

INCLUSÕES CRISTALINAS E FASES SÓLIDAS ASSOCIADAS ÀS INCLUSÕES FLUIDAS EM ESMERALDAS DA COLÔMBIA.

Fernando H.R. Ordoñez*

Eronaldo B. Rocha**

Rosa Maria da Silveira Bello***

Kazuo Fuzikawa****

Darcy Pedro Svisero***

Abstract

Colombian emerald samples from Muzo, Yacopi, Pacho, Coscuez, and Chivor have been submitted to SEM/EDS (Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive Spectro-metry) analyses of their solid and fluid inclusions. The solid inclusions are pyrite, calcite, apatite, quartz, rutile, and emerald. Additional analyses by X-ray diffraction indicated calcite, dolomite, magnesite, and clay minerals. In the fluid inclusions the SEM/EDS analyses of daughter minerals and evaporation products of saturated aqueous phases indicated respectively halite, sylvite, calcite and Ca^{++} , K^+ , Na^+ , Cl^- ions.

The detected solid inclusions permitted the characterization of emeralds from those deposits, indicating in some instances a simultaneous crystallization of the host and the included minerals. The results also brought additional information on the ionic composition of the mineralizing aqueous fluids.

Resumo

Este trabalho apresenta a caracterização das inclusões cristalinas, bem como dos minerais de saturação e íons presentes nas soluções aquosas de inclusões fluidas polifásicas de esmeraldas das jazidas de Muzo, Yacopi, Pacho, Coscuez e Chivor, com base em análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva (EED).

As inclusões sólidas estudadas por esse método incluem pirita, calcita, apatita, quartzo, rutilo e esmeralda. Outros minerais que ocorrem como inclusões sólidas nessas esmeraldas (calcita, dolomita, magnesita e argilas minerais) foram determinados a partir de difratometria de raios X. Foram também identificados os íons Ca^{++} , K^+ , Na^+ e Cl^- , dissolvidos na fase aquosa das inclusões fluidas, em equilíbrio com cristais de saturação compostos por halita, silvita e calcita.

Esses dados permitiram caracterizar a esmeralda das jazidas estudadas, em função das inclusões sólidas presentes, sugerindo, em certos casos, uma cristalização simultânea entre esse mineral e algumas das fases sólidas identificadas. Além disso, forneceram informações adicionais sobre a composição dos fluidos mineralizantes, principalmente pela determinação dos íons dissolvidos na fase aquosa das inclusões fluidas.

1. Introdução

A esmeralda, variedade verde do berilo, constitui, juntamente com o diamante, o rubi e a safira, o grupo das gemas mais valorizadas em todos os tempos. Apesar de essa gema ser encontrada em vários países, a Colômbia continua produzindo

as esmeraldas de melhor qualidade. Em nível mundial, somente as da Zâmbia têm sido cotadas de maneira semelhante (Pressler, 1983). A maior parte da produção das esmeraldas colombianas provém de Muzo (Boyacá), embora as regiões de Coscuez, Peñas Blancas e Chivor, no mesmo estado, e as de Ubalá e Gachalá, no estado de Cundinamarca, também sejam importantes centros de exploração (Forero, 1987).

As jazidas de Muzo, Pacho, Yacopi, Coscuez e Chivor, estudadas neste trabalho, pertencem aos Cinturões Esmeraldíferos Oriental e Ocidental da Colômbia (Figura 1). Nessas locais, as esmeraldas ocorrem em veios, bolsões, nódulos e

*Pós-Graduação no Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências/USP, São Paulo.

**Departamento de Geofísica/IAG-NUGEPEL-USP, São Paulo.

***Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências/USP, São Paulo.

****Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear-CDTN-Belo Horizonte, MG.

2. Trabalhos Efetuados

As investigações pormenorizadas sobre a morfologia e a natureza das inclusões cristalinas em esmeraldas encontram um poderoso suporte na microscopia eletrônica de varredura, cujos princípios foram discutidos por Metzger *et alii* (1977).

Para análise ao MEV, as amostras foram preparadas seguindo os princípios discutidos em Fuzikawa (1985), isto é, após cuidadosa limpeza, foram fraturadas na tentativa de se colocarem os sólidos ao alcance do poder de penetração dos elétrons. No caso dos minerais de saturação, foram estudados os sólidos presentes em inclusões abertas com o fraturamento das amostras, as quais são perfeitamente observáveis no microscópio petrográfico comum. Com o fraturamento da amostra e abertura das inclusões fluidas, parte do líquido é perdida, restando, no entanto, porções aderentes à superfície das cavidades por tensão superficial; esse líquido remanescente, ao se evaporar, deixa um resíduo sólido de precipitação. Desse modo, além dos sólidos de saturação já presentes nas inclusões fluidas, podem ser analisados os resíduos da precipitação e identificados os íons dissolvidos na solução. Em alguns casos, para se evitar perda maior dos fluidos no momento da abertura das inclusões, foi feito o congelamento da amostra com N_2 líquido, antes do seu fraturamento, conforme procedimento discutido por Fuzikawa (1985).

Foram desse modo determinadas pelo MEV as inclusões cristalinas, bem como os minerais de saturação e os sólidos residuais de precipitação presentes em inclusões fluidas, tendo sido analisadas vinte e quatro amostras de esmeralda. Os resultados obtidos encontram-se nas duas últimas colunas da Tabela 1, ao lado de outras características das mineralizações, sintetizadas a partir de dados disponíveis na literatura (Burgli, 1955; Beus & Mineev, 1972; Escobar, 1975; Hall, 1976; e Ulloa, 1980; entre outros).

No caso das jazidas de Muzo, Coscuez, Chivor e Pacho, os únicos minerais de saturação determinados foram a halita e a calcita (Figuras 2 e 3), enquanto que em Yacopi ocorre a silvita (Figura 4) ao lado da calcita e halita. Análises dos sólidos residuais de precipitação permitiram a identificação de Na^+ , K^+ , Ca^{++} e Cl^- .

As análises por MEV e EED, além de fornecerem informações sobre a morfologia e a composição química dos materiais analisados, permitiram, ainda, confirmar a presença das seguintes inclusões cristalinas: apatita (Figura 5), dolomita (Figura 6) e rutilo, em Muzo; quartzo (Figura 7) e calcita, em Chivor; quartzo e calcita (Figura 8) em Coscuez; quartzo e pirita (Figura 9), em Yacopi e argilo-minerais (Figura 10) em Pacho. Os outros minerais mencionados como inclusões sólidas, na Tabela 1, foram determinados através de outros métodos de análise, entre eles, a difração de raios X.

3. Discussões

A microscopia eletrônica de varredura revelou-se uma importante ferramenta nas investigações de detalhe das fases sólidas englobadas em cristais de esmeralda da Colômbia. As informações sobre a morfologia e a natureza das inclusões cristalinas, minerais de saturação e também sobre as soluções



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

lentes, estando as zonas mineralizadas relacionadas a veios constituídos por calcita, quartzo, albita e pirita. Ocorrem também em brechas de falha que cortam argilitos e folhelhos pretos carbonosos, marinhos, do Cretáceo Inferior-Médio, pertencentes às Formações Paja, no Cinturão Esmeraldífero Ocidental e Lutitas de Macanal, no Cinturão Oriental. As esmeraldas da Colômbia apresentam poucas inclusões sólidas que, quando presentes, ocorrem distribuídas irregularmente dentro da gema, a maioria das quais com cores claras e tamanho reduzido ($< 15\mu m$), fato que as torna valorizadas como gemas "limpas" no mercado.

No presente trabalho, são discutidas as principais inclusões cristalinas, além de minerais de saturação presentes em inclusões fluidas; também é discutida a natureza de alguns íons dissolvidos na fase aquosa das inclusões fluidas. Para a determinação dos sólidos e dos íons dissolvidos nas soluções aquosas das inclusões, vários métodos foram utilizados (Ordóñez, 1993). Os melhores resultados foram obtidos a partir de um sistema composto por um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca JEOL-T330A, incorporando um espectrômetro de energia dispersiva (EED), Series II da Noran Instruments (ex. Tracor Northern), do Laboratório de Microanálise do Núcleo de Pesquisas em Geoquímica e Geofísica da Litos-fera (NUPEGEL), instalado nas dependências do Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo (IAG-USP).

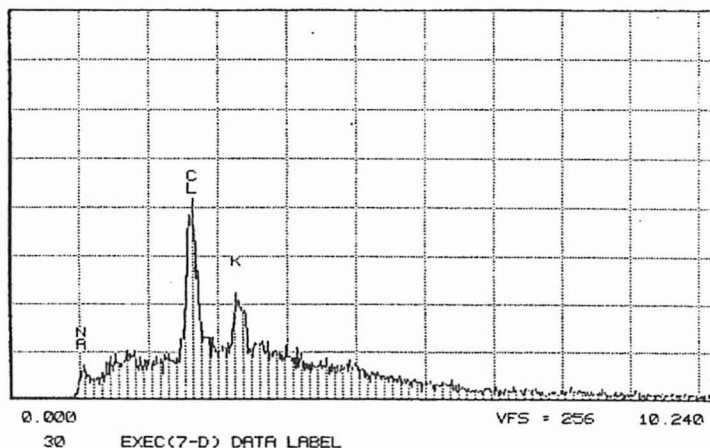
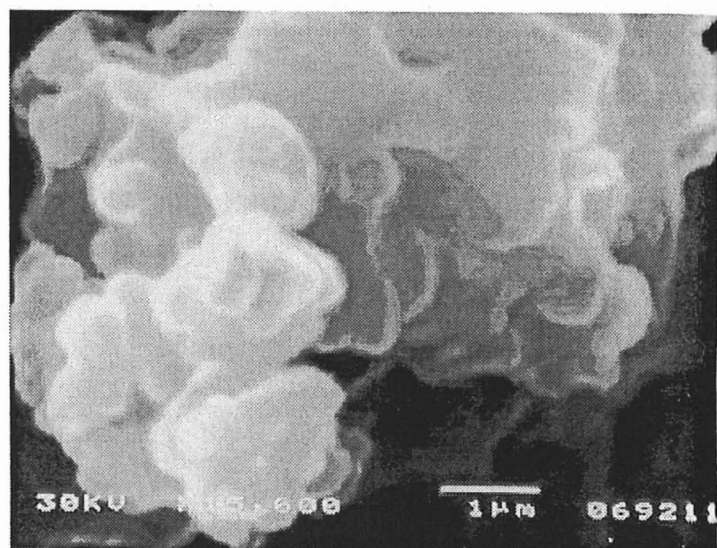
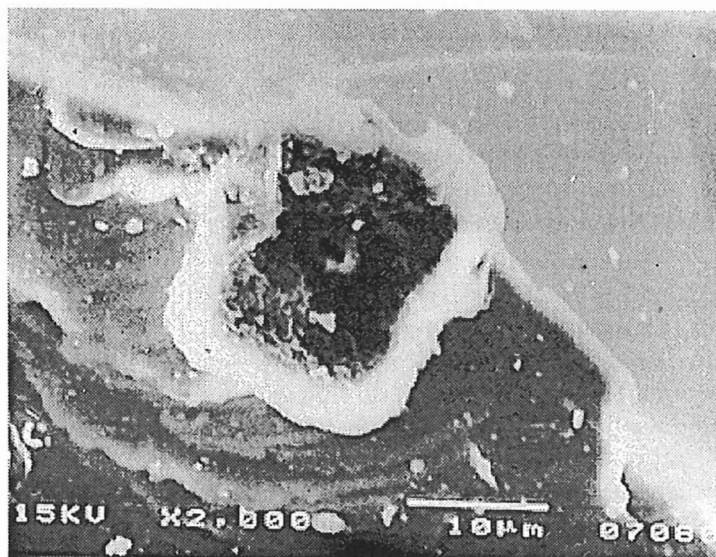


Figura 2 - Fotomicrografia ao M.E.V. de um cristal de saturação de halita numa inclusão fluida em esmeralda de Muzo e o respectivo E.E.D. O pico do K é do resíduo de evaporação do fluido da inclusão.

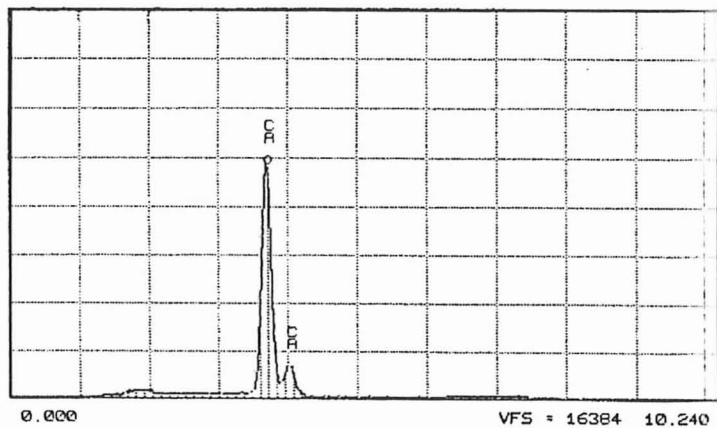


Figura 3 - Fotomicrografia ao M.E.V. de cristais de saturação de calcita numa inclusão fluida em esmeralda de Muzo e o correspondente E.E.D.

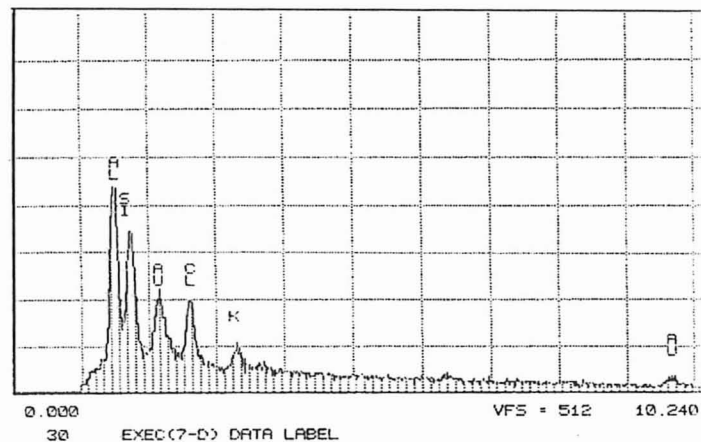
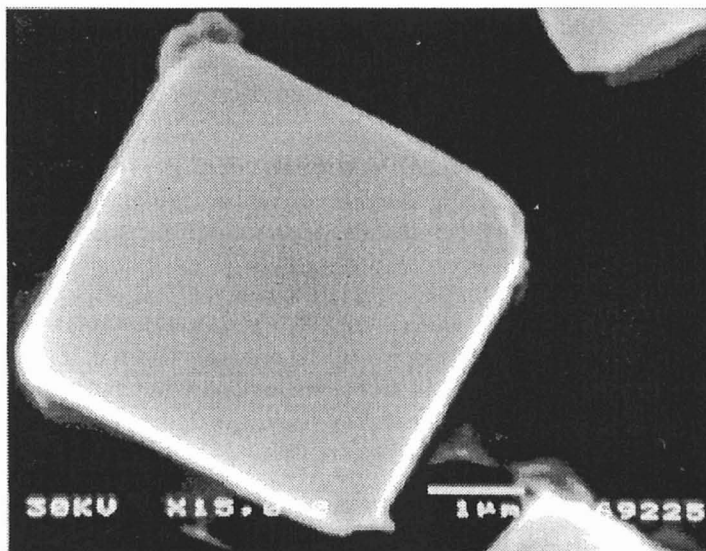


Figura 4 - Fotomicrografia ao M.E.V. do mineral de saturação de silvita de uma inclusão fluida da esmeralda de Yacopi e o correspondente E.E.D. Os picos de Al e Si são do hospedeiro e o de Au, da metalização da amostra.

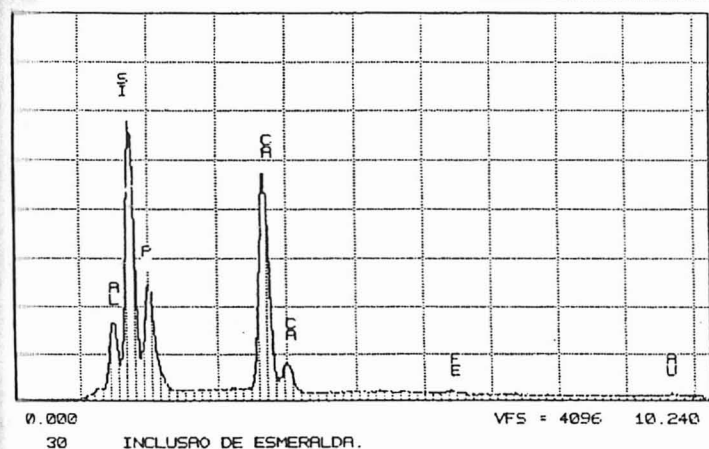
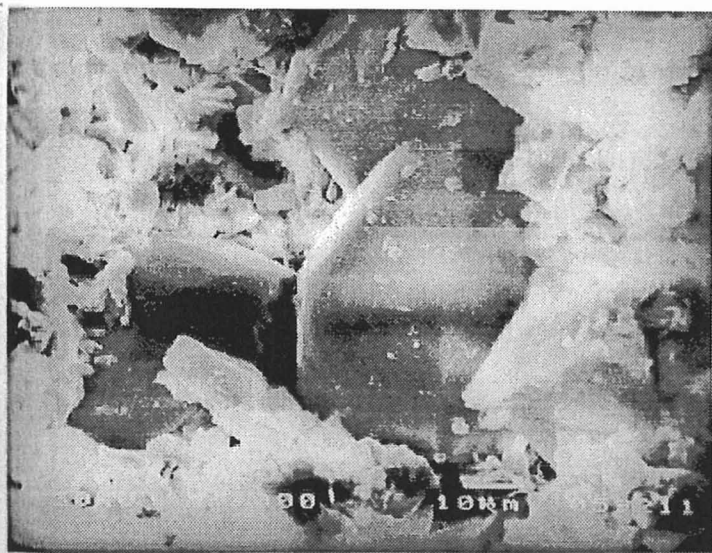


Figura 5 - Fotomicrografia ao M.E.V. de apatita bem formada na cavidade de uma inclusão aberta por fraturamento de um cristal de esmeralda de Muzo e o respectivo E.E.D. Os picos do Al, Si e Fe são do mineral hospedeiro e o do Au, da metalização da amostra.

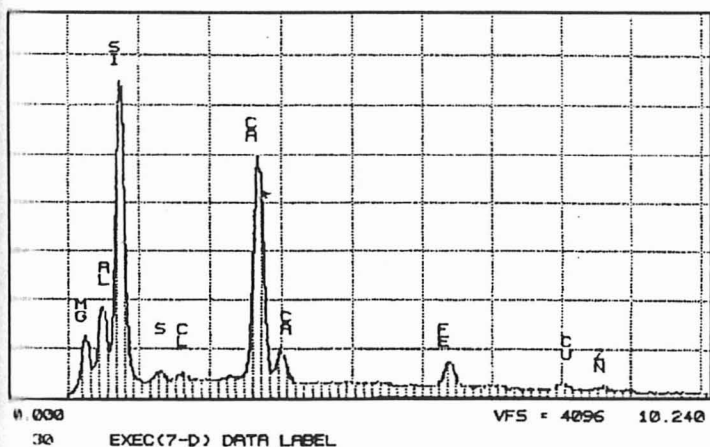


Figura 6 - E.E.D. de dolomita presente como inclusão cristalina na esmeralda de Muzo. Os picos de Al, Si e Fe são do mineral hospedeiro. Os picos de Cl e Zn são, possivelmente, contaminações do preparo da amostra.

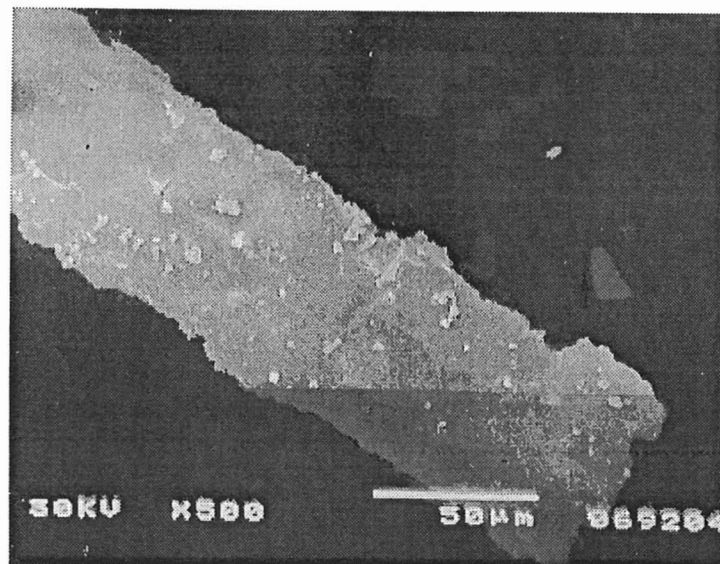


Figura 7 - Fotomicrografia ao M.E.V. de uma inclusão cristalina de quartzo na esmeralda de Chivor.

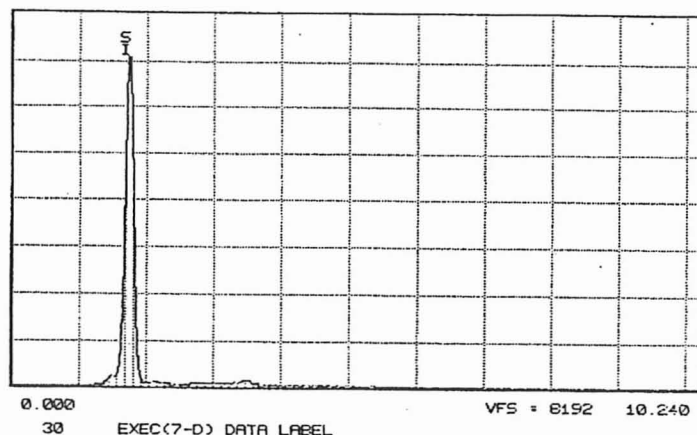
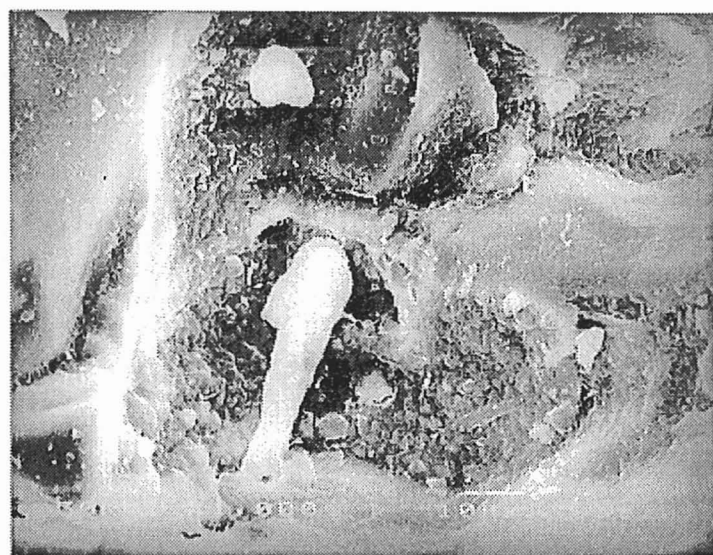


Figura 8 - Fotomicrografia ao M.E.V. de inclusões de quartzo e calcita na esmeralda de Coscuez. O quartzo se encontra no interior da calcita. O E.E.D. é o do quartzo.

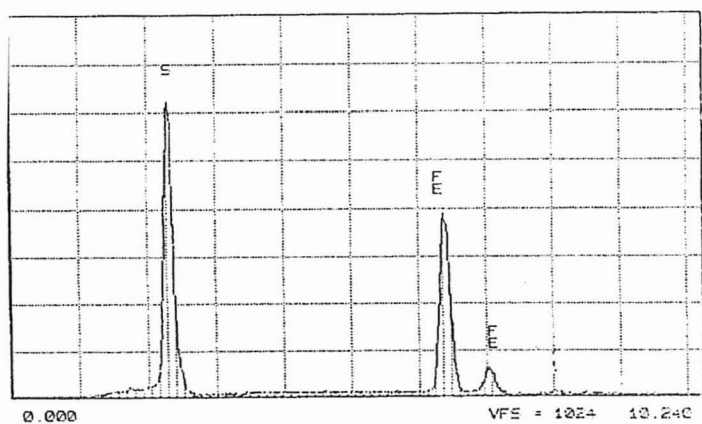
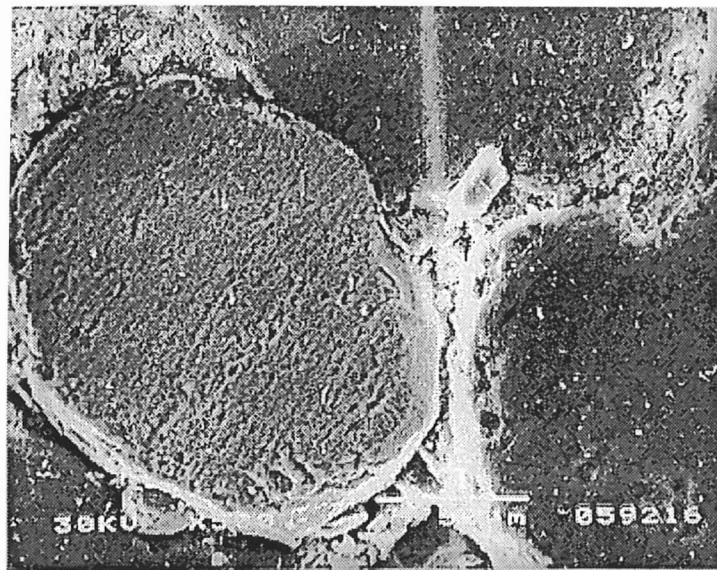


Figura 9 - Fotomicrografia ao M.E.V. de um cristal arredondado de pirita, que ocorre como inclusão cristalina na esmeralda de Jacopi e o correspondente E.E.D.

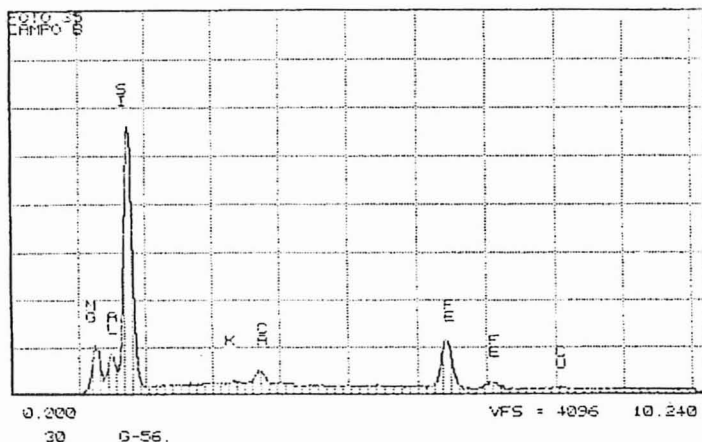
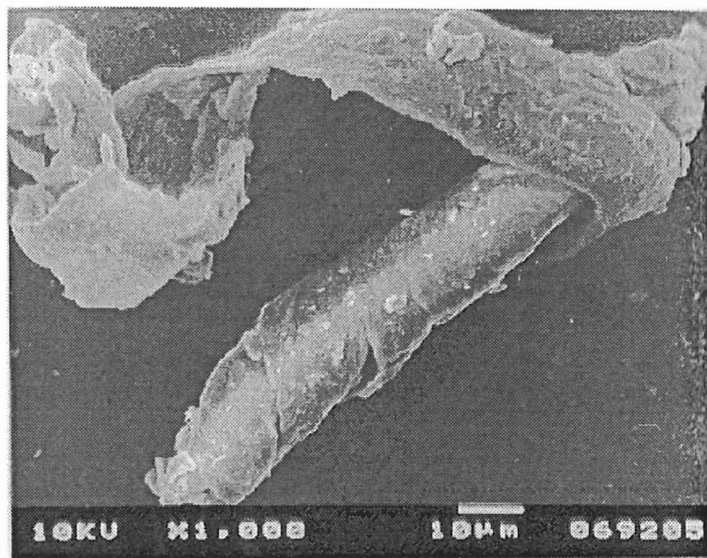


Figura 10 - Fotomicrografia ao M.E.V. de uma inclusão de argilo-milonito presente nos cristais de esmeralda da jazida de Pachó e o respectivo E.E.D. Os picos de Si e Al neste último podem decorrer tanto do mineral como do hospedeiro.

contidas nas inclusões fluidas, ao lado de outros dados geológicos, petrográficos e microtermométricos (Ordoñez, 1993), permitiram ampliar o conhecimento sobre o fluido mineralizante e a cristalização desse mineral.

A esmeralda ocorre principalmente em veios e bolsões de calcita e dolomita que cortam folhelhos e argilitos pretos carbonosos. Aparece, ainda, dentro dos argilitos pretos, mas apenas nas zonas de parede dos veios carbonatados (Tabela 1), mostrando que os fluidos hidrotermais, contendo Be, interagiram com as encaixantes dando origem à esmeralda. Pode ser notado na Tabela 1 que as esmeraldas das diversas localidades possuem algumas inclusões cristalinas de natureza idêntica aos minerais constituintes dos veios mineralizados, sugerindo, em muitos casos, uma cristalização aproximadamente simultânea de grande parte dessas fases. Outras relações texturais e paragenéticas indicam que a esmeralda foi uma das fases mais tardias da mineralização, uma vez que pôde englobar vários minerais que ocorrem exclusivamente como inclusões. A cristalização tardia da esmeralda também é sugerida pela existência das quatro gerações de associações mineralógicas distintas, descritas a seguir. Essas associações já haviam sido definidas por Hall (1976) e foram confirmadas no decorrer deste trabalho.

- Geração 1 - Cristalização de parte do quartzo e da albita, que

ocorrem nas paredes dos veios, em grande parte das minas de esmeralda da Colômbia.

- Geração 2 - Preenchimento da maioria das fraturas por calcita de granulação média a grossa, acompanhada, em alguns veios, pela pirita.
- Geração 3 - Cristalização de quartzo, albita, moscovita, turmalina, rutilo, pirita, parisita, codazzita, fluorita e esmeralda, que segundo Hall (1976) é formada nessa fase. Esses minerais encontram-se nos espaços deixados pela calcita da geração 2 e em pequenos veios de dissolução que atravessam a calcita, ocorrendo em associação íntima, sugerindo um período simultâneo de cristalização.
- Geração 4 - Introdução de barita em espaços e fraturas da calcita da geração 2.

A presença de inclusões sólidas compostas pela própria esmeralda, dentro de cristais maiores desse mesmo mineral, como no caso da jazida de Muzo, sugere, nesse caso, que ela pode ter sido proveniente de mais de uma etapa de cristalização, anterior ou simultânea à da geração 3 descrita acima.

Quanto aos fluidos responsáveis pela mineralização, foi constatado por microtermometria das inclusões fluidas (Ordoñez

Tabela 1 - Características geológicas e mineralógicas das esmeraldas das jazidas de Muzo, Coscuez, Chivor, Yacopi e Pacho Colômbia.

JAZIDA	NÍVEL ESTRATIGRÁFICO	MODO DE OCORRÊNCIA DA ESMERALDA	PRINCIPAIS MINERAIS DOS DEPÓSITOS	INCLUSÕES SÓLIDAS	MINERAIS DE SATURAÇÃO
MUZO	Fm. Paja, Cretáceo Inferior. Folhelhos pretos carbonosos.	- Em veios de calcita e dolomita. - Em bolsões, nódulos e lentes dentro dos folhelhos pretos.	Albita, quartzo, dolomita, pirita, codazzita, parilita, apatita, barita e talco.	Rutilo, calcita, dolomita, magnesita, pirita, quartzo, apatita e esmeralda.	Halita e calcita.
COSCUEZ	Fm. Paja, Cretáceo Inferior. Folhelhos pretos carbonosos.	- Em veios de calcita. - Em bolsões ou nódulos formados dentro dos folhelhos pretos, isolados de zonas ou veios de calcita. - Em zonas de limonita. - Em zonas de calcário.	Pirita, albita, barita, codazzita e fluorita.	Quartzo, calcita, pirita e albita.	Halita e calcita.
CHIVOR	Fm. Lutitas de Macanal, principalmente em argilitos cinzas, folhelhos amarelos e intercalações de arenito. Ocorre também em argilitos pretos e calcários, presentes na sequência.	- Em veios pequenos (< 15 cm de espessura e 65m de comprimento). - Em bolsões ou drusas distribuídos nos veios. - Em argilitos adjacentes aos veios.	Albita, pirita, calcita, quartzo, fuchsite, moscovita.	Quartzo, calcita, albita, pirita.	Halita e calcita.
YACOPI	Fm. Paja, Cretáceo Inferior. Folhelhos pretos carbonosos.	- Em veios de calcita. - Em nódulos.	Dolomita, quartzo, barita, calcita e pirita.	Magnesita, pirita, calcita, dolomita, albita e quartzo.	Calcita e silvita
PACHO	Fm. Paja, Cretáceo Inferior. Folhelhos pretos carbonosos.	- Em zonas de limonita. - Em veios de calcita. - Em bolsões dentro dos folhelhos pretos.	Matéria orgânica, argilito, calcita, dolomita e quartzo.	Calcita, dolomita, quartzo, minerais de argila.	Halita e calcita

et alii 1992), serem estes compostos por soluções aquosas salinas com quantidades variáveis de CO₂, tendo sido obtidas, no entanto, apenas indicações sobre os possíveis íons dissolvidos na fase aquosa. A partir das microanálises realizadas, esses fluidos puderam ser bem caracterizados, uma vez que foi possível a determinação dos íons Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺ e Cl⁻, através do estudo dos resíduos de evaporação da solução, quando da abertura das inclusões fluidas. A presença desses íons foi também confirmada pela identificação de halita, silvita e calcita como minerais de saturação, sempre presentes nas inclusões fluidas das diversas jazidas. Tal mistura de íons é responsável pelas baixas temperaturas eutéticas (-66°C até -50°C) obtidas pelos estudos microtermométricos dessas inclusões (Ordoñez et alii, 1992).

Agradecimentos

Os autores expressam seus agradecimentos ao CNPq pelo auxílio prestado a um dos autores (Rosa Maria da Silveira Bello) através de Bolsa de Pesquisa (Proc. n. 303872/85-3), ao Prof. Dr. José Vicente Valarelli e ao Prof. Dr. João Batista Moreschi, do IG/USP, pelas valiosas críticas e sugestões.

Referências Bibliográficas

- BEUS, A.A. & MINEEV, D.A. Some geological and geochemical features of the Muzo-Coscuez emerald zone, Cordillera Oriental, Colombia. United Nations Internal Report, 1972. 47p. (Inédito).
- BURGL, H. Condiciones geológicas de las minas de esmeralda de Muzo, Boyacá. *Boletín del Servicio Geológico Nacional*, 9(1), p. 36-7, 1955.
- ESCOBAR, R.R. Geología y Geoquímica de las minas de esmeralda de Gachalá, Cundinamarca. *Boletín Geológico*, 22(3), p. 117-53, 1975.
- FORERO, H. Esmeraldas. In: *Publicaciones Geológicas Especiales de Ingeominas*, 1, Bogotá, 1987, p. 567-605.
- FUJISAKI, Y. Inclusions in emerald from Muzo, Colombia. *Journal of Gemmology Society of Japan*, 3(4), p. 157-64, 1976.
- FUZIKAWA, K. Inclusões fluidas: métodos usuais de estudo e aplicações. In: Contribuições à Geologia e à Petrologia. *Boletim Especial do Núcleo de Minas Gerais CBMM/DBG*, 1985, p. 29-44.
- HALL, M. La mineralogía y la geoquímica de las vetas esmeraldíferas de Muzo, Boyacá. Informe Colciencias, s/n, 1976, 326p.
- KELLY, W.C. & BURGIO, P.A. Cryogenic scanning electron microscopy of fluid inclusions in ore and gangue minerals. *Economic Geology*, 78, p. 1262-67, 1983.
- METZGER, F.W., KELLY, W.C., NESBITT, B.E. & ES-SENE, E.J. Scanning electron microscopy of daughter minerals in fluid inclusions. *Economic Geology*, 72, p. 141-52, 1977.
- ORDOÑEZ, F.H.R. *Mineralogía, inclusões fluidas e gênese de esmeraldas das jazidas de Chivor, Coscuez, Muzo, Pacho e Yacopi, Colômbia*. São Paulo: 1993. 134p. (Dissertação de Mestrado. IG-USP, inédito).
- ORDOÑEZ, F.H.R.; BELLO, R.M.S.; SVISERO, D.P.; GÜTTLER, R.A.S.; FUZIKAWA, K. Inclusões fluidas nas esmeraldas de Muzo, Pacho e Yacopi, Colômbia. *Boletim IG-USP. Publicação Especial*, 12, p. 83-5, 1992.
- PRESSLER, J.M. Gemstones. In: Bureau of Mines (U.S. Dept of the Interior). Minerals Yearbook 1983. Vol. 1: *Metals and Minerals*. U.S. Government Printing Office., 1983. P. 371-83.
- ULLOA, C. Ambiente geológico de los yacimientos esmeraldíferos en Colombia. *Boletín de la Sociedad Geológica del Perú*, 65, p. 157-70, 1980.

Trabalho recebido em 23 de março de 1994