OCORRÊNCIA DE GORCEIXITA E DE INCLUSÕES SÓLIDAS DE HALITA EM FLUORITA DA JAZIDA NOVA FÁTIMA: IMPLICAÇÕES NA GÊNESE DA MINERALIZAÇÃO DO DISTRITO FLUORÍTICO DE SANTA CATARINA

ANDRÉA RITTER JELINEK¹, MAURÍCIO PRADO², ARTUR CEZAR BASTOS NETO¹, VITOR PAULO PEREIRA¹, LUÍZ HENRIQUE RONCHI³ & CLOVIS NORBERTO SAVI⁴

Abstract THE OCCURRENCE OF GORCEIXITE AND SOLID INCLUSIONS OF HALITE IN FLUORITE FROM THE NOVA FÁTIMA LOAD: IMPLICATIONS IN THE GENESIS OF THE MINERALIZATION OF THE FLUORITE DISTRICT OF SANTA CATARINA, BRAZIL The paper describes the occurrence of gorceixite associated with fluorite with solid halite inclusions found in the Nova Fátima deposit of the Santa Catarina Fluoritic District, southern Brazil. The fluid inclusions study put in evidence depositions of these minerals by a mixture of fluids process. This data suggests the existence of a phosphate bearing saline fluid, with origin linked to the sedimentary rocks of the Paraná basin. The arrival of this fluid in the vein structure resulted in an increase in fluorite deposition, diagnosed for the extreme abundance of fluid inclusions; with the subsequent deposition of extremely pure gorceixite due to the leaching of barium from the Nova Fátima deposit. Gorceixite Rare Earth Elements indicate a strongly oxidized deposition environment.

Keywords: gorceixite, fluorite, halite, vein, fluid inclusions

Resumo O artigo descreve a mineralogia de uma ocorrência de gorceixita associada a fluorita com inclusões sólidas de halita, na jazida Nova Fátima, Distrito Fluorítico de Santa Catarina. O estudo de inclusões fluidas evidencia a deposição destes minerais por um processo de mistura de fluidos. Estes dados sugerem a existência de um fluido salino, portador de fosfato, oriundo da cobertura sedimentar da Bacia do Paraná. Seu aporte na estrutura filoneana implicou, em um estágio inicial, no aumento da taxa de deposição da fluorita, diagnosticado pela extrema abundância de inclusões fluidas. Subseqüentemente, ocorreu a deposição de gorceixita. O bário foi lixiviado da barita da própria jazida Nova Fátima, formando, assim, uma gorceixita extremamente pura. Dados de geoquímica de Elementos Terras Raras mostram um ambiente de deposição da gorceixita fortemente oxidante.

Palavras-chave: gorceixita, fluorita, halita, filão, inclusões fluidas

INTRODUÇÃO A gorceixita é um mineral secundário raro que foi descrito pela primeira vez por Hussak (1906) *in* Palache *et al.* (1951) em seixos de sedimentos diamantíferos do Brasil e da África. Faz parte da série da crandalita (Dill 2001). A série da crandalita é constituída por alumino-fosfatos e alumino-arsenatos hidratados com fórmula geral $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$, onde A = Ca, Sr, Ba, Pb ETR; B = Al, Fe; X = P, As.

O presente trabalho descreve a mineralogia e discute a gênese de uma ocorrência de gorceixita recentemente encontrada na jazida Nova Fátima (Fig. 1), no Distrito Fluorítico de Santa Catarina (DFSC). Além do interesse mineralógico, por se tratar de um mineral raro, a ocorrência é excepcionalmente pura e trata-se, ao nosso conhecimento, do primeiro caso descrito de gorceixita num depósito hidrotermal filoneano. Por outro lado, durante o estudo, investigou-se a fluorita adjacente à gorceixita encontrando-se outra ocorrência mineral singular no DFSC representada por inclusões sólidas de halita, evidenciando uma presença de fluidos salinos nunca antes identificados nos estudos anteriores de inclusões fluidas no DFSC.

Assim, o interesse deste estudo ultrapassou o aspecto

puramente mineralógico e suas interpretações passaram a envolver questões ligadas ao funcionamento do hidrotermalismo e à origem dos fluidos envolvidos na mineralização do DFSC. Neste sentido, o trabalho representa, também, uma contribuição para o aperfeiçoamento do modelo genético do principal distrito produtor de fluorita da América do Sul.

GEOLOGIA DO DISTRITO FLUORÍTICO DE SANTA CATARINA O embasamento do DFSC (Fig. 1) é constituído predominantemente pelo Granito Pedras Grandes (Sallet 1988). As rochas da Bacia do Paraná presentes no distrito pertencem às Formações Rio do Sul e Rio Bonito, ambas do Permiano Inferior, e Serra Geral com diques e soleiras de diabásio do Juro-Cretáceo. Os filões de fluorita encaixam-se preferencialmente nos granitos, desaparecendo, por estreitamento, ao penetrarem as rochas sedimentares e soleiras de diabásio.

A mineralização de fluorita é filoneana hidrotermal, sendo controlada por falhas e fraturas N-S a ENE-SSW. A paragenese é composta por fluorita + quartzo + barita ± pirita ± siderita, ocorrendo uma zonação vertical marcada pelo enriquecimento em sílica nas

1 - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91509-900, Porto Alegre, RS. E-mails: andrea.jelinek@ufrgs.br, artur.bastos@ufrgs.br, vitor.pereira@ufrgs.br

2 - Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91500-000, Porto Alegre, RS. E-mail: Mauricio.prado@ufrgs.br

3 - Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Av. Unisinos 950, CEP 93022-000, São Leopoldo, RS. E-mail: ronchi@culer.unisinos.br

4 - Companhia Nitroquímica S.A., Estrada Geral, 2ª Linha Torrens, CEP 88830-000, Morro da Fumaça, SC. E-mail: savi@engeplus.com.br

Figura 1 - Mapa do Distrito Fluorítico de Santa Catarina. A: Subdistrito Segunda Linha Torrens, B: Subdistrito Ribeirão da Areia, C: Subdistrito Pedras Grandes, D: Subdistrito Rio Bravo Alto, E: Subdistrito Grão Pará.

porcos inferiores e em barita nas superiores dos filões (Savi 1980). As jazidas mais comuns têm reserva da ordem de 150.000t (teor médio de 50% CaF₂) e são exploradas até uma profundidade em torno de 150 m. A fluorita depositou-se ao longo de quatro fases de abertura e preenchimento das estruturas filoneanas. Nas fases 1 e 3 predominam fluorita maciça e brechas tectônicas. Nas fases 2 e 4 predominam texturas bandadas, brechas de colapso e *cocardes* (Bastos Neto 1990).

Onde a fluorita maciça e/ou bandada não preencheu totalmente a caixa filoneana, restaram espaços residuais lenticulares (*vugs*) que podem ser interligados. Este sistema pode chegar até as raízes do filão, assim como até muito próximo à superfície ou à cobertura sedimentar. Os *vugs* podem ser parcialmente ou totalmente preenchidos por uma paragênese tardia composta por cristais cúbicos de fluorita, lamelas de barita, quartzo piramidado, pirita

euédrica, ilita/esmectita e, por fim, argila vermelha rica em óxidos de ferro e manganês, de origem atribuída a processos intempéricos (Bastos Neto 1990).

Os modelos genéticos para o DFSC dividem-se em duas linhas. A primeira relaciona a mineralização ao magmatismo alcalino de Anitápolis (Morgental 1984) ou ao de Lages (Horbach & Marimon 1980), cujas idades são de, respectivamente, 129 Ma (Amaral *et al.* 1967) e 70 Ma (Scheibe 1986). A segunda, conforme proposta por Savi (1980) e Savi & Dardenne (1980), considera que o flúor foi lixiviado dos granitos pela circulação convectiva de águas meteóricas gerada por anomalia térmica associada ao rifteamento do Atlântico Sul, assim como conglomerados da Bacia do Paraná, por soluções conatas que migraram para o domo formado na borda da bacia durante esse rifteamento. Este modelo foi baseado nos casos de distritos fluoríticos filoneanos e/ou estratiformes em borda

de bacia sedimentar (Touray & Ziserman 1980, Valette 1983, Lhegu et al. 1988), nos quais a gênese da mineralização foi atribuída a soluções conatas salinas que, carregadas em flúor a partir de sedimentos ou da devitrificação de rochas vulcânicas, migraram para a borda da bacia onde a mistura com soluções meteóricas causou a deposição da fluorita. No DFSC, entretanto, a ausência de salinidade nas inclusões fluidas (IF) da fluorita (Dardenne & Savi 1984, Sallet 1988, Bastos Neto et al. 1992) e os dados de isótopos de hidrogênio da água das IF (Bastos Neto et al. 1996) indicaram uma origem meteórica para as soluções mineralizantes. Essas soluções teriam infiltrado no embasamento em profundidade, onde lixiviaram a fluorita dos granitos (Sallet 1988, Sallet et al. 1996) e, em sua ascensão, redepositaram-na nas estruturas filonêas, como efeito da queda de temperatura (Dardenne & Savi 1984) associada a trocas iônicas com a encaixante (Bastos Neto et al. 1997). Apesar do aperfeiçoamento do modelo genético, uma lacuna permaneceu inexplicada: a ausência total de evidências da presença de fluidos conatos salinos em um distrito fluorítico situado na borda de uma bacia sedimentar.

JAZIDA NOVA FÁTIMA E A OCORRÊNCIA DE GORCEIXITA

A jazida Nova Fátima localiza-se no subdistrito Grão-Pará (Fig. 1) e está hospedada pela zona de cisalhamento Rio dos Bugres (Ferreira & Almeida 1989) de direção geral N20°E. O acesso ao filão é feito por uma galeria de encosta. Um poço interno acessa os níveis -42, -90 e -140, com exploração prevista até o nível -190. No nível -42, onde o filão é maior, com comprimento de 250 m, largura de até 6,3 m e teor médio de 62,35% CaF₂. Rocha (1997) subdividiu a formação do minério em duas fases correlacionando-as às duas fases mais precoces da parte sul do distrito que, segundo Bastos Neto (1990), teriam idades da ordem de 130-115 Ma. Entretanto, dados recentes de traços de fissão na apatita da rocha encaixante granítica alterada (Jelinek 2002, Jelinek et al. 2003) indicam que a deposição do minério mais tardio ocorreu há cerca de 50 Ma e o hidrotermalismo permaneceu ativo até cerca de 12 Ma.

As IF na fluorita do nível zero da jazida Nova Fátima são, predominantemente, aquosas bifásicas (grau de preenchimento entre 0,80 e 0,90) e, subordinadamente, monofásicas aquosas e foram agrupadas por Rocha (1997) em dois tipos distintos, denominados de P e Sa. As IF tipo P, cúbicas e, em parte, as tubulares foram consideradas primárias e têm dimensões, em geral, até 10 µm. O grupo Sa é constituído por IF lenticulares e ovaladas com paredes lisas, abundantes em todas as amostras, em planos de crescimento ou de fratura cicatrizados sendo, neste caso, tipicamente secundárias. As temperaturas de fusão final do gelo (Tf) das IF de todos os tipos situam-se entre 0 e -3°C, com média de -0,5°C, indicando para o fluido uma salinidade entre 0 e 2% em peso eq. NaCl. As temperaturas eutéicas indicam tratar-se do sistema H₂O + NaCl. As temperaturas de homogeneização (Th) mais altas (170°C) foram obtidas em IF primárias dos estágios iniciais de deposição da fase I. As Th concentram-se em torno de 130°C na fluorita tardia desta mesma fase. As Th da fase 2 situam-se, essencialmente, entre 100° e 130°C, sem nenhuma tendência evolutiva.

Na jazida Nova Fátima, as paredes dos *vugs* são constituídas por cristais cúbicos de fluorita roxa com lamelas de barita. Os demais minerais da paragenese tardia ocorrem de modo muito restrito. Uma argila vermelha preenche o restante dos *vugs*. A gorceixita foi encontrada em um *vug* temporariamente exposto dentro de um bloco de produção, cujo realce se encontrava aproximadamente no nível -80. Ela ocorre como uma banda com espessura de até 1,5 cm, situada entre a fluorita cúbica e a argila

que preenchia o restante do *vug*. As características macroscópicas da gorceixita, onde esta não apresenta evidências de alteração, são: cor castanha alaranjada, textura maciça, brilho sedoso, traço branco, dureza em torno de 6 e fratura conchoidal. Na maior parte da exposição, a gorceixita apresenta sinais evidentes de ter sido afetada pela massa de argila com a qual está em contato, assumindo uma coloração mais escura, um brilho mais fosco e apresentando diminutas manchas acinzentadas.

AMOSTRAGEM E MÉTODOS A coleta de amostras foi dificultada pelas condições no bloco em desmonte, pela posição do *vug* dentro do bloco e, principalmente, pela presença de argila no *vug*. Obteve-se apenas 2 amostras sem nenhuma evidência macroscópica de alteração intempérica ou hidrotermal – Amostras Go-1 e Go-1B, que foram analisadas por: microscopia óptica, difratometria de raios-x (DRX), microsonda eletrônica (MSE), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e *inductively coupled plasma - mass spectrometry* (ICP-MS). Por outro lado, amostras de gorceixita com evidências de alteração foram obtidas sem dificuldades e, para comparação, uma delas foi analisada por ICP-MS – Amostra Go-2. A fluorita da parede do *vug* foi analisada ao MEV a partir de fragmentos e de uma das lâminas polidas com gorceixita. O estudo de inclusões fluidas da fluorita foi efetuado em lâminas bipolidas serradas a partir de amostras com gorceixita.

Nas análises por DRX utilizou-se um difratômetro Siemens modelo Kristalloflex-810. Os difratogramas foram realizados no intervalo de 2θ de 2.000 a 72.720° (CuKα), com velocidade de 1°/min. Para as análises quantitativas foi utilizado uma MSE de marca CAMECA, que operou a 15 kV, com uma corrente de 10 nA, com tempo de contagem de 20 segundos por análise e com diâmetro de feixe de 1 µm. Os padrões utilizados foram MgKα (MnHO), AlKα (ANOR), FKα (CaFi), FeKα (MnOH), BaKα (BaSO), CeLα (Ree3), PKα (Clap), CaKα (ANOR), MnKα (MnHO), LaKα (Ree3), NaKα (JADE), SiKα (ANOR) e SrLα (STRO). O estudo microtermométrico das IF foi realizado no Laboratório de Inclusões Fluidas do IG/UFRGS, utilizando-se microscópio petrográfico *Leitz LaborLux 12 pols*, com aumentos de 320 a 800x. Para as medidas microtermométricas, utilizou-se o sistema de platina *RChaix Meca*, que permite determinar temperaturas entre -180°C e +600°C, e sistema de controle de medidas digital *Euroterm 908*. As medidas foram registradas em temperatura ambiente de 20°C constante. A taxa de aquecimento variou de 1,0 a 2,0°C/min. A taxa de aquecimento para obter a temperatura de fusão do gelo foi 2,5°C/min. O equipamento foi previamente calibrado utilizando-se inclusão trifásica aquo-carbônica sintética, cristais de nitrato de sódio (NaNO₃) e de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇). Os equipamentos acima pertencem ao Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

O estudo por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS em equipamento JEOL Modelo JSM - 5.800, que operou usando corrente elétrica de 25kV. As análises por ICP-MS foram realizadas pelo Activation Laboratories (Canadá).

RESULTADOS ANALÍTICOS Gorceixita A análise por difratometria de raios-x caracterizou o mineral estudado como pertencente ao grupo da plumbogumita sem permitir, entretanto, a definição da espécie. A análise por *energy dispersive spectroscopy* (EDS), ao MEV, mostrou ser o bário o elemento químico definidor da espécie mineral. Investigou-se a possível presença de outro mineral em meio aos microcristais de gorceixita, mas nada foi

detectado. Em imagem de elétrons secundários (Fig. 2), verificou-se que a banda de gorceixita é constituída por microcristais com dimensões bastante regulares, em torno de 5 µm. Os cristais não são compatíveis com uma cristalização da gorceixita no sistema hexagonal (cf. Palache *et al.* 1951). Tentativamente, as formas observadas são mais compatíveis com as dos cristais monoclinicos domáticos (www.webmineral.com), observando-se uma diferença de hábito que poderia ser explicada pelo maior desenvolvimento das faces [2 1 4] e [1 0 4] no caso da ocorrência aqui estudada, cabendo, porém, um estudo mais detalhado.

A Tabela 1 apresenta 7 análises, efetuadas por microsonda eletrônica, representativas da composição da gorceixita estudada. Os valores médios e o desvio padrão referem-se ao total de 21 análises. As variações nos teores dos elementos individuais são pequenas. Os fechamentos são compatíveis com os valores apresentados na bibliografia (Palache *et al.* 1951, 1963, Michel *et al.* 1982, Taylor *et al.* 1984, Lottermoser 1990, Rasmussen 1996). A característica mais marcante da gorceixita estudada é a sua pureza, pois até mesmo as substituições mais comuns do sítio A (Ca e Sr) ocorrem de forma muito discreta. A fórmula estrutural foi calculada com base em 10,5 oxigênios, segundo as recomendações de Lottermoser (1990), sendo o ferro calculado como Fe⁺³.

As análises por ICP-MS (Tabela 2) confirmam a pureza da ocorrência estudada. Os elementos que formam as substituições mais comuns em A, B e X foram detectados em quantidades pequenas, uma série de outros elementos ocorrem em quantidades ínfimas (Tabela 1). Comparando as amostras não alteradas com a amostra aparentemente alterada (Tabela 2), a única modificação significativa é o aumento do Mn na última. Conseqüentemente, o seu aspecto é atribuível aos óxidos depositados apenas sobre a superfície da banda de gorceixita, pois, ao MEV, não se detectou nenhum outro mineral internamente à banda. Constata-se, ainda nesta amostra, aumentos muito discretos de Pb, Bi, Co, La, Nd e Sm. O aumento destes três últimos elementos não modifica a forma geral do espectro dos ETR na gorceixita (Fig. 3), com exceção de uma acentuada intensificação da anomalia negativa de Ce com relação às duas outras amostras. O Eu não foi detectado em nenhuma das três amostras.

Inclusões sólidas de halita em fluorita Ao examinar ao MEV a fluorita da parede do *vug* adjacente à gorceixita, encontrou-se inclusões sólidas de halita (Fig. 4). Os cristais maiores (em torno de 2,5 µm) tendem a ser hipidiomórficos, os menores (≥ 0,5 µm) são mais freqüentemente idiomórficos. As análises por EDS indicam a presença de pequenas quantidades de K na halita. Detectou-se, também, uma quantidade muito pequena de Ca, podendo se tratar de componente do sal e/ou de influência da fluorita hospedeira. Em função da descoberta destas inclusões, amostras de fluorita de outras partes da jazida foram examinadas ao MEV, não se encontrando inclusões semelhantes.

ESTUDO DE INCLUSÕES FLUIDAS As IF investigadas nesta fluorita são, em termos descritivos, idênticas às descritas por Rocha (1997). Por outro lado, ocorrem zonas onde as IF do tipo P são abundantes (Fig. 5) e formam uma densa rede tridimensional com IF de dimensões até 100 µm distribuídas aleatoriamente. Estas IF são bifásicas (líquido + gás) e os graus de preenchimento são semelhantes às demais inclusões P ou Sa, ou seja, da ordem de 80-90%. Minerais de saturação, opticamente identificados como halita,

Figura 2 - Imagem de elétrons secundários da gorceixita.

Tabela 1 - Dados das análises por microsonda eletrônica da gorceixita e fluorita da parede do *vug*.

	GF03	GF17	GF05	GF06	GF16	GF14	GF10	X	S
P ₂ O ₅	23.51	24.04	25.90	25.31	24.93	24.61	24.18	24.64	0.81
SiO ₂	1.85	0.29	1.34	1.41	0.96	1.18	0.72	1.11	0.81
FeO	0.62	0.05	0.30	0.35	0.30	0.20	0.23	0.29	0.17
Al ₂ O ₃	30.79	29.54	28.96	29.77	31.55	29.81	29.13	29.93	0.93
BaO	27.80	30.81	29.38	28.44	29.42	30.79	30.40	29.58	1.17
SrO	0.90	0.87	0.97	0.88	0.80	0.84	0.95	0.89	0.06
CaO	0.36	0.45	0.33	0.37	0.33	0.41	0.43	0.38	0.05
MnO	-	0.04	0.04	-	0.02	0.02	-	0.02	0.02
MgO	0.03	0.10	0.08	0.09	0.11	0.04	0.05	0.07	0.03
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	0.00	0.00
La ₂ O ₃	0.04	-	-	-	0.03	-	0.02	0.01	0.02
Ce ₂ O ₃	1.19	1.14	1.06	1.04	0.92	0.95	1.15	1.06	0.10
F	2.24	1.83	1.78	1.77	1.82	1.71	1.80	1.85	0.18
Total	89.33	89.16	90.12	89.43	91.18	90.55	89.06	89.83	0.81
P	1.73	1.82	1.89	1.84	1.81	1.81	1.82	1.82	0.05
Si	0.16	0.03	0.12	0.12	0.09	0.1	0.06	0.10	0.04
Fe ³⁺	0.04	-	0.02	0.03	0.03	0.01	0.02	0.03	0.01
Al	3.15	3.11	2.93	3.02	3.1	3.05	3.06	3.06	0.07
Ba	0.95	1.08	0.99	0.96	0.96	1.05	1.06	1.01	0.05
Sr	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.01
Ca	0.03	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.01
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg	-	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	-
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-
La	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ce	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.04	0.01
F	0.62	0.52	0.48	0.48	0.54	0.47	0.51	0.52	0.05

X = média; S = desvio padrão.

foram observados em IF apenas do tipo Sa em planos de fratura que se estendem do contato com a gorceixita para o interior da fluorita. As Tf variam desde muito próximas a 0°C até -19°C, correspondendo, segundo Collins (1979), a salinidades de 0 a 21% em peso eq. NaCl, respectivamente (Fig. 6). A distribuição das IF

Tabela 2 - Dados de ICP-MS da gorceixita e fluorita da parede do vug.

%	Go-1	Go-1B	Go-2	ppm	Go-1	Go-1B	Go-2	ppm	Go-1	Go-1B	Go-2	ppm	Go-1	Go-1B	Go-2
Na ₂ O	0.02	0.02	0.01	Co	0.3	0.5	12.5	Ce	8.67	9.2	11.7	Be	34	29.7	37.9
MgO	0.07	0.07	0.05	Rb	3.7	2.8	1.1	Nd	7	6.7	57.1	V	8	7	13
Al ₂ O ₃	25.32	22.3	21.35	Sr	7460	6600	5830	Sm	9.4	9	31.6	Mn	11	61	1640
P ₂ O ₅	15.31	13.73	13.47	Y	60.2	59.4	78.1	Tb	3.8	3.6	5	Re	0.001	-	0.001
SiO ₂	0.01	0.01	0	Zr	0.6	0.7	0.8	Pb	3770	3750	17500	Sn	0.47	0.35	0.19
K ₂ O	0.02	0.01	0.01	Nb	0.2	0.1	0.3	Th	1.6	1.4	1.9	Sb	0.03	0.04	0.11
CaO	2.42	2.77	1.48	Cs	1	0.8	0.4	U	33.2	30	42.9	Mo	2.62	2.19	2.49
FeO+2	0.32	0.31	0.68	Ba	82300	78100	67200	Tl	0.02	0.03	0.11	Cu	15.6	15.9	16.6
FeO+3	0.36	0.34	0.76	La	5.4	5.1	28.1	Bi	0.18	0.13	0.64	Zn	20.6	18.8	19.2
				Ga	50.1	191	198	Li	5.9	4.5	2.8	As	2.8	2.5	2.3
				Cr	12.9	9	2.9	Ni	1.5	1.5	3.2	Se	1.4	1.3	1.2

Figura 3 - Espectro de ETR na gorceixita e na fluorita da parede do vug.

Figura 4 - Fotomicrografia de inclusões sólidas de halita na fluorita identificadas por microscopia eletrônica de varredura.

do tipo P conforme suas Tf não é homogênea, existindo, numa mesma amostra, concentrações de IF com intervalo de 0°C a -7°C e concentrações com intervalo de -5°C a -19°C. As IF do tipo P do intervalo de maior salinidade são as mais abundantes. As temperaturas do eutético variam de 100°C até 180°C, indicando que o fluido dessas inclusões enquadra-se no NaCl - H₂O (Fig. 7).

Em função dos resultados na FPV do nível -90, mediu-se a Tf em amostras do minério deste nível. Predominam Tf próximas a zero, mas a variação (0 a -8°C) é mais ampla do que nas do nível zero (0 a -3°C; Rocha 1997); as Tf mais baixas provêm da fluorita da fase 2. As Th são semelhantes às obtidas por Rocha (1997).

DISCUSSÕES Na maioria dos casos descritos, a gorceixita é um mineral secundário e apresenta importantes substituições nos seus 4 sítios. As substituições são claramente influenciadas pelo mineral primário e pelo seu entorno imediato como, por exemplo, nos casos de gorceixita rica em ETR e Ca, associada a laterização de carbonatito (Lottermoser 1990), gorceixita rica em U, associada à paleo-solo em planície costeira (Michel *et al.* 1982), gorceixita autigênica com SO₄ e CO₂ formada nos estágios iniciais da diagênese de sedimentos marinhos (Rasmussen 1996) ou gorceixita com substituições múltiplas, ligada à alteração, provavelmente subaérea, de nódulos fosfatados em mármore

Figura 5 - Inclusões fluidas primárias na fluorita da parede do vug.

(Milton *et al.* 1958). No único caso descrito de gorceixita depositada a partir de um fluido hidrotermal, essa ocorre em paragênese com barita, fluorita e apatita no estágio tardio de cimentação da brecha greisenizada da mina Ozark (Taylor *et al.*

Figura 6 - Histograma das temperaturas de fusão final do gelo das inclusões fluidas em fluorita.

Figura 7 - Diagrama de salinidade vs. temperatura de homogeneização das inclusões fluidas do tipo P investigadas na fluorita.

1984); a composição do sítio A ($Ba_{0.78-0.60}Sr_{0.15-0.35}Ca_{0.07-0.05}$) e o teor de F (da ordem de 4,5 % em peso) são compatíveis com a paragénese e, como nos casos anteriores, refletem a composição do fluido mineralizante. Diante do exposto, a ocorrência aqui estudada tem dois aspectos marcantes: (1) sua localização num filão de fluorita hidrotermal com deposição a partir de fluidos que circularam numa estrutura filoneana aberta e (2) sua pureza, marcada por substituições muito limitadas em todos os sítios, inclusive pelo F no sítio hidroxila.

As valências do Ce e do Eu podem ser modificadas por variações nas condições de oxi-redução das soluções naturais, que são particularmente bem registradas na fluorita, através da acentuação ou atenuação das anomalias existentes na solução. O Eu^{+2} apresenta um coeficiente de partição na fluorita muito menor do que o Eu^{+3} , devido ao raio iônico do primeiro ser consideravelmente maior do que o do Ca. Já o Ce^{+4} apresenta um coeficiente bem menor do que o Ce^{+3} devido a dificuldades de neutralização local do excesso de carga positiva (Möller 1983, Meary *et al.* 1985). Consequentemente, para a fluorita, anomalias negativa de Eu e positiva em Ce indicam um ambiente mais redutor, enquanto que anomalias positiva em Eu e negativa em Ce indicam um ambiente oxidante. Embora não existam, ao nosso conhecimento, estudos sobre o comportamento dos ETR na gorceixita, consta em Palache *et al.* (1963) que somente os ETRL podem substituir o Ba, o que deve ser creditado à diminuição do raio iônico dos ETR do La para o Lu. Assim, anomalias negativas em Ce e Eu na gorceixita indicam, provavelmente, um ambiente oxidante onde estes elementos, nas formas Ce^{+4} e o Eu^{+3} , têm raios iônicos demasiadamente pequenos para substituírem o Ba. Consequentemente, a fluorita da fase 2 e a gorceixita depositaram-se em ambientes com condições de oxi-redução distintas, fortemente oxidante no caso do último mineral.

A correlação positiva entre Th e salinidade nas IF da FPV é indicativa de um processo de deposição por mistura de fluidos (Roedder 1984) com diferentes salinidades. O grande intervalo de salinidades obtido (de 0 a 19 % em peso eq. NaCl) demonstra tratarem-se de dois fluidos de salinidades muito contrastantes,

sendo que o fluido mais salino estaria saturado em halita. Tendo-se em vista a baixa salinidade observada nos diversos filões do DFSC, acredita-se que o fluido de baixa salinidade tenha sido o principal portador do F.

A extrema abundância de IF primárias na fluorita da parede do *vug* pode estar ligada a um crescimento muito rápido do cristal causando irregularidades que propiciam a formação de um grande número de IF (Roedder 1984). Por outro lado, considerando-se que a mistura de fluidos de diferentes salinidades é um dos principais mecanismos de deposição da fluorita (Marchand 1976), é muito provável que esta mistura tenha ocasionado a deposição mais rápida da fluorita da parede do *vug*. A existência de inclusões aquosas com Tf inferiores a $-3^{\circ}C$ na fluorita da fase 2 indica que, durante a sua deposição, já estivesse ocorrendo o aporte do fluido salino, porém de modo muito subordinado. Por outro lado, as IF tipo Sa com halita em planos de fratura estendendo-se do contato com a gorceixita para o interior da fluorita da parede do *vug* evidenciam que o fluido salino passou a predominar na estrutura filoneana a partir da deposição da gorceixita.

A origem mais provável do fluido salino seria a partir de formações sedimentares marinhas da Bacia do Paraná, o que permite supor que ele tenha sido responsável, também, pelo aporte do fosfato da gorceixita. A salinidade poderia estar diretamente ligada a evaporitos marinhos da Formação Irati (Mônaco *et al.* 1974), ou tratar-se de água de formação cuja salinidade pode ser aumentada progressivamente ao longo da diagênese até um valor 10 vezes maior do que a água do mar para arenitos (Friedman *et al.* 1992). Alternativamente, o fosfato poderia ser oriundo do solo, como já descrito por Michel *et al.* (1982). Já o bário, elemento de baixa mobilidade (Michel *et al. op cit.*), dificilmente teria a mesma origem do fosfato. Como os filões de fluorita do DFSC encontram-se enriquecidos em barita em suas partes superiores (Savi 1980), especialmente no subdistrito Grão-Pará, onde filões de barita cortam a cobertura sedimentar (Rocha 1997), um fluido descendente poderia lixiviar o bário a partir das porções superiores do próprio filão Nova Fátima. Esta hipótese é reforçada pelo fato da gorceixita ter teores relativamente

baixos de Sr, semelhantemente ao verificado na barita do DFSC (Bastos Neto 1990). Neste contexto, a gorceixita, por ter sido formada a partir do fluido descendente pobre em flúor, é, também, pobre neste elemento apesar de sua ocorrência num filão de fluorita.

CONCLUSÕES As primeiras evidências da presença de fluidos salinos no DFSC foram aqui apresentadas. O aporte destes fluidos descendentes teve início durante a deposição da fluorita da fase 2, porém de forma muito subordinada. O aporte do fluido salino implicou, em um estágio inicial, no aumento da taxa de deposição da fluorita, conforme diagnosticado pelo número extremamente grande de IF existente na fluorita da parede do vug. Subseqüentemente, este fluido predominou na estrutura fíloniana, cessando a deposição de fluorita e passando a ocorrer a deposição

de gorceixita. O fluido salino originou-se, provavelmente, da cobertura sedimentar da Bacia do Paraná. Este fluido foi também responsável pelo aporte de fosfato, já o bário deve ter sido lixiviado dos filões de barita encaixados na cobertura, na parte superior da jazida Nova Fátima. Formou-se, assim, uma gorceixita na qual o Ba é amplamente predominante no sítio A e empobrecida em F, apesar de ocorrer num filão de fluorita.

Agradecimentos Ao corpo técnico e mineiros da Companhia Nitroquímica S.A. em Morro da Fumaça pelo auxílio nos trabalhos de campo. Este trabalho é parte integrante do Projeto PRONEX "Controles geoquímicos e metalogenéticos na evolução crustal do segmento meridional da América do Sul". Aos revisores da RBG pelas sugestões ao manuscrito.

Referências

- Amaral G., Bushee J., Cordani U.G., Kawashita K., Reynolds J.H. 1967. Potassium-argon ages of alkaline rocks from southern Brazil. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **31**:117-142.
- Bastos Neto A.C. 1990. *Le district à fluorine de Santa Catarina: minéralisations et altérations hydrothermales dans leur cadre géodynamique*. Tese de doutoramento, Université d'Orléans, 420 p.
- Bastos Neto A.C., Touray J.C., Charvet J., Dardenne M. 1992. Contrôle tectonique des minéralisations à fluorine de Santa Catarina, Brésil: filons en décrochement et en extension. *Chron. Rech. Min.*, **507**: 43-52.
- Bastos Neto A.C., Touray J.C., Dardenne M. 1996. Géochimie isotopique (δD) appliquée à l'étude des inclusions fluides de la fluorine du district de Santa Catarina (Brésil): une discussion sur l'origine des solutions minéralisées. *Anais Acad. Brasil. Ciênc.*, **68**:213-221.
- Bastos Neto A.C., Dardenne M.A., Touray J.C. 1997. Contribuição do estudo das alterações hidrotermais de encaixante a gênese das mineralizações do distrito fluorítico de Santa Catarina. *Geoch. Brasiliensis*, **11**:213-229.
- Collins P.F.L. 1979. Gas hydrates in CO₂ – bearing fluids and the use of freezing data estimation of salinity. *Economic Geology*, **6**:1435-1444.
- Dardenne M.A. & Savi C.N. 1984. Geologia e geoquímica dos filões de fluorita Segunda Linha Torrens e Cocal (SC). *Rev. Bras. Geoc.*, **14**:120-127.
- Dill H.G. 2001. The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review. *Earth Sci. Rev.*, **53**:35-93.
- Ferreira A.C. & Almeida T.I. 1989. Tectônica transcorrente aplicada à prospecção de fluorita e barita em Santa Catarina. *Rev. Bras. Geoc.*, **19**:207-223.
- Friedman G. M., Sanders J. E., Kopaska-Merkel D.C. 1992. *Principles of sedimentary deposits - stratigraphy and sedimentology*. Maxwell Macmillan International, New York, 717p.
- Horbach R. & Marimon R.G. 1980. Esboço da evolução tectônica e seu significado na gênese dos depósitos de fluorita no sudeste catarinense. In: SBG, Congr. Bras. Geol., 31, Camboriú, *Anais*, **3**:1540-1551.
- Hussak. 1906 in Palache C., Berman H., Frondel C. 1951. *Dana's system of mineralogy*. Vol. II, New York, Wiley, 1124 p.
- Jelinek A.R. 2002. *Evolução Geológica do Distrito Fluorítico de Santa Catarina*. Tese de doutoramento, IG/UFRGS, 205p.
- Jelinek A.R., Bastos Neto A.C., Poupeau G. 2000. Relações entre a evolução da margem continental e o hidrotermalismo no sudeste do estado de Santa Catarina: dados de termocronologia por traços de fissão em apatitas. 2003. *Rev. Bras. Geoc.*, **33**.
- Lhegu J., Jebrak M., Touray J.C. 1988. Fluorite and barite deposits in France. In: IAGOD Symposium, 7, Lulea, *Anais*, 297-307.
- Lottermoser B.G. 1990. Rare-earth element mineralisation within the Mt. Weld carbonatite latent, Western Australia. *Lithos*, **24**:151-167.
- Marchand L. 1976. *Contribution à l'étude de la distribution des lanthanides dans la fluorine. Etude expérimentale et application au gisement de Maine (71-Cordesse, France)*. Tese de doutoramento, Université d'Orléans.
- Meary A., Touray J.C., Galland D., Jebrak M. 1985. Interprétation de l'anomalie en europium des fluorines hydrothermales. Données de la RPE. Application aux gîtes de fluorine de Montroc (Tam). *Chem. Geol.*, **48**:115-124.
- Michel J., Cole K.H., Moore W.S. 1982. Uraniferous Gorcexite in the South Carolina coastal plain (U.S.A.). *Chem. Geol.*, **35**:227-245.
- Milton C., Axelrod J.M., Carron M.K., Steams F. 1958. Gorcexite from Dale County, Alabama. *American Mineralogist*, **43**:688-694.
- Möller P. 1983. Lanthanoids as a geochemical probe and problems in lanthanoid geochemistry. Distribution and behavior of lanthanoids in non-magmatic-phases. In: S.P.Smha (ed.) *Systematics and properties of the lanthanides*. Reidel, 561-616.
- Mônaco O. A., Tramontina H. C., Willing C. D., Valentini N., Zir Filho J. A., Conde C. N. 1974. *Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo. Folhas Porto Alegre (SH-22) e Lagoa Mirim (SI-22)*. DNPM, Brasília.
- Morgental A. 1984. *Caracterização dos depósitos de fluorita*. Projeto fluorita no sudeste de Santa Catarina. Porto Alegre, CPRM, *Relatório Preliminar*, Etapa 2., 130 p.
- Palache C., Berman H., Frondel C. 1951. *Dana's system of mineralogy*. Vol. II, New York, Wiley, 1124p.
- Palache C., Berman H., Frondel C. 1963. *Dana's system of mineralogy*.

Vol. II, New York, Wiley, 1124 p.

- Rasmussen B. 1996. Early-diagenetic REE-phosphate minerals (florencite, gorceixite, crandallite and xenotime) in marine sandstones: a major sink for oceanic phosphorus. *Am. J. Sci.*, **296**:601-632.
- Rocha F.F.N. 1997. *Geologia e geoquímica dos filões de fluorita da parte norte do Distrito Fluorítico de Santa Catarina*. Dissertação de Mestrado, IG/UFRGS, 188 p.
- Roedder E. 1984. Fluid inclusions. In: Ribbe P.H. (ed.) *Reviews in mineralogy*. Mineral. Soc. America, 12, 644 p.
- Sallet R.G. 1988. *Étude pétrologique et métallogénique d'un secteur du district à fluorine de Santa Catarina, Brésil. Les granitoides précambriens monzonitiques source probable de la fluorine filonienne post-jurassique*. Tese de doutoramento, Université de Paris VI, 233 p.
- Sallet R.G., Moritz R., Fontignie D. 1996. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ systematics at the post-jurassic Santa Catarina Fluorite District, Brazil. Genetic model and age implications. In: SBG, Congr. Bras. Geol., 39, Salvador, *Anais*, 7:328-331.
- Savi C.N. 1980. *Gênese e controle das mineralizações de fluorita da região de Criciúma (SC)*. Dissertação de Mestrado, IG/UnB, 112 p.
- Savi C.N. & Dardenne M.A. 1980. Zonação, paragênese e controles da mineralização de fluorita do filão Segunda Linha Torrens, Município de Morro da Fumaça, SC. In: SBG, Cong. Bras. Geol, 31, Camboriú, *Anais*, 3:1743-1757.
- Scheibe L.F. 1986. *Geologia e petrologia do distrito alcalino de Lages, SC*. Tese de Doutorado, IG/USP, 224 p.
- Taylor M., Smith R. W., Ahier B.A. 1984. Gorcexite in topaz greisen assemblages, Silvermine área, Missouri. *Am. Minerlog.*, **69**:984-986.
- Touray J.C. & Ziserman, A. 1980. Sur la genèse des gisements (F-Ba-Fe-Mn) de Chailac. - *Mém. BRMG Fr.*, **104**:377-380.
- Valette C.O. 1983. *Karts et filons à fluorine dans le faisceau synclinal du Morvan: le gisement d'Argentolle (Saône-et-Loire, France)*. Tese de doutoramento, Université d'Orléans, 299 p.

Manuscrito A-1379

Recebido em 27 de setembro de 2002

Revisão dos autores em 06 de outubro de 2003

Revisão aceita em 10 de outubro de 2003