais à frente. As inclusões carbónicas Lc já se encontravam homogeneizadas à temperatura ambiente portanto para o traçado das isócoras foi considerada uma T_h similar às outras inclusões do mineral (aprox. 330 °C).

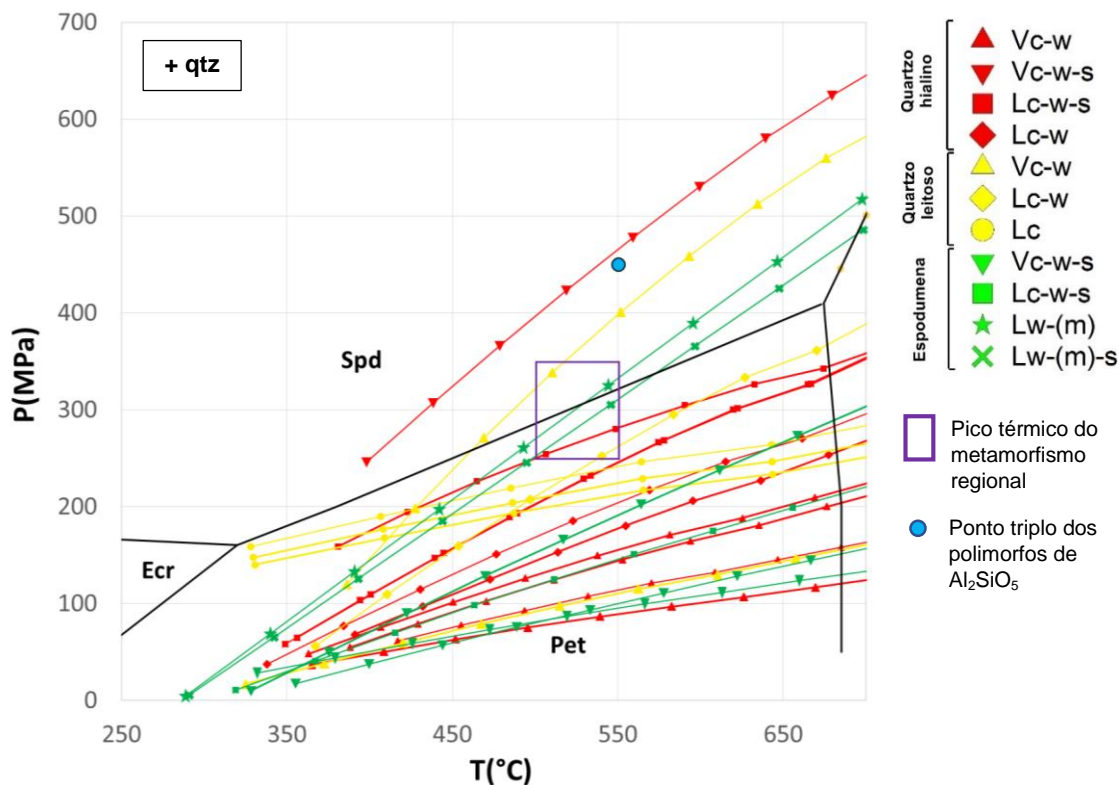


Figura 67 – Projeção de todas as isócoras calculadas no diagrama de estabilidade dos aluminossilicatos de lítio de London (1984). Ecr – eucryptite; Spd – Espodumena; Pet – Petalite. Ponto triplo dos polimorfos de Al₂SiO₅ (a azul, 450 ± 50 MPa, 550 ± 35 °C) segundo Pattison (1992). Pico térmico do metamorfismo regional das rochas encaixantes a lilas (500-550 °C; 250-350 MPa) segundo Ribeiro et al. (1999).

Foram criados diagramas para cada mineral, onde foram escolhidas as isócoras representativas do limite máximo e mínimo de pressão para cada tipologia de fluido. Posteriormente foi aplicada a temperatura de homogeneização global média de cada tipologia correspondente.

As isócoras referentes ao quartzo hialino recaem maioritariamente no campo de estabilidade da petalite (Figura 68). A única isócora no campo de estabilidade da espodumena pertence a uma inclusão aquo-carbónica de designação 1B7_IF12. Para esta inclusão foi considerado um Flw de 0,9 mas depois durante a termometria, a homogeneização global ocorreu em vapor, que não seria comum em inclusões com Flw tão elevado. É provável que tenha ocorrido uma imprecisão na estimativa do Flw devido, por exemplo, à existência de sólidos não perceptíveis dentro da IF e que isso tenha influenciado a posição da isócora. Portanto a isócora não será considerada em etapas posteriores.

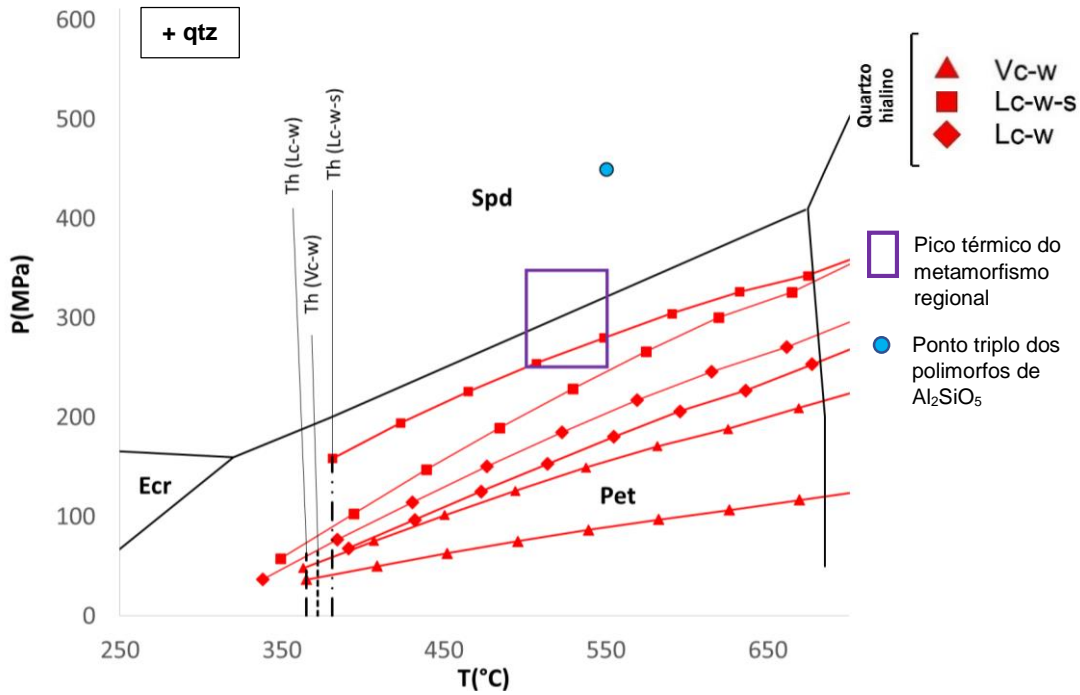


Figura 68 – Projeção das isócoras do quartzo hialino no diagrama de estabilidade dos aluminossilicatos de lítio de London (1984). As linhas a tracejado representam a Th média para cada tipologia de fluido. Ecr – eucryptite; Spd – Espodumena; Pet – Petalite. Ponto triplo dos polimorfos de Al_2SiO_5 (450 ± 50 MPa, $550 \pm 35^\circ C$) segundo Pattison (1992). Pico térmico do metamorfismo regional das rochas encaixantes ($500-550^\circ C$; $250-350$ MPa) segundo Ribeiro et al. (1999).

A delimitação dos campos de pressão e temperatura para o quartzo hialino pode ser observada no diagrama da Figura 69, onde se observa a inexistência de sobreposição dos campos P-T das diferentes tipologias de fluidos. Também é perceptível uma diminuição da pressão de aprisionamento das tipologias de fluidos Lc-w-s para as Lc-w e Vc-w. Os fluidos aquo-carbónicos aprisionados no quartzo hialino mostram condições P-T de aprisionamento na ordem dos $365-550^\circ C$ e $35-280$ MPa.

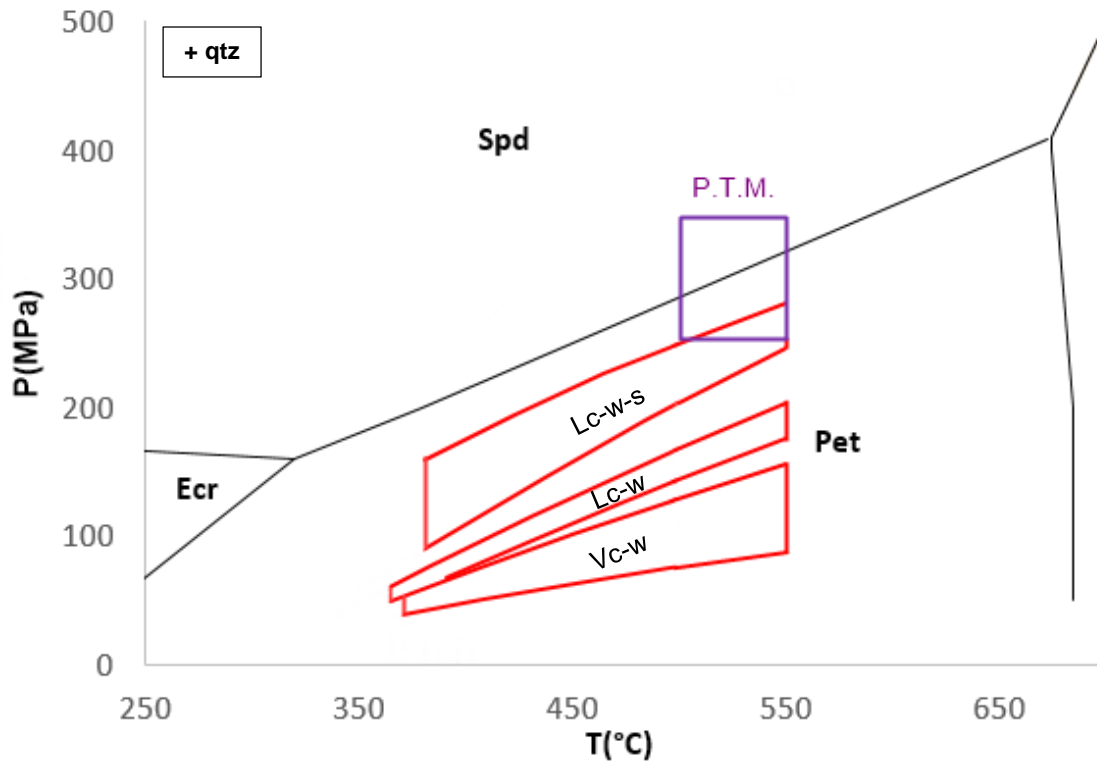


Figura 69 – Projeção das condições P-T dos fluidos aprisionados no quartzo hialino no diagrama de estabilidade dos aluminossilicatos de lítio (London, 1984). Ecr – eucryptite; Spd – Espodumena; Pet – Petalite. O pico térmico do metamorfismo regional (P.T.M.) corresponde a 500-550 °C, 250-350 MPa (Ribeiro et al., 1999).

Para o quartzo leitoso também existe uma isócora de uma IF aquo-carbónica que em parte recai no campo de estabilidade da espodumena, mas entra no domínio da petalite a aprox. 460 °C, 260 MPa (Figura 70). As restantes recaem exclusivamente no campo de estabilidade da petalite. Os fluidos aquo-carbónicos aprisionados no quartzo leitoso mostram condições P-T de aprisionamento na ordem dos 356-550 °C e 30-350 MPa. Os fluidos carbónicos apresentam condições P-T na ordem dos 330-550 °C e 140-240 MPa (Figura 71).

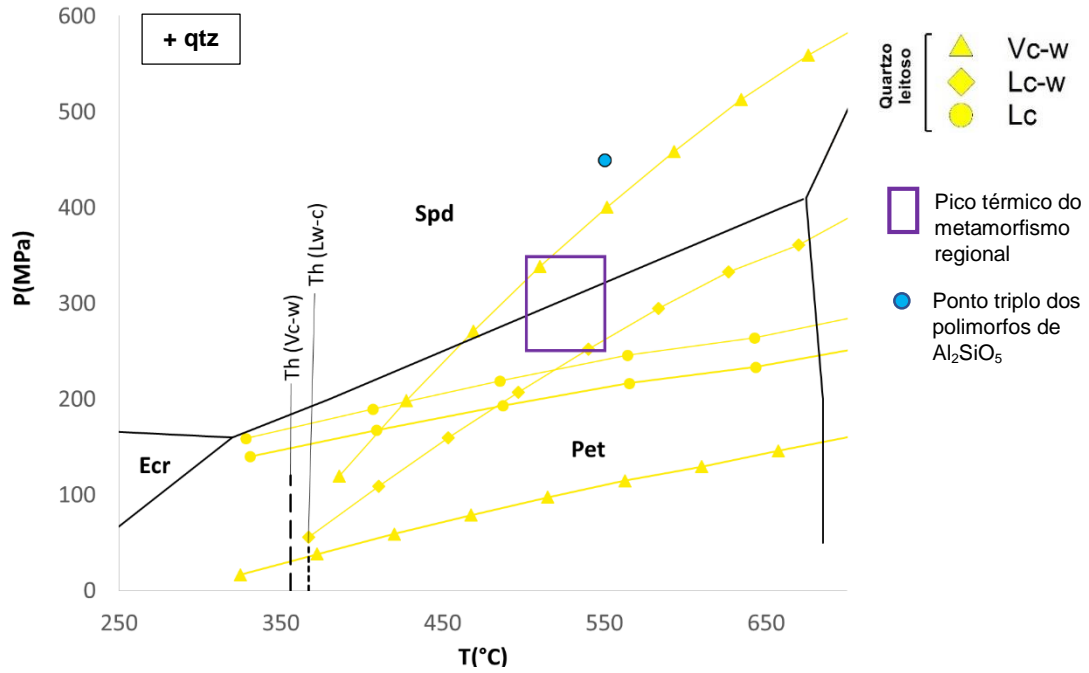


Figura 70 – Projeção das isócoras do quartzo leitoso no diagrama de estabilidade dos aluminossilicatos de lítio de London (1984). As linhas a tracejado representam a Th média para cada tipologia de fluido. Ecr – eucryptite; Spd – Espodumena; Pet – Petalite. Ponto triplo dos polimorfos de Al_2SiO_5 (450 ± 50 MPa, $550 \pm 35^\circ C$) segundo Pattison (1992). Pico térmico do metamorfismo regional das rochas encaixantes ($500-550^\circ C$; $250-350$ MPa) segundo Ribeiro et al. (1999).

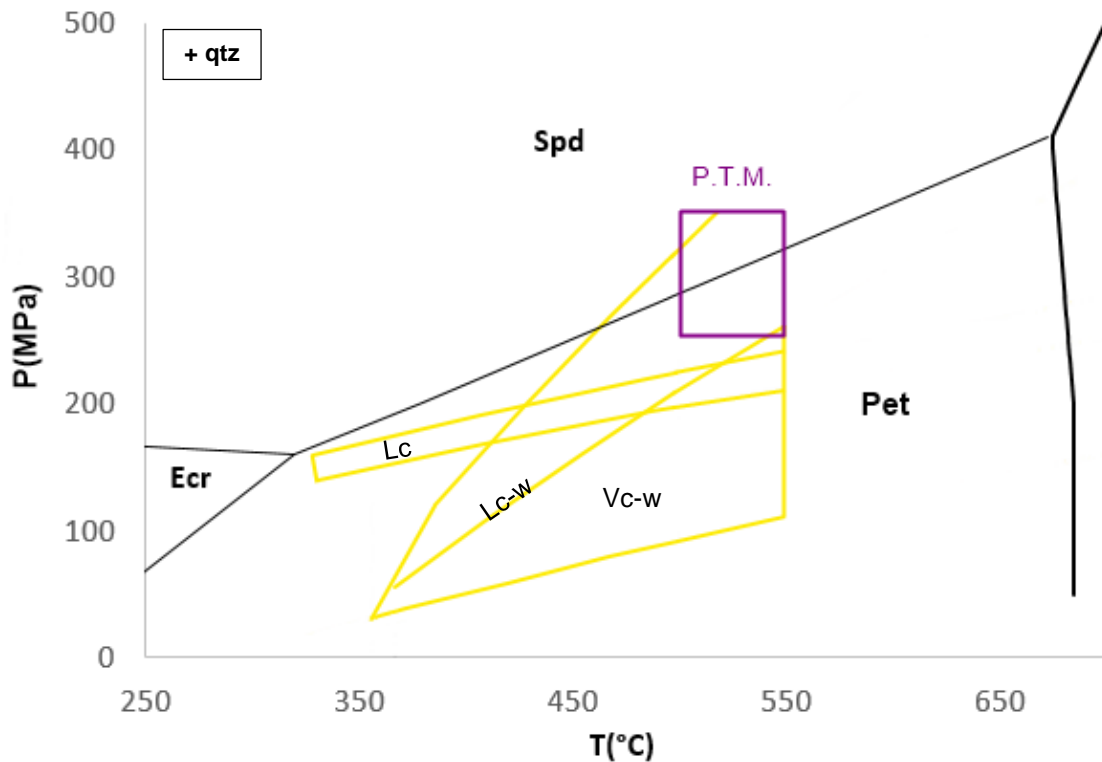


Figura 71 – Projeção das condições P-T dos fluidos aprisionados no quartzo leitoso no diagrama de estabilidade dos aluminossilicatos de lítio (London, 1984). Ecr – eucryptite; Spd – Espodumena; Pet – Petalite. O pico térmico do metamorfismo regional (P.T.M.) corresponde a $500-550^\circ C$, $250-350$ MPa (Ribeiro et al., 1999).

As isócoras das IF aquo-carbónicas da espodumena, em condições abaixo do pico térmico do metamorfismo regional, recaem totalmente no campo de estabilidade da petalite e registam condições máximas de pressão inferiores em comparação com as duas tipologias de quartzo.

As isócoras das IF aquosas interseitam o limite espodumena-petalite, a valores de temperatura e pressão próximas ao pico térmico, a aproximadamente 530 °C/ 305 MPa e 570 °C/ 335 MPa. Os fluidos aquo-carbónicos aprisionados na espodumena mostram temperaturas de aprisionamento entre os 320-550 °C e pressões abaixo os 190 MPa e os fluidos aquosos entre os 290-550 °C, a pressões abaixo os 330 MPa. (Figura 72 e Figura 73).

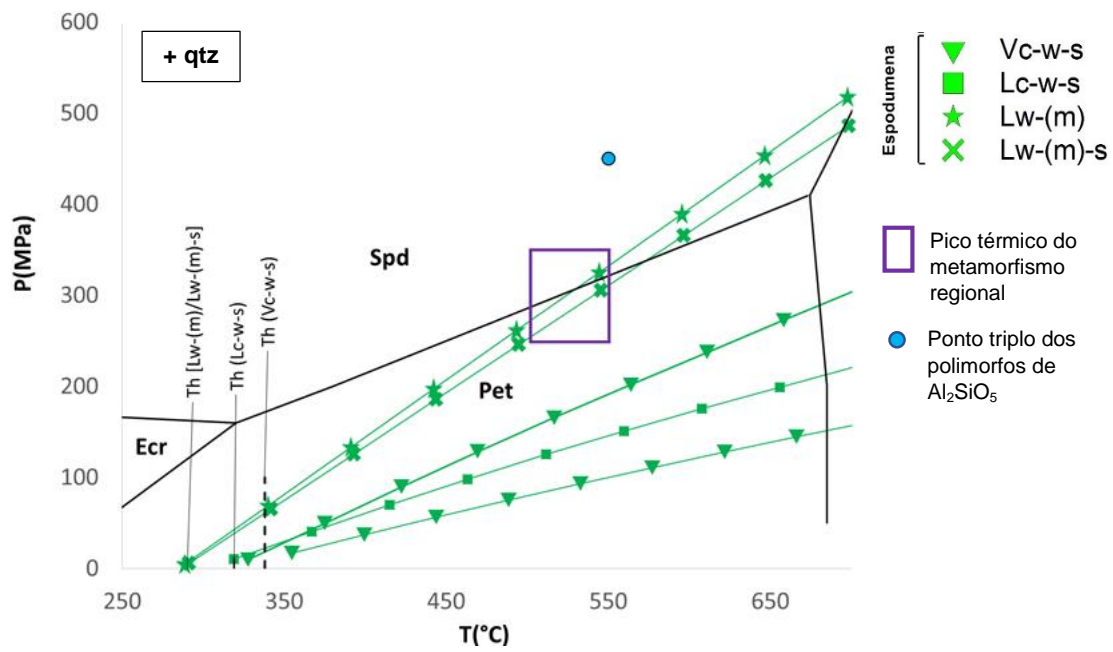


Figura 72 – Projeção das isócoras da espodumena no diagrama de estabilidade dos aluminossilicatos de lítio de London (1984). As linhas a tracejado representam a Th média para cada tipologia de fluido. Ecr – eucriptite; Spd – Espodumena; Pet – Petalite. Ponto triplo dos polimorfos de Al_2SiO_5 (450 ± 50 MPa, $550 \pm 35^\circ C$) segundo Pattison (1992). Pico térmico do metamorfismo regional das rochas encaixantes ($500-550^\circ C$; $250-350$ MPa) segundo Ribeiro et al. (1999).

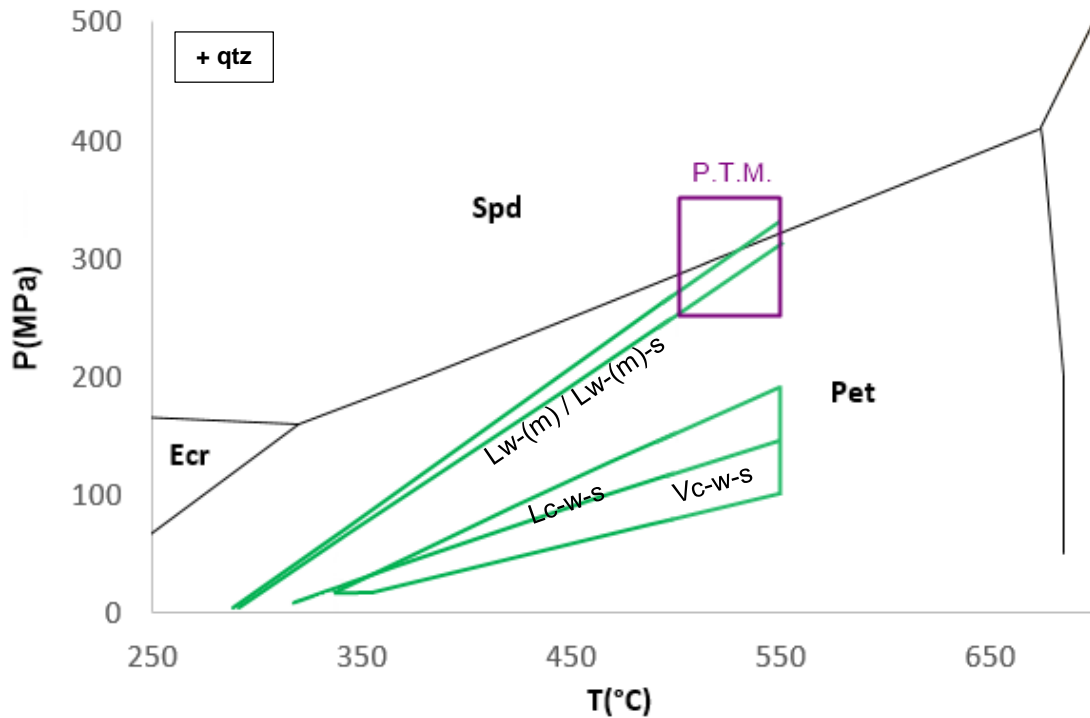


Figura 73 – Projeção das condições P-T dos fluidos aprisionados na espodumena no diagrama de estabilidade dos aluminossilicatos de lítio (London, 1984). Ecr – eucryptite; Spd – Espodumena; Pet – Petalite. O pico térmico do metamorfismo regional (P.T.M.) corresponde a 500-550 °C, 250-350 MPa (Ribeiro et al., 1999).

A problemática das isócoras que refletem condições de formação diferentes do esperado já foi reportado por diversos autores. Lima (2000) obteve isócoras de IF em espodumena que refletiam maioritariamente condições de formação da petalite. Segundo o autor, este posicionamento das isócoras seria explicado com uma das seguintes hipóteses: consequência da inexatidão do sistema utilizado no cálculo das isócoras, que pode ser mais complexo na realidade; os fluidos aprisionados na espodumena serem secundários e não primários e portanto representarem condições P-T posteriores à formação da espodumena; ocorrência de mudanças no volume específico da IF posteriores ao aprisionamento.

London (1986) refere que é improvável que as IF na espodumena secundária sejam herdadas da petalite porque esta apresenta tendencialmente IF mais pequenas e menos abundantes.

London (1985), obteve isócoras relativas ao quartzo (SQI) em Tanco, que também não estavam de acordo com o esperado. Numa perspetiva diferente de Lima, London considerou que eram as IF do quartzo de origem secundária e que os fluidos aprisionados não eram representativos das condições a que ocorreu a substituição isoquímica da petalite.

Recentemente, Anderson (2013) apresenta uma explicação em relação a esta problemática, utilizando o modelo *constitutional zone-refining*: inicialmente há a formação e crescimento dos cristais de petalite e quartzo na frente de cristalização à medida que esta avança. No momento em que ocorre a conversão da petalite para SQI por diminuição da temperatura, a frente de cristalização já avançou para além da terminação dos cristais de petalite, fazendo com que a *boundary layer* se isolasse do local de formação da espodumena secundária. O autor conclui assim, que as IF no SQI não constituem amostras diretas das condições de formação da espodumena secundária, pois esta encontrava-se espacialmente afastada do fundido silicatado. Também corrobora Anderson et al. (2001) ao sugerir que as IF ricas em fases sólidas da espodumena derivam da reação de fluidos aquo-carbónicos com o mineral hospedeiro.

A existência de fluidos carbónicos e aquosos em minerais diferentes (quartzo leitoso e espodumena, respetivamente) mas aparentemente contemporâneos constituem um desafio à interpretação dos resultados. Como foram analisados poucos casos, coloca-se a dúvida em considerar se estes fluidos decorrem da evolução do sistema (processos de imiscibilidade) ou se derivam de episódios pontuais de perturbações pós aprisionamento: as IF aquosas poderiam resultar de fenómenos de *leakage in* de fluidos aquosos tardios, enquanto as IF carbónicas poderiam resultar de *leakage out* de H₂O por difusão em resposta a diferenças de pressão causadas por um fenómeno de *uplift* (Roedder, 1981).

A delimitação dos campos P-T para os fluidos aquo-carbónicos contidos nas IF sugerem que as condições de aprisionamento máximas correspondem às condições do pico térmico do metamorfismo regional.

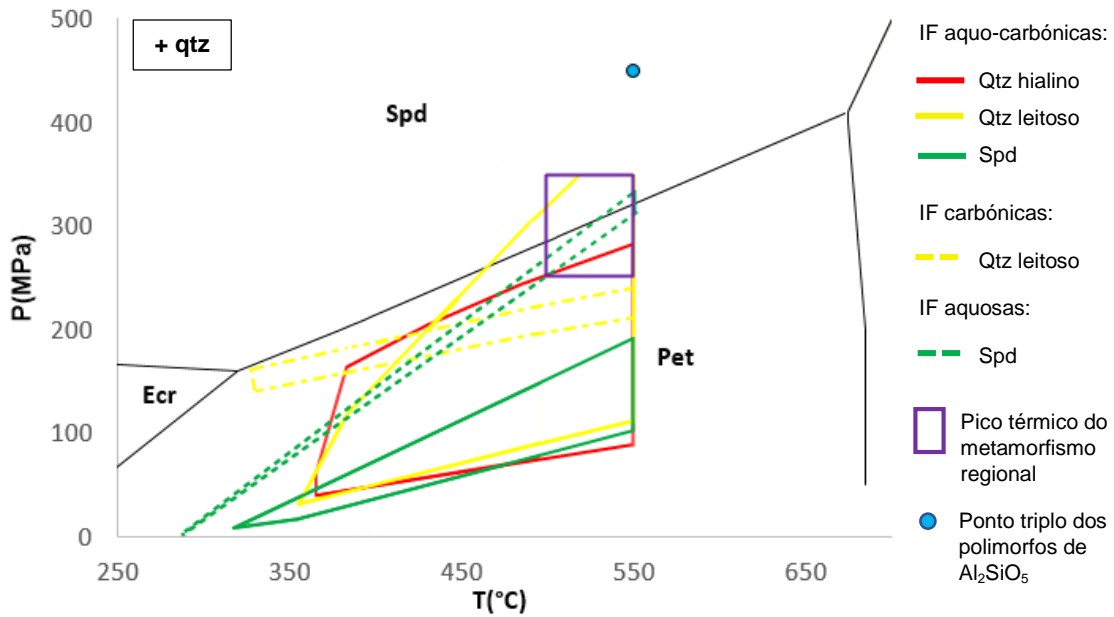


Figura 74 – Projeção dos campos de P-T dos fluidos aprisionados na amostra estudada, no diagrama de estabilidade dos aluminossilicatos de lítio (London, 1984). Ecr – eucryptite; Spd – Espodumena; Pet – Petalite. O pico térmico do metamorfismo regional corresponde a 500-550 °C, 250-350 MPa (Ribeiro et al., 1999).

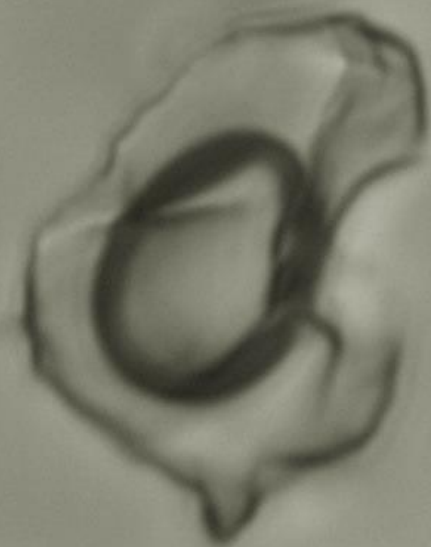
Assim sendo, sabendo que foi a petalite o primeiro aluminossilicato de lítio a formar-se na sucessão paragenética, e que num dado momento ocorreu a substituição isoquímica por espodumena e quartzo, estima-se que a trajetória de cristalização tenha intersetado a reta de reação algures no intervalo $260 < P < 320$ MPa e $460 < T < 550$ °C. Este intervalo está de acordo com as condições P-T consideradas para Tanco (500 °C, 290 MPa), mas superiores a Leinster, Irlanda (450 °C, 250 MPa) e Bikita (380 °C, 200 MPa) (London, 1984; Whitworth & Rankin, 1989). No entanto para estes pegmatitos é considerado que a cristalização permanece no campo de estabilidade da espodumena após cruzar a reta de reação $\text{pet} \rightarrow \text{spd} + 2 \text{qtz}$.

Neste trabalho, o posicionamento da maioria das isócoras evidencia uma diminuição da densidade e um ligeiro aumento de CO_2 nos fluidos à medida que diminuía a pressão. É colocada a possibilidade de a trajetória de cristalização do pegmatito em estudo ter sido reduzida no domínio da espodumena, reentrando no campo de estabilidade da petalite devido à diminuição de pressão.

Diminuições de pressão são naturais na sequência de eventos de cristalização de um pegmatito à medida que este se aproxima da superfície, geralmente levando a situações de imiscibilidade (Roedder, 1992b). Imiscibilidade ou mistura de fluidos têm sido várias vezes apontados para explicar as diferenças em IF de minerais aparentemente contemporâneos (London, 1986; Dória et al., 1989; Lima, 2000).

CAPÍTULO 7

Conclusões



20 μm



Foto de capa: Inclusão fluida primária em quartzo hialino.

7 – Conclusões

A instalação dos filões do subtipo petalite na área foi principalmente controlada por S_2 , que sugere instalação do fundido pegmatítico ao longo de planos estruturais preferenciais dos metassedimentos, durante e após o pico térmico do metamorfismo regional, que terá atingido $T = 500-550\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 250-350\text{ MPa}$ (Ribeiro et al., 1999) aquando a instalação dos granitos sintectónicos. A deformação dos filões por D_3 evidencia que são mais antigos que os granitos tardi e pós-tectónicos.

A petrografia revelou a existência de um intercrescimento pseudomórfico de espodumena e quartzo resultante da substituição isoquímica de petalite. Associados à espodumena, foram observadas duas tipologias de quartzo denominadas quartzo hialino e quartzo leitoso. O estudo de inclusões fluidas primárias nestes minerais revelou a existência de fluidos aquo-carbónicos $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2-\text{NaCl}$, com elevado conteúdo em água (entre 70,70 e 97,18 mole%) e uma fase volátil, dominada pelo CO_2 (entre 2,78 e 23,20 mole%), com baixas quantidades de CH_4 e N_2 (entre 0 e 2,28 mole%). Apresentam salinidade baixa a moderada (entre 1,12 e 5,94 mole% de NaCl) e densidade entre 0,25 e 0,90 g/cm^3 . Além dos fluidos aquo-carbónicos, foram detetados fluidos carbónicos $\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2$ na tipologia de quartzo leitoso, dominados pelo CO_2 (entre 93,20 e 95,00 mole%), com baixas quantidades de CH_4 e N_2 (entre 3,30 e 7,40 mole%) e densidade entre 0,74 e 0,79 g/cm^3 . Na espodumena foram ainda identificados fluidos aquosos $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, com vestígios de CH_4 e N_2 na fase volátil, salinidade moderada (entre 3,21 e 4,47 mole% de NaCl) e densidade entre 0,77 e 0,85 g/cm^3 . Os fluidos aquosos homogeneizam globalmente a temperaturas mais baixas (289 e 291 $^\circ\text{C}$) que os fluidos aquo-carbónicos (entre 319 e 398 $^\circ\text{C}$).

A projeção das isócoras para os diferentes fluidos revelou campos P-T de aprisionamento de 320-550 $^\circ\text{C}$, a pressões variáveis abaixo dos 350 MPa para os fluidos aquo-carbónicos; 330-550 $^\circ\text{C}$ e 140-240 MPa para os fluidos carbónicos. Para os fluidos aquosos foram encontradas temperaturas entre os 290-550 $^\circ\text{C}$ e pressões abaixo os 330 MPa. Através das isócoras dos fluidos aquo-carbónicos, estima-se que a substituição de petalite por SQI tenha ocorrido algures no intervalo P-T de 460-550 $^\circ\text{C}$ e 260-320 MPa na presença de fluidos aquo-carbónicos de densidade aproximadamente 0,80 g/cm^3 . Posteriormente terão sido sucessivamente aprisionados fluidos menos densos, provavelmente em resposta a uma variação de pressão.

O papel dos fluidos carbónicos e aquosos não ficou claro uma vez que os fluidos carbónicos apenas existiam no quartzo leitoso e os fluidos aquosos apenas na

espodumena. Podemos estar perante casos resultantes de perturbações pós-aprisionamento nas inclusões fluidas, ou fluidos decorrentes da evolução normal do sistema, mas em ambos os casos não existem muitas evidências que permitam a escolha de uma das hipóteses.

Ao longo dos anos, diversos autores apresentaram evidências de fenómenos de imiscibilidade através do estudo de inclusões fluidas em pegmatitos do subtipo espodumena e petalite. Neste estudo esses fenómenos também não são claros e o facto de a análise ter sido realizada apenas numa amostra, limita de certo modo a interpretação e as conclusões que se podem retirar e a fiabilidade das mesmas. A inexistência de mais geotermómetros independentes também não permitiu uma delimitação tão precisa das condições P-T quanto desejado.

Recomenda-se um estudo mais intensivo e abrangente de inclusões fluidas neste tipo de pegmatitos (com recolha de amostras ao longo do mesmo filão), suportado por estudos petrográficos detalhados, de modo a ser estabelecida uma sequência paragenética adequada e assim analisar a evolução dos fluidos ao longo de toda a história de cristalização. Também se recomenda um estudo comparativo de IF em pegmatitos com diferentes fases litíferas no mesmo campo aplito-pegmatítico, de modo a identificar e relacionar temporalmente, os eventos geológicos que tenham condicionado a evolução dos fluidos e as diferentes associações mineralógicas.

Referências Bibliográficas

- Almeida, A. (1994). Geoquímica, petrogénese e potencialidades metalogénicas dos granitos peraluminosos de duas micas do complexo de Cabeceiras de Basto (Tese de Doutoramento). Universidade do Porto, Porto. 305 pp.
- Almeida, C. M. P. (2003). Estudo do filão aplitopegmatítico da Mina da Bajoca, Almendra: Contribuição científico-tecnológica (Dissertação de Mestrado). Universidade do Porto, Porto. 148 pp.
- Anderson, A. J. (2013). Are silicate-rich inclusions in spodumene crystallized aliquots of boundary layer?. *Geofluids*, 13, 460-466.
- Anderson, A. J., Clark, A. H. & Gray, S. (2001). The occurrence and origin of zabuyelite (Li_2CO_3) in spodumene-hosted fluid inclusions: implications for the internal evolution of rare-element granitic pegmatites. *The Canadian Mineralogist*, 39, 1513-1527.
- Bakker, R. J. (1997). CLATHRATES: computer programs to calculate fluid inclusion: V-X properties using clathrate melting temperatures. *Computers & Geosciences*, 23, 1-18.
- Bakker, R. J. (2003). Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chemical Geology*, 194, 3-23.
- Bobos, I., Vieillard, P., Charoy, B. & Noronha, F. (2007). Alteration of spodumene to cookeite and its pressure and temperature stability conditions in Li-bearing aplitopegmatites from Northern Portugal. *Clays and Clay Minerals*, 55 (3), 295-310.
- Bodnar, R. J. (1983). A method of calculating fluid inclusion volumes based on vapor bubble diameters and P-V-T-X properties on inclusion fluids. *Economic Geology*, 78, 535-542.
- Bodnar, R. J. (1993). Revised equation for determining the freezing point depression of H_2O -NaCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 683-684.
- Bodnar, R. J. (2003). Introduction to fluid inclusions. In I. Samson, A. Anderson, & D. Marshall (Eds.), *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation* (pp. 1-8). Mineralogical Association of Canada Short Course, 32.

- Boiron, M. C., Essarraj, S., Sellier, E., Cathelineau, M., Lespinasse, M. & Poty, B. (1992). Identification of fluid inclusions in relation to their host microstructural domains in quartz by cathodoluminescence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 175-185.
- Brisbin, W. C. (1986). Mechanics of pegmatite intrusion. *American Mineralogist*, 71, 644-651.
- Brown, P. E. (1989). FLINCOR: A microcomputer program for the reduction and investigation of fluid-inclusion data. *American Mineralogist*, 74, 1390-1393.
- Černý, P. (1991a). Rare-element granitic pegmatites. Part I: Anatomy and internal evolution of pegmatite deposits. *Geoscience Canada*, 18 (2), 49-67.
- Černý, P. (1991b). Rare-element granitic pegmatites. Part II: Regional to global environments and petrogenesis. *Geoscience Canada*, 18 (2), 68-81.
- Černý, P. & Ercit, T. S. (2005). Classification of granitic pegmatites revisited. *The Canadian Mineralogist*, 43, 2005-2026.
- Charoy, B., Lhote, F., Dusausoy, Y. & Noronha, F. (1992). The Crystal Chemistry of Spodumene in Some Granitic Aplite-Pegmatite of Northern Portugal. *The Canadian Mineralogist*, 30, 639-651.
- Charoy, B. & Noronha, F. (1988). A espodumena como fase litinífera de aplitopegmatitos da região de Covas de Barroso (Norte de Portugal). *Resumos da X Reunião de Geologia do Oeste Peninsular*, Coimbra-Salamanca.
- Charoy, B. & Noronha F. (1999). Rare-element (Li-Rich) granitic and pegmatitic plutons: a primary or superimposed signature?. *Revista Brasileira de Geociências*, 29 (I), 3-8.
- Charoy, B., Noronha, F., Dória, A. & Moreira J. (1990). Aplitopegmatitos com espodumena da Região de Covas do Barroso (Norte de Portugal). *Resumos da XXI Reunião sobre a Geologia do Noroeste Peninsular*. Laboratório Xeolóxico de Laxe.
- Charoy, B., Noronha, F., & Lima, A. (2001). Spodumene-Petalite-Eucryptite: mutual relationships and alteration style in pegmatite-aplite dykes from Northern Portugal. *Canadian Mineralogist*, 39, 729-746.
- Correia, V. (1997). Prospecção de filões aplito-pegmatíticos mineralizados em espodumena com recurso a métodos geofísicos na região da Serra do Barroso,

Trás-os-Montes Ocidental (Dissertação de Mestrado). Universidade do Porto, Porto. 172 pp.

Deicha, G. (1955). *Les lacunes des cristaux et leurs inclusions fluides. Significations sur la genèse des gîtes minéraux et des roches*. Paris: Masson. 126 pp.

Deveaud, S., Gumiaux, C., Gloaguen, E., & Branquet, Y. (2013). Spatial statistical analysis applied to rare-element LCT-type pegmatite fields: an original approach to constrain faults-pegmatites-granites relationships. *Journal of Geosciences*, 58 (2), 163-182.

Deveaud, S., Millot, R., & Villaros, A. (2015). The genesis of LCT-type granitic pegmatites, as illustrated by lithium isotopes in micas. *Chemical Geology*, 411, 97-111.

Diamond, L. W. (2001). Review of the systematics of CO₂-H₂O fluid inclusions. *Lithos*, 55, 69-99.

Dias, C. (2016). Abordagem multidisciplinar às mineralizações de lítio no Campo Aplito-Pegmatítico do Barroso-Alvão, Norte de Portugal (Dissertação de Mestrado). Universidade do Porto, Porto. 110 pp.

Dias, F. (2016). Lithium mineralizations of Barroso-Alvão aplite-pegmatite field (Dissertação de Mestrado). Universidade do Porto, Porto. 93 pp.

Dias, R., & Ribeiro, A. (1995). The Ibero-Armorican Arc: A collision effect against an irregular continent? *Tectonophysics*, 246 (1-3), 113-128.

Dória, A. (1999). *Evolução dos Fluidos Associados a Processos Mineralizantes: Aplicação à Região Aurífera de Vila Pouca de Aguiar* (Tese de Doutoramento). Universidade do Porto, Porto. 353 pp.

Dória, A., Charoy, B. & Noronha, F. (1989). Fluid inclusion studies in spodumene aplite-pegmatite dykes of Covas de Barroso, Northern Portugal. *ECROFI X*, Imperial College, Universidade de Londres, Abstracts: 25.

Dubois, M. (2003). Les grandes étapes du développement de l'étude des inclusions fluides. *Travaux du Comité français d'Histoire de la Géologie*, 3 (17), 1-22.

Ercit, T. S. (2005). REE-enriched granitic pegmatites. In R. L. Linnen & I. M. Sampson (Eds.). *Rare-Element Geochemistry and Mineral Deposits* (pp. 175-199). Geological Society of Canada, Short Course Notes, 17.

- Ermakov, N. P. (1950). Research on mineral-forming solutions. Kharkov University Press. 460 pp. (em russo).
- Falster, A. U., Simmons, W. B. & Webber, K. L. (1997). The origin of evolved LCT-type granitic pegmatites in the Hoskin Lake granite-pegmatite field, Florence Co., Wisconsin. IAVCEI General Assembly. Puerto Vallarta, Mexico, 118.
- Falster, A. U., Simmons, W. B. & Webber, K. L. (2005). Origin of the pegmatites in the Hoskin Lake pegmatite field, Florence Co., Wisconsin. Crystallization Processes in Granitic Pegmatites, Conferência Internacional, Elba, Itália.
- Farinha-Ramos, J. M. (1998). Mineralizações de metais raros de Seixo Amarelo – Gonçalo (Guarda). Contribuição para o seu conhecimento. (Tese de Doutoramento). Universidade de Lisboa, Lisboa. 659 pp.
- Farinha-Ramos, J. M. (2010). Aplitepegmatitos com mineralizações de metais raros de Seixo Amarelo-Gonçalo. O Recurso geológico. Geologia e recursos geológicos, vol. II (I). 121-130.
- Farinha, J. & Lima, A. (2000) Estudo dos filões aplitepegmatíticos litiníferos da Região do Barroso-Alvão (Norte de Portugal). *Estudos, Notas e Trabalhos, Tomo 42*, 3-50. IGM, Lisboa.
- Farinha, J. (1998). Prospeção de Jazidas Litiníferas e de Metais Associados entre as Serras do Barroso e Alvão (Alto Tâmega). Instituto Geológico e Mineiro, Portugal.
- Foord, E. E. (1976). Mineralogy and petrogenesis of layered pegmatite-aplite dikes in the Mesa Grande district, San Diego County, California (Tese de Doutoramento). Universidade de Stanford, California. 326 pp.
- Freitas, J. M. S. (2014). Fluídos hidrotermais em pegmatitos graníticos (Dissertação de Mestrado). Universidade do Porto, Porto. 94 pp.
- Frezzotti, M. L., Tecce, F. & Casagli, A. (2012). Raman Spectroscopy for fluid inclusion analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 112, 1-20.
- Goldstein, R. H. & Reynolds, T. J. (1994). *Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals*. SEPM Short Course 31. Estados Unidos da América. 199 pp.
- Gomes, C. L. (1994). Estudo estrutural e paragenético de um sistema pegmatóide granítico – O campo filoneano de Arga – Minho (Portugal) (Tese de Doutoramento, não publicada). Universidade do Minho, Braga. 695 pp.

- Gresens, R. L. (1967). Tectonic-hydrothermal pegmatites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 15, 345-355.
- Guedes, A. (2001). Evolução das condições PVTX dos paleofluidos em contextos metamórficos do soco Hercínico (Tese de Doutoramento). Universidade do Porto, Portugal. 206 pp.
- Guedes, A., Banks, D. & Noronha, F. (1999). Post-Hercynian hydrothermal activity in North-eastern Portugal: a fluid inclusion evidence. *ECROFI XV, Terra Nostra*, 6, 135-136.
- Guedes A., Dória A., Noronha F. & Boiron M.C. (1997). Fluid Inclusion studies in Paleozoic C-rich metasedimentary rocks from Northern Portugal. *ECROFI XIV, Nancy*, 138-139.
- Guedes, A. & Noronha, F. (2000). Evolução da composição de fluidos metamórficos Variscos do Norte de Portugal. *XX Jornadas S.E.M., Corunha. Cadernos do Laboratório Xeológico de Laxe*, 25, 245-248.
- Guedes, A. & Noronha, F. (2002a). Estudo de paleofluidos em rochas metamórficas hercínicas. *Comunicações do Instituto Geológico e Mineiro*, 89, 97-104.
- Guedes, A. & Noronha, F. (2002b). Contribuição para o estudo dos fluidos associados a sistemas hidrotermais pós-hercínicos. *Comunicações do Instituto Geológico e Mineiro*, 89, 81-96.
- Guedes, A., Noronha, F., Boiron, M. C. & Banks, D. A. (2002). Evolution of fluids associated with metasedimentary sequences from Chaves (North Portugal). *Chemical Geology*, 190 (1-4), 273-289.
- Guedes, A. & Prieto, A. C. (2014). Caraterização avançada de materiais geológicos por Espectroscopia Raman microscópica. *IX Congresso Nacional de Geologia/ II Congresso de Geologia dos Países de Língua Portuguesa*, Porto. 12 pp.
- Hall, D. L. & Wheeler, J.R. (1992). Fluid composition and the decrepitation behavior of synthetic fluid inclusions in quartz. *PACROFI IV, Program and Abstracts*, 4, p. 39.
- Hollister, L. S., Crawford, M. L., Roedder, E., Burruss, R. C., Spooner, E. T. C. & Touret, J. (1981). Practical aspects of microthermometry. In L. S. Hollister & M. L. Crawford (Eds.). *Fluid Inclusions: Applications to Petrology* (pp. 278-304). Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook 6.

- IGME & LNEG (2015). Mapa geológico de España y Portugal, escala 1/1 000 000. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- Lima, A. (2000). Estrutura, mineralogia e génese dos filões aplitopegmatíticos com espodumena na região do Barroso-Alvão (Norte de Portugal) (Tese de Doutoramento). Universidade do Porto, Porto. 270 pp.
- Lima, A., Charoy, B., Noronha, F. & Farinha, J. (1999a). Fases minerais fosfatadas dos aplitopegmatitos litiníferos da região Barroso-Alvão. *II Congresso Ibérico de Geoquímica*, Instituto Superior Técnico de Lisboa, 263-268.
- Lima, A., Farinha, J., Pires, M., Viegas, L., Charoy, B., Noronha, F. & Martins, L. (1997), Prospecção de jazidas litiníferas da Região de Barroso-Alvão. *Actas X Semana da Geoquímica/ IV Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa*, Braga, 199-202.
- Lima, A., Martins, T., Vieira, R. & Noronha F. (2003d). The study of fluid inclusions in petalite-bearing pegmatite-aplite veins of the Barroso-Alvão field (Northern Portugal). *ECROFI XVII, Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract Series 2*, 111-112.
- Lima, A., Martins, T., Vieira, R. & Noronha, F. (2011). Campo aplitopegmatítico litinífero do Barroso-Alvão. Os seus diferentes minerais de lítio e sua melhor aplicação futura. In L. Martins, D. Oliveira, R. Silva, H. Viegas, R. Villas Bôas (Eds). *Valorização de Pegmatitos Litiníferos* (pp. 19-22), Lisboa, Portugal: DGE/LNEG/ADI/CYTED.
- Lima, A., Noronha, F. & Bobos, I. (2007). Hydrothermal Alteration Process of the Lithium Bearing Aplite-Pegmatite Veins from the Barroso-Alvão Field, Portugal. In A. Lima & E. Roda-Robles (Eds.). *Memórias Nº 9 – Granitic Pegmatites: The State of the Art – Field Trip Guidebook* (pp. 28-32).
- Lima, A., Noronha, F. & Charoy B., (1999b). Fluid Inclusion Studies in Li-bearing pegmatite-aplite veins from Barroso-Alvão Area (Northern of Portugal). *ECROFI XV, Terra Nostra*, 6, 190-192.
- Lima, A., Noronha, F. & Charoy, B. (2001). Study of Daughter minerals in Fluid Inclusions from Lithium pegmatite-aplite veins of the Barroso-Alvão Field (Northern Portugal). *ECROFI XVI*, Porto, 257-260.
- Lima, A., Vieira, R., Martins, T., Farinha, J., Noronha, F. & Charoy, B. (2003a). Os filões aplitopegmatíticos litiníferos da Região Barroso-Alvão (Norte de Portugal).

Memórias e Notícias, 2, 173-194. Publicações do Departamento de Ciências da Terra e do Museu Mineralógico e Geológico, Universidade de Coimbra.

- Lima, A., Vieira, R., Martins, T., Noronha, F. & Charoy, B. (2003b). A ocorrência de petalite como fase litinífera dominante em numerosos filões do campo aplitopegmatítico do Barroso-Alvão (N. de Portugal). *VI Congresso Nacional de Geologia, Almada, CD-ROM, V, D52-55.*
- Lima, A., Vieira, R., Martins, T., Noronha, F. (2003c). Aplicação de geoquímica de linhas de água na prospecção de filões aplitopegmatíticos litiníferos no campo aplitopegmatítico do Barroso-Alvão (Norte de Portugal). *IV Congresso Ibérico de Geoquímica*, Universidade de Coimbra, 458-460.
- London, D. (1984). Experimental phase equilibria in the system $\text{LiAlSiO}_4\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$: a petrogenetic grid for lithium-rich pegmatites. *American Mineralogist*, 69, 995-1004.
- London, D. (1985). Origin and significance of inclusions in quartz: a cautionary example from the Tanco pegmatite, Manitoba. *Economic Geology*, 80, 1988-1995.
- London, D. (1986). Magmatic-hydrothermal transition in the Tanco rare-element pegmatite: evidence from fluid inclusions and phase equilibrium experiments. *American Mineralogist*, 71, 376-395.
- London, D. (1992). The application of experimental petrology to the genesis and crystallization of granitic pegmatites. *The Canadian Mineralogist*, 30, 499-540.
- London, D. (2008). Pegmatites. *The Canadian Mineralogist*. Special publication 10. 347 pp.
- London, D. (2014). A petrologic assessment of internal zonation in granitic pegmatites. *Lithos*, 184, 74-104.
- London, D. & Burt, D. M. (1981a). Lithium-aluminosilicate occurrences in pegmatites, and the lithium aluminosilicate phase diagram. *American Mineralogist*, in press.
- London, D. & Burt, D. M. (1981b). Chemical models for lithium aluminosilicate stabilities in pegmatites and granites. *American Mineralogist*, in press.
- Martins, T. (2009). Multidisciplinary study of pegmatites and associated Li and Sn-Nb-Ta mineralisation from the Barroso-Alvão region. (Tese de Doutoramento). Universidade do Porto, Porto. 196 pp.

- Martins, T. & Lima, A. (2011). Pegmatites from Barroso-Alvão, Northern Portugal: anatomy, mineralogy and mineral geochemistry. *Cadernos do Laboratório Xeolóxico de Laxe*, 36, 177-206.
- Martins, T., Lima, A., Simmons, W. B., Falster, A. U. & Noronha, F. (2011). Geochemical Fractionation of Nb–Ta oxides in Li-Bearing Pegmatites From the Barroso–Alvão Pegmatite Field, Northern Portugal. *The Canadian Mineralogist*, 49 (3), 777-791.
- Martins, T., Roda Robles, E., Lima, A. & Parseval, P. (2012). Geochemistry and evolution of micas in the Barroso-Alvão pegmatite field, Northern Portugal. *The Canadian Mineralogist*, 50 (4), 1117-1129.
- Norman, D. I. & Sawkins, F. J. (1987). Analysis of volatiles in fluid inclusions by mass spectrometry. *Chemical Geology*, 61, 1-10.
- Noronha, F. (1987). Nota sobre a ocorrência de filões com espodumena na folha de Dornelas. Relatório interno dos Serviços Geológicos de Portugal.
- Noronha, F. (1990). Dedução de condições físico-químicas de formação de jazigos hidrotermais através do estudo de inclusões fluidas. O exemplo de alguns jazigos portugueses. *Boletim Academia Galega de Ciências*, IX, 86-126.
- Noronha, F. (1998). O estudo das inclusões fluidas. *GEOlogos*, 3, 3-8.
- Noronha, F. & Charoy, B. (1991). Pegmatitos graníticos com elementos raros da região de Barroso (Norte de Portugal). *I Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Resumos I*, Universidade de S. Paulo, 276-279.
- Noronha, F. & Lima, A. (2006). Da génese à aplicação tecnológica dos aplitopegmatitos litiníferos da Região do Barroso-Alvão e de Almendra. *VII Congresso Nacional de Geologia, Resumos alargados*, 3, Universidade de Évora, 1183-1184.
- Noronha, F. & Ribeiro, M. L. (1983). *Notícia explicativa da Carta Geológica de Portugal na escala 1/50 000, Folha 6-A – Montalegre*. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa. 30 pp.
- Noronha, F., Ribeiro, M. A., Almeida, A., Dória, A., Guedes, A., Lima, A., Martins, H. C., Sant’Ovaia, H., Nogueira, P., Martins, T., Ramos, R. & Vieira, R. (2013). Jazigos filonianos hidrotermais e aplitopegmatíticos espacialmente associados a granitos (norte de Portugal). In R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha, J. C. Kullberg (Eds). *Geologia de Portugal, vol. I*, (pp. 403-438). Lisboa: Escolar Editora.

- Noronha, F., Ribeiro, M. A., Martins, H. C. & Lima, J. (1998). Carta Geológica de Portugal à escala 1:50 000, Folha 6-D – Vila Pouca de Aguiar. Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa.
- Pattison, D. R. M. (1992). Stability of andalusite and sillimanite and the Al_2SiO_5 triple point: Constraints from the Ballachulish aureole, Scotland. *Journal of Geology*, 100, 423-446.
- Pires, M. (1995). Prospecção geológica e geoquímica. Relatório interno da prospecção de jazidas litiníferas e de metais associados entre as Serras do Barroso e do Alvão - Ribeira de Pena. IGM, Lisboa. 46 pp.
- Prieto, A. C., Guedes, A., Dória, A., Noronha, F. & Jiménez, J. (2012). Quantitative determination of gaseous phase compositions in fluid inclusions by Raman microspectrometry. *Spectroscopy Letters*, 45, 156-160.
- Ribeiro, M. A. (1998). Estudo litogeoquímico das formações metassedimentares encaixantes de mineralizações em Trás-os-Montes Ocidental. Implicações metalogénicas (Tese de doutoramento). Universidade do Porto, Porto. 231 pp.
- Ribeiro, M. A., Dória, A. & Noronha, F. (1999). The role of fluid evolution in Au enrichment in Vila Pouca de Aguiar area, Portugal. In Stanley, C. J. et al. (Eds.). *Mineral Deposits: Processes to Processing* (pp. 1029-1032). Rotterdam: Balkema.
- Ribeiro, M. A., Martins, H. C., Almeida, A. & Noronha, F. (2000). *Notícia explicativa da Carta Geológica de Portugal na escala 1/50 000, Folha 6-C – Cabeceiras de Basto*. Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa. 48 pp.
- Ribeiro, M. A. & Noronha, F. (1997). Ensaio de correlação das unidades litoestratigráficas e estruturais definidas na região de Vila Pouca de Aguiar com a de sectores vizinhos de Trás-os-Montes Ocidental e Sul da Galiza. *XIV Reunião de Geologia do Oeste Peninsular*, Vila Real, 203-204.
- Ribeiro, M. A., Noronha, F. & Chuney, M. (1997). Estudo litogeoquímico comparativo das unidades litoestratigráficas localizadas a Este e a Oeste da Falha Régua-Verín, na Região de Vila Pouca de Aguiar (Trás-os-Montes Ocidental). *Actas X Semana de Geoquímica/ IV Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa*, Braga, 131-134.
- Rodrigues, J., Pereira, E. & Ribeiro, A. (2013). Complexo de Mantos Parautóctones do NE de Portugal: estrutura interna e tectonoestratigrafia. In R. Dias, A. Araújo, P.

- Terrinha, J. C. Kullberg (Eds). *Geologia de Portugal, vol. I*, (pp. 275-331). Lisboa: Escolar Editora.
- Rodrigues, J., Ribeiro, A., Pereira, E. & Meireles, C. (2003). Organização tectonoestratigráfica do Complexo Parautóctone do NE de Portugal: uma proposta. *VI Congresso Nacional de Geologia, Almada, CD-ROM, V, D77-79*.
- Roedder, E. (1972). Composition of fluid inclusions. In M. Fleischer (Ed.), *Data of Geochemistry* (6th ed.). *U.S. Geological Survey Professional Paper, 440* (JJ). 164 pp.
- Roedder, E. (1981). Origin of fluid inclusions and changes that occur after trapping. Mineralogical Association of Canada. *Short Course Handbook, 6*, 101-137.
- Roedder, E. (1984). *Fluid inclusions*. Mineralogical Society of America. *Reviews in Mineralogy, 12*. 644 pp.
- Roedder, E. (1992a). Optical microscopy identification of the phases in fluid inclusions in minerals. *The Microscope, 40*, 59-79.
- Roedder, E. (1992b). Fluid inclusion evidence for immiscibility in magmatic differentiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 56*, 5-20.
- Roedder, E. & Bodnar, R. J. (1997). Fluid inclusion studies of hydrothermal ore deposits. In H. L. Barnes (Ed.). *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* (pp. 657-697). Nova Iorque: J. Wiley & Sons.
- Roedder, E. & Bodnar, R.J. (1980). Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies. *Annual Review of Earth & Planetary Science, 8*, 263-301.
- Roedder, E. & Skinner, B.J. (1968). Experimental evidence that fluid inclusions do not leak. *Economic Geology, 63*, 715-730.
- Rosso, K. M. & Bodnar, R. J. (1995). Microthermometric and Raman spectroscopic detection limits of CO₂ in fluid inclusions and the Raman spectroscopic characterization of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 59* (19), 3961-3975.
- Samson, I., Anderson, A. & Marshall, D. (2003). *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation*. Mineralogical Association of Canada Short Course, 32. 370 pp.
- Sant'Ovaia, H. (2000). O maciço granítico pós-tectónico de Vila Pouca De Aguiar: Estudo petro-estrutural e mecanismo de instalação (Tese de Doutoramento). Universidade do Porto, Porto. 312 pp.

- Sant’Ovaia, H., Ribeiro, M. A., Martins, H. & Noronha, F. (2011). *Notícia explicativa da Carta Geológica de Portugal na escala 1/50 000, Folha 6-D – Vila Pouca de Aguiar*. Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Lisboa. 37 pp.
- Shepherd, T. J., Rankin, A. H. & Alderton, D. H. M. (1985). *A practical guide to fluid inclusion studies*. Glasgow: Blackie. 239 pp.
- Silva, D. (2014). Spatial analysis applied to the Barroso-Alvão rare-elements pegmatite field (Northern Portugal) (Dissertação de Mestrado). Universidade do Porto, Porto. 114 pp.
- Simmons, W. B. (2005). A look at pegmatite classifications. Crystallization Processes in Granitic Pegmatites, Abstract de conferência internacional, Elba, Itália.
- Simmons, W. B. (2007). Pegmatite genesis: recent advances and areas for future research. In Martins & R. Vieira (Eds.). *Memórias Nº 8 – Granitic Pegmatites: The State of the Art – Book of Abstracts* (pp. 3-6). Porto, Portugal.
- Simmons, W. B. & Webber, K. L. (2008). Pegmatite genesis: state of the art. *European Journal of Mineralogy*, 20, 421-438.
- Simmons, W. B., Webber, K. L., Falster, A. U. & Nizamoff, J. W. (2003). *Pegmatology – pegmatite mineralogy, petrology and petrogenesis*. New Orleans, LA: Rubellite Press. 176 pp.
- Stewart, D. B. (1978). Petrogenesis of lithium-rich pegmatites. *American Mineralogist*, 63, 970-980.
- Taylor, M. C., Sheppard, J. B., Walker, J. N., Kleck, W. D. & Wise, M. A. (2002). Petrogenesis of rare-element granitic aplite–pegmatites: a new approach. *International Mineralogical Association General Meeting Program with Abstracts*, 18. 260 pp.
- Thomas, R. & Davidson, P. (2007). The formation of granitic pegmatites from the viewpoint of melt and fluid inclusions and new experimental work. *Granitic Pegmatites: The State of the Art*. Simpósio Internacional. Porto.
- Thomas, R., Davidson, P. & Beurlen, H. (2012). The competing models for the origin and internal evolution of granitic pegmatites in the light of melt and fluid inclusion research. *Mineralogy and Petrology*, 106 (1-2), 55–73.

- Thomas, R., Webster, J. D. & Davidson, P. (2006). Understanding pegmatite formation: the melt and fluid inclusion approach. In J. D. Webster (Ed.). *Melt inclusions in plutonic rocks*. Mineralogical Association of Canada Short Course, 36, 189-210.
- Velho, J. L. (2005) – *Mineralogia Industrial*. Lisboa: Lidel. 606 pp.
- Vieira, R. (2003). Estudos preliminares para caracterização dos filões aplitopegmatíticos na região de Dornelas (Boticas) (Relatório de Estágio Profissionalizante, não publicado). Universidade do Porto, Porto. 103 pp.
- Vieira, R. (2010). Aplitopegmatitos com Elementos Raros da Região entre Almendra (V. N. de Foz-Côa) e Barca d'Alva (Figueira de Castelo Rodrigo). Campo Aplitopegmatítico da Fregeneda-Almendra (Tese de Doutoramento). Universidade do Porto, Porto. 276 pp.
- Webber, K. L., Falster, A. U., Simmons, W. B. & Foord, E. E. (1997). The role of diffusion-controlled oscillatory nucleation in the formation of line rock in pegmatite-aplite dikes. *Journal of Petrology*, 38, 1777-1791.
- Webber, K. L., Simmons, W. B. & Falster, A. U. (2005). Rapid Conductive Cooling of Sheet-Like Pegmatites. Crystallization Processes in Granitic Pegmatites, Conferência internacional, Elba, Itália.
- Weisbrod, A., Potty, B. & Touret, J. (1976). Les inclusions en géochimie-petrologie: tendances actuelles. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et Cristallographie*, 99, 140-152.
- Whitworth, M. P. & Rankin, A. H. (1989). Evolution of fluid phases associated with lithium pegmatites from SE Ireland. *Mineralogical Magazine*, 53 (371), 271-284.
- Xastre, R. A. (2005). Aproveitamento e beneficiação dos aplitopegmatíticos da zona de Covas do Barroso – Norte de Portugal para a indústria cerâmica (Dissertação de Mestrado). Universidade do Porto, Porto. 95 pp.

ANEXOS

Anexo 1 – Resultados petrográficos, microtermométricos e de micro-espectrometria Raman obtidos para cada inclusão fluida, em cada tipologia de mineral estudado (valores inferidos a vermelho). n.d. – Não detetado

Petrografia					Microtermometria (°C)									Composição da Fase Volátil (mole%)			Composição Global (mole%)							
Mineral	Flw	Nome	Ocor- rência	Ø maior (µm)	TfCO ₂	TfG	TfC	ThCO ₂	Modo	Th	Modo	Td	Tipo IF	CO ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	N ₂	NaCl	d (g/cm ³)		
Quartzo hialino	0,5	1B1_IF2	grupo	22	-58,0		6,7	20,6	V			310-350	Vc-w-s	95,1	3,7	1,1	85,47	8,29	0,27	0,07	5,90	0,55		
	0,4	1B1_IF3	isolada	18	-58,3			19,3	V															
	0,7	1B1_IF4	grupo	10	-57,5	-0,4	6,2																	
	0,4	1B1_IF33	grupo	13	-57,9			20,2	V															
	0,2	1B1_IF34	grupo	8	-57,9		6,8	19,3	V	>278	V			Vc-w	93,6	4,4	2,0	87,43	11,94	0,42	0,21	0	0,25	
	0,9	1B5_IF1	isolada	26	-57,4	-8,3	6,0	22,2	V			<310			98,2	1,8	n.d.	95,57	2,97	0,01	0	1,46	0,92	
	0,6	1B5_IF7	grupo	15	-57,2		7,1	24,8	V	338	L				100	n.d.	n.d.	89,34	9,16	0	0	1,50	0,69	
	0,6	1B6_IF9	isolada	12	-57,6			21,5	V															
	0,5	1B6_IF15	isolada	17	-57,9		7,0	22,0	C	388	V				Vc-w	97,8	2,2	n.d.	86,84	10,66	0,16	0	2,34	0,59
	0,4	1B6_IF17	grupo	11	-58,5		6,8	19,0	V			417			Vc-w	94,8	5,2	n.d.	84,17	12,70	0,54	0	2,60	0,50
	0,4	1B6_IF18	grupo	12	-58,2		7,0	19,4	V			471			Vc-w	96,8	3,2	n.d.	84,28	13,05	0,33	0	2,34	0,50
	0,6	1B6_IFx	grupo	15	-57,8		7,1	21,8	L	391	L				Lc-w	95,2	2,0	2,9	96,08	3,83	0,04	0,05	0	0,62
	0,5	1B7_IF2	grupo	17	-57,7		6,6	21,4	V			360-390			Vc-w	97,9	2,1	n.d.	86,75	10,51	0,16	0	2,58	0,59
	0,5	1B7_IF3	grupo	11	-57,9		6,8	19,1	V		V	>310			Vc-w	96,8	3,2	n.d.	87,35	9,88	0,22	0	2,55	0,58
	0,9	1B7_IF12	grupo	18	-57,2		6,0	19,5	V	398	V				Vc-w-s	98,0	2,0	n.d.	93,01	3,80	0,02	0	3,16	0,90
	0,8	1B7_IF27	grupo	21		-6,5	7,8	18,7	V			310-350				95,6	4,4	n.d.	94,56	4,06	0,06	0	1,32	0,84
	0,3	1B7_desc.			-57,5			21,7	C															
	0,8	1B8_IF2	grupo	24	-57,7		6,8	22,0	V			<310				94,7	3,3	2,0	89,98	3,90	0,06	0,04	6,02	0,80
	0,3	1B8_marcela1	grupo	11	-57,8		7,3	18,8	V	365	V				Vc-w	92,4	2,8	4,9	82,21	14,63	0,41	0,67	2,08	0,40
			1B8_IFy	grupo								310-350				89,8	10,2	n.d.						
		1B8_IFy2	grupo								310-350				97,2	2,8	n.d.							
0,5	1B9_IF52	isolada	14	-57,6		6,3	23,1	L	381	L	385			Lc-w-s	95,6	1,9	2,5	70,70	23,20	0,45	0,45	5,20	0,79	
0,5	1B9_IF54	isolada	14	-57,9		7,8	22,1	V	363	V				Vc-w	97,6	2,4	n.d.	86,02	10,53	1,61	0	1,83	0,59	
0,7	1B9_IF55	isolada	21	-57,6		7,1	23,1	V			349			Lc-w-s	97,6	2,4	n.d.	90,96	6,58	0,08	0	2,38	0,75	
0,7	1B9_IF56	isolada	20	-57,5		7,0	23,3	V			356			Lc-w-s	98,1	1,9	n.d.	90,87	6,61	0,08	0	2,44	0,75	
0,8	1B9_IF62	grupo	25								310-334				92,3	3,3	4,4							

