



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UNB
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - IG**

**METODOLOGIA DE ANÁLISE DE INCLUSÕES
FLUIDAS POR LA-ICP-MS E ESTUDO DE
INCLUSÕES DE LÍQUIDOS SILICÁTICOS
APLICADOS AO DEPÓSITO DE SN E IN DO MACIÇO
GRANÍTICO MANGABEIRA – GOIÁS, GO.**

CRISTINA FERREIRA CORREIA SILVA

Dissertação de Mestrado N° 297

**Brasília – DF
2012**



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UNB
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - IG

**METODOLOGIA DE ANÁLISE DE INCLUSÕES
FLUIDAS POR LA-ICP-MS E ESTUDO DE
INCLUSÕES DE LÍQUIDOS SILICÁTICOS
APLICADOS AO DEPÓSITO DE SN E IN DO MACIÇO
GRANÍTICO MANGABEIRA – GOIÁS, GO.**

CRISTINA FERREIRA CORREIA SILVA

Dissertação de Mestrado N° 297

Orientadora:

Dra. Márcia Abrahão Moura

Coorientador:

Dr. Bernhard Manfred Bühn

Banca Examinadora:

Dra. Márcia Abrahão Moura

Dr. Nilson Francisquini Botelho

Dr. Francisco Javier Rios

Brasília – DF

2012

Dedico esse trabalho à minha família e amigos

AGRADECIMENTOS

A Deus, que sempre me deu saúde e sabedoria. Sem Sua graça nada seria possível.

A todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

À minha orientadora Márcia Abrahão Moura pela oportunidade, incentivo, confiança e pelo acompanhamento durante minha trajetória na graduação e na pós-graduação.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão da bolsa.

À minha família, em especial aos meus pais, Esdras e Sônia, que sempre me incentivaram a estudar e a batalhar pelos meus objetivos, envidando todos os esforços para me proporcionar sempre o melhor.

Ao meu esposo Davi por todo o apoio e também pelas correções ortográficas.

Ao Dr. Robert Bodnar por me receber em seu laboratório e auxiliar na interpretação dos dados.

Ao Luca Fedele por me acompanhar durante as análises de LA-ICP-MS e me auxiliar na interpretação dos dados.

À Dra. Frezzotti, pela breve, porém importante, contribuição na interpretação das inclusões silicáticas.

À Francisca e à Adalgisa pela confecção das lâminas. Ao Onésio pela paciência em me auxiliar na microsonda eletrônica.

À Dra. Sara Lenharo pelas contribuições no MEV e ao Dr. Márcio Talhavini pela ajuda no Raman.

Aos diversos amigos que me apoiaram na finalização desse trabalho, em especial à Tássia, pelas contribuições ao texto.

À Universidade de Brasília pelo apoio logístico.

RESUMO

Esta dissertação trata de metodologia de LA-ICP-MS em inclusões fluidas e estudo de *melt inclusions* do maciço granítico Mangabeira, pertencente à Província Estanífera de Goiás (PEG), localizado na região nordeste do estado de Goiás.

O modelo do LA-ICP-MS utilizado foi o *Agilent 7500ce quadrupole ICP-MS* e um *excimer laser (ArF)* de 193 nm *Lambda Physik Geolas* com gás hélio. NIST SRM 610 e sódio foram os padrões externo e interno selecionados, respectivamente. A aplicação do LA-ICP-MS para análises de inclusões fluidas auxiliou a complementar a caracterização química dos fluidos mineralizadores desse depósito.

Os resultados mostram precisão das análises superiores aos obtidos na literatura e eficiência do instrumento na remoção de interferências poliatômicas, até mesmo para Fe, K e Ca.

Inclusões fluidas primárias e secundárias, bifásicas e trifásicas foram analisadas em grãos de quartzo e topázio de três tipos de rochas do depósito Mangabeira: (1) Li-siderofilita granito (g2d), (2) topázio-albita granito (TAG) e (3) topazito.

Ferro e potássio foram encontrados nos grãos de quartzo em concentrações de até 150 e 190 ppm, respectivamente. Contudo, entre os outros elementos presentes no hospedeiro, apenas ferro apresentou interferência nas análises de inclusões fluidas.

Análises de sódio mostraram concentrações superiores nos fluidos analisados (3,5 a 5,0%; 0,5 a 6,5%; 0,2 a 2,0% para granito g2d, TAG e topazito, respectivamente) em relação às análises de rocha (2 a 4% para granito g2d e TAG, e 0,5% para topazito). Esses resultados evidenciam que os fluidos hidrotermais relacionados ao magmatismo granítico mesoproterozoico do maciço Mangabeira foram preservados, mesmo após o evento Brasileiro que ocorreu na Faixa Brasília.

Estanho ocorre em inclusões fluidas primárias do TAG com concentração de até 3.330 ppm, enquanto que índio de até 7.850 ppm no topazito. Estanho e índio estão ausentes no granito g2d. Os resultados mostraram que o granito g2d teve pouca ou nenhuma contribuição na concentração do estanho, sendo que os fluidos hidrotermais do topázio-albita granito sobre aquela rocha foram os responsáveis pela formação do depósito. Quanto ao índio, o metassomatismo atuante no TAG remobilizou diversos elementos e concentrou-os no topazito. Essa concentração tornou o índio um elemento subeconômico dentro do depósito.

O depósito estanífero Mangabeira foi gerado a partir da mistura de dois fluidos distintos: um de alta temperatura e salinidade (325 a 401°C e 40 a 48,5% de NaCl_{equiv.}, respectivamente), de origem magmática, e outro de baixa temperatura e salinidade (129 a 211°C e 0 a 19,5% NaCl_{equiv.}), interpretado como de origem meteórica.

O arsênio apresentou concentração elevada dentro do maciço, acima de 3,5% no topazito. Os resultados elevados nessa rocha são refletidos pelos diversos arseniatos encontrados na rocha metassomática estudada. O particionamento do arsênio para a fase vapor sugere aquele como bom indicador da mineralização no maciço Mangabeira.

Embora o topazito ocorra associado ao topázio-albita granito, a concentração de alguns elementos nos resultados de inclusões fluidas, tais como bário, estrôncio, arsênio, tântalo e tungstênio na mesma faixa entre as inclusões secundárias do Li-siderofilita granito e as primárias do topazito sugerem que os fluidos que alteraram o granito g2d também contribuíram para a formação dessa rocha.

Quanto às inclusões silicáticas, três grupos foram identificados em três litologias do maciço Mangabeira: biotita granito (g1c), granito g2d e topázio-albita granito. Na primeira e na última, as inclusões são classificadas como primárias e azonais. O elevado tamanho de todas as inclusões provavelmente ocorreu devido à elevada concentração de água no magma. O tamanho elevado pôde ter facilitado a cristalização dessas inclusões.

Análises de microsonda eletrônica apresentaram resultados que não necessariamente refletem a concentração presente nos fluidos magmáticos aprisionados nas inclusões silicáticas. Assim, apenas resultados com teores de SiO₂ próximo de 70% podem se aproximar dos valores esperados para o líquido magmático aprisionado.

Estudos de aquecimento das inclusões obtiveram temperaturas de 865 a 925°C para a homogeneização das *melt inclusions* do granito g1c. De acordo com o tipo de magmatismo e o comportamento das *melt inclusions*, essas são consideradas muito elevadas para representar a cristalização do granito Mangabeira.

ABSTRACT

This dissertation deals with the methodology of LA-ICP-MS analyses of fluid and melt inclusions of the Mangabeira granitic massif, which forms part of the Goiás Tin Province (PEG) in the The northern Goiás state.

The equipment is composed of an Agilent 7500ce quadrupole ICP-MS and an excimer laser (ArF) 193 nm Lambda Physik Geolas operated with helium. The NIST SRM 610 and the element sodium were selected external and internal standards, respectively. The LA-ICP-MS analyses of fluid inclusions helped to decipher the chemical characterization of mineralizing fluids that deposit.

The results show a precision better than those obtained in the literature, and a good efficiency of the instrument to remove polyatomic interferences even for Fe, K and Ca.

Primary and secondary fluid inclusions composed of two- and three-phases were analyzed in quartz and topaz coming from three rock types of the Mangabeira deposit which are: (1) Li-siderophyllite granite (g2d), (2) topaz-albite granite (TAG) and (3) topazite.

Iron and potassium concentrations in the host quartz arrived at up to 150 and 190 ppm, respectively. Between the other elements present in the host, only iron showed interference in the analysis of fluid inclusions.

Sodium showed higher concentrations in the fluids analyzed (3.5 to 5.0%, 0.5 to 6.5%, 0.2 to 2.0% for g2d granite, TAG and topazite, respectively) than in the whole rocks (2-4% for g2d granite and TAG, and 0.5% to topazite). These results suggest that the hydrothermal fluids related to Mesoproterozoic magmatism of the Mangabeira massif are preserved in spite of the Neoproterozoic Brasiliano event that took place in Brasília Belt.

Primary fluid inclusions in the TAG contain up to 3,330 ppm of Sn, while the topazite may contain up to 7,850 ppm of In. Both Sn and In are absent in the g2d granite. The results suggest that g2d granite fluids did not contribute to the concentration of tin, but that the hydrothermal fluids derived from the topaz-albite granite were responsible for the formation of the deposit. As for the indium, TAG metasomatism remobilized several elements and concentrated them in topazite. This concentration turn indium into a sub-economic element in the deposit.

The Mangabeira tin deposit was generated from a mixture of two distinct fluids, a high temperature and highly saline fluid (325-401°C and 40 to 48.5% NaCl_{equiv.}, respectively) of

igneous origin, and another low temperature and median saline fluid (129-211°C and 0% to 19.5% NaCl_{equiv.}) interpreted as meteoric fluid.

There is high concentration of arsenic in some massive rocks like the topazite (above 3.5%). This is reflected by several arsenates found in the metasomatic rocks studied. The fact that As partitions preferentially into the vapor phase suggests that arsenic may be a good indicator mineral for the mineralization in the Mangabeira massif.

Although topazite occurs spatially associated with topaz-albite granite, the concentrations of Ba, Sr, As, Ta and W fluid inclusions reach the same levels in secondary inclusions of the Li-siderophyllite granite and primary inclusions of the topazite, suggesting that fluids that altered g2d granite also contributed to the formation of the topazite.

Three groups of silicate inclusions were identified in three lithologies of the Mangabeira massif which are (1) biotite granite (g1c), (2) g2d granite and (3) topaz-albite granite. In the first and last one, the inclusions are classified as primary and azonal. The large size of all inclusions was probably due to the high water concentration in the melt. The large size might have facilitated the crystallization of these inclusions.

The results of microprobe analysis do not necessarily reflect the concentration present in the magmatic fluid inclusions trapped in silicates. Thus, only results with levels of around 70% SiO₂ can approach the values expected for magmatic fluid trapped.

Heating studies suggest temperatures from 865 to 925°C for homogenization of the melt inclusions of the g1c granite. According to the type of magmatism and behaviour of melt inclusions, they are too high to represent the crystallization temperature of the Mangabeira granite.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1. APRESENTAÇÃO	1
1.2. OBJETIVOS.....	2
1.3. MÉTODOS UTILIZADOS.....	3
1.4. CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL.....	4
1.4.1. Geologia do maciço granítico Mangabeira	5
1.4.2. Geoquímica de rocha e mineralização de Sn e In	7
1.5. ESTADO DA ARTE SOBRE INCLUSÕES SILICÁTICAS.....	10
1.5.1. Petrografia de inclusões silicáticas em rochas plutônicas.....	10
1.5.2. Seleção das inclusões	11
1.5.3. Composição química	12
1.5.4. Microtermometria de alta temperatura.....	14
CAPÍTULO 2 - METODOLOGIA	17
2.1. INTRODUÇÃO	17
2.2. LA-ICP-MS (<i>LASER ABLATION – INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY</i> – ESPECTRÔMETRO DE MASSA COM ABLAÇÃO A LASER COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO)	18
2.2.1. Configurações e princípios básicos do ICP-MS.....	19
2.2.1.1. Introdução da amostra líquida	19
2.2.1.2. A câmara de vaporização (<i>Spray Chamber</i>)	21
2.2.1.3. A tocha e a formação de íons no ICP-MS.....	22
2.2.1.4. Plasma	22
2.2.1.5. Interface plasma-espectrômetro	23
2.2.1.6. Direcionamento dos íons.....	24
2.2.1.7. Sistema a vácuo.....	24
2.2.1.8. Célula de colisão/reação.....	24
2.2.1.9. Espectrômetro de massa.....	25
2.2.1.10. Detector de íons.....	26
2.2.1.11. Análise das massas dos isótopos	27
2.2.1.12. Tamanho das partículas do aerossol.....	28
2.2.1.13. Fracionamento de isótopos.....	28
2.2.2. Configurações e princípios básicos do laser	29
2.2.2.1. O ambiente a gás da câmara de ablação	29
2.2.2.2. Energia do laser.....	29
2.2.2.3. Tipos de laser para ablação	30
2.2.2.4. Duração do pulso do laser	31
2.2.2.5. Comprimento de onda do laser.....	31
2.2.2.6. Forma da cratera de ablação.....	32
2.2.3. Funcionamento	32
2.2.4. Sinal do LA-ICP-MS.....	34
2.2.5. Análise do volume total.....	36
2.2.6. Relevância estatística	38
2.2.7. Incertezas das instrumentações	38
2.2.8. Características de técnicas de análise com micro-feixe	39
2.2.9. Padrões	40
2.3 METODOLOGIA DE ANÁLISE DE INCLUSÕES FLUIDAS DE ROCHAS DO MACIÇO MANGABEIRA.....	43

2.3.1. Agilent 7500ce	43
2.3.2. Preparação da amostra.....	45
2.3.3. Parâmetros de análise	48
2.3.4. Método de análise e interpretação dos gráficos	49
2.3.4.1. Padrão externo.....	49
2.3.4.2. Padrão interno	51
2.3.4.3. Análise do <i>background</i> e o feixe de laser	53
2.3.4.4. Gráficos	54
2.3.4.5. Seleção das regiões de interesse dos gráficos	55
2.3.4.6. Inclusões fluidas	55
2.3.5. Limite de detecção.....	56
2.3.6. Precisão.....	59
2.3.7 Hospedeiros das inclusões.....	59
2.4. <i>SOFTWARE</i> AMS	60
2.4.1. Introdução.....	60
2.4.2. Aba Opções	61
2.4.2.1. Execução do Padrão	62
2.4.2.2. Métodos.....	62
2.4.2.3. Fator de correção do hospedeiro e concentração do hospedeiro.....	63
2.4.2.4. Configuração do instrumento	63
2.4.2.5. Opções de saída.....	63
2.4.3. Aba Espectro	63
2.4.3.1. Dados do ICP-MS	63
2.4.3.2. Regiões	65
2.4.3.3. Espectro.....	66
2.4.4. Barra Ferramentas	67
2.5. MICROTERMOMETRIA DE BAIXA TEMPERATURA PLATINA LINKAM.....	71
2.5.1. Aquecimento	72
2.5.2. Resfriamento	73
2.5.3. Sistema H ₂ O-NaCl	73
2.5.4. Sistemas CO ₂ -(CH ₄ -N ₂) não aquosos.....	74
2.5.5. Sistema H ₂ O-NaCl-CO ₂	74
2.6. MICROTERMOMETRIA DE ALTA TEMPERATURA-PLATINA VERNADSKY	75
2.7. MICROSSONDA ELETRÔNICA.....	76
CAPÍTULO 3 – PETROGRAFIA, MICROTERMOMETRIA E ANÁLISE POR	
MICROSSONDA ELETRÔNICA DE MELT INCLUSIONS.....	78
3.1. INTRODUÇÃO	78
3.2. PETROGRAFIA	79
3.2.1. Biotita granito (g1c)	79
3.2.2. Li-siderofilita granito (g2d).....	80
3.2.3. Topázio-albita granito (TAG)	81
3.3. PLATINA VERNADSKY	82
3.4. ANÁLISES POR MICROSSONDA ELETRÔNICA.....	85
3.5. DISCUSSÃO.....	87
3.5.1. Morfologia das inclusões do maciço Mangabeira.....	88
3.5.2. Aquecimento das <i>melt inclusions</i> e análises de microsonda eletrônica.....	91
CAPÍTULO 4 - PETROGRAFIA, MICROTERMOMETRIA E ANÁLISE POR LA-	
ICP-MS DE INCLUSÕES FLUIDAS.....	94
4.1. INTRODUÇÃO	94
4.2. DESCRIÇÃO PETROGRÁFICA	94

4.3. RESULTADOS DO ESTUDO MICROTERMOMÉTRICO	96
4.3.1. Interpretação dos dados	100
4.4. ANÁLISES EM LA-ICP-MS.....	101
4.4.1. Descrição dos dados	102
4.4.2. Hospedeiros	103
4.4.3. Elementos maiores	105
4.4.3.1. Sódio	105
4.4.3.2. Potássio.....	106
4.4.3.3. Cálcio	106
4.4.3.4. Ferro	108
4.4.3.5. Sódio <i>versus</i> Potássio, Cálcio ou Ferro	108
4.4.4. Elementos menores	111
4.4.4.1. Zinco.....	111
4.4.4.2. Arsênio	111
4.4.4.3. Estrôncio.....	112
4.4.4.4. Bário	112
4.4.4.5. Nióbio.....	114
4.4.4.6. Tântalo.....	115
4.4.4.7. Tungstênio	117
4.4.4.8. Estanho	117
4.4.4.9. Índio	120
4.4.4.10. Elementos terras raras – La, Ce, Eu, Yb	121
4.5. DISCUSSÕES	123
4.5.1. Interferências nas análises	123
4.5.2. Interpretação dos gráficos	124
4.5.3. Estanho e índio	125
4.5.4. Estanho e tungstênio.....	127
4.5.5. Estanho e arsênio.....	128
4.5.6. Salinidade e concentração de estanho	129
4.5.7. Índio e zinco	130
4.5.8. Particionamento dos elementos – fase vapor e fase saturada.....	131
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	134
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	139
ANEXOS	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Geologia da região nordeste de Goiás, mostrando a localização do maciço Mangabeira (Botelho & Moura, 1998).....	5
Figura 1.2. Geologia do maciço Mangabeira (modificado de Moura, 1993).....	7
Figura 2.1. Esquema geral do LA-ICP-MS (Messerly, 2008).....	20
Figura 2.2. Esquema da câmara de vaporização (Agilent Technology, 2005).....	21
Figura 2.3. Esquema da tocha de plasma (Agilent Technology, 2005).....	23
Figura 2.4. Representação do processo de introdução da amostra no ICP-MS para análise de massa (Agilent Technology, 2005).....	23
Figura 2.5. Primeiro potencial de ionização de alguns elementos (Fonte: <i>University of Florida, USA</i>).....	25
Figura 2.6. Interface plasma-espectrômetro. O plasma e os íons são sorvidos através dos cones devido ao vácuo no espectrômetro (Agilent Technology, 2005).....	26
Figura 2.7. Esquema de uma célula de reação/colisão. Nos aparelhos do modelo Agilent a versão dessa célula é o sistema de reação octopolo (Agilent Technology, 2005).....	27
Figura 2.8. Câmara de ablação do LA-ICP-MS utilizada nesse trabalho.....	29
Figura 2.9. Esquema do sistema a laser do Nd:YAG (Agilent Technology, 2005).....	30
Figura 2.10. Imagem lateral de uma cratera de ablação de perfil cilíndrico (Fonte: <i>FRIEDRICH-ALEXANDER UNIVERSITÄT</i>).....	32
Figura 2.11. Esquema da configuração de um LA-ICP-MS, consistindo de uma fonte de laser, feixes com modulação óptica, microscópio equipado com câmera e TV (mostrando um <i>pit</i> de ablação), e um quadrupolo ICP-MS comercial sem célula de reação ou colisão dinâmica. A amostra localizada na câmara de ablação é atingida por um feixe a laser esquematicamente mostrado em cinza (Pettke, 2006).....	34
Figura 2.12. Típico sinal do LA-ICP-MS de uma inclusão fluida em quartzo analisada em seu volume total. O pico e o fim do sinal de sódio (Na) marca o intervalo da inclusão. Este gráfico representa uma das inclusões fluidas analisadas neste trabalho.....	35
Figura 2.13. Representação esquemática da análise do LA-ICP-MS de uma inclusão inteira, com o resultado do sinal para uma inclusão em plagioclásio mostrado a direita. O consumo de massa aproximado para análises em microsonda eletrônica (<i>Electron Probe Micro-Analyzer - EPMA</i>) e espectrômetro de massa de íon secundário (<i>Secondary Ion Mass Spectrometry - SIMS</i>) é mostrado em preto para comparação (Pettke, 2006).....	37
Figura 2.14. <i>Agilent 7500ce quadrupole ICP-MS</i> do Laboratório de Geologia da Virginia Polytechnic Institute.....	44
Figura 2.15. Fotografia (superior) e de desenho esquemático (inferior) da ferramenta de polimento utilizada para análises de <i>melt inclusions</i> . No centro do cilindro metálico é inserido um cilindro de epóxi com o grão colado em sua superfície (Thomas & Bodnar, 2002).....	48
Figura 2.16. Análise de um padrão NIST 610 por LA-ICP-MS. A região em azul mostra a homogeneidade do padrão enquanto o laser permanece ligado.....	50
Figura 2.17. Espectro de uma análise de inclusão fluida deste trabalho por LA-ICP-MS. De zero a aproximadamente sessenta e cinco segundos o laser permaneceu desligado, com resposta apenas do background. A região azulada é a região selecionada pelo usuário para o cálculo do sinal do <i>background</i> no AMS. A linha azul é o sinal de silício. Observa-se que, após alguns segundos de o laser ser acionado, há um sinal de aumento	

de diversos elementos, que poderá passar para um usuário despercebido como uma inclusão. Entretanto, é uma microexplosão no mineral hospedeiro.....	54
Figura 2.18. Espectro de uma análise de inclusão fluida deste trabalho por LA-ICP-MS. Sinal da inclusão fluida em vermelho. O intervalo da inclusão tem seu início marcado pelo aumento do pico (reto) do sódio e finaliza-se quando esse sinal retorna ao nível de base.....	56
Figura 2.19. Espectro de uma análise de inclusão fluida deste trabalho por LA-ICP-MS. O sinal verde (estanho) extrapola o intervalo da inclusão, devido a presente desse elemento no mineral hospedeiro.....	57
Figura 2.20. Média do limite de detecção para os isótopos analisados.....	58
Figura 2.21. Aba ‘Opções’ do programa AMS.....	61
Figura 2.22. Entrada dos dados no AMS a partir de arquivo .txt, com a opção de se selecionar os elementos de interesse.....	64
Figura 2.23. Aba ‘Espectro’ do programa AMS. Espectro do padrão NIST SRM 610 com intervalo sugerido pelo programa.....	65
Figura 2.24. Tabela da intensidade <i>versus</i> tempo para cada elemento. O elemento selecionado neste exemplo foi o sódio (²³ Na).....	66
Figura 2.25. Modo de dar o zoom na figura, englobando todos os valores de intensidade. Para se desfazer o zoom, basta clicar com o botão direito do mouse em cima da figura e selecionar “Auto Intervalo”→ “Ambos os Eixos”.....	67
Figura 2.26. Janela da opção “Analisar” do AMS, apresentando a concentração dos elementos. Cada coluna está detalhadamente descrita no texto.....	68
Figura 2.27. Janela do AMS com a concentração dos elementos em cada padrão. Os padrões disponíveis neste programa são: NIST SRM 610; NIST SRM 610 (Pearce <i>et al.</i> , 1997); NIST SRM 612 (Pearce <i>et al.</i> , 1997); NIST SRM 610 (Norman <i>et al.</i> , 1996); NIST SRM 612 (Norman <i>et al.</i> , 1996); NIST SRM 614; NIST SRM 616; G-Probe-2; USGS GSE-1G.....	69
Figura 2.28. Janela apresentando a conversão de massa dos elementos. Quando um elemento não tem sua conversão neste arquivo é necessário se calcular em uma planilha Excel e colar neste arquivo o resultado, a fim de o programa ser capaz de fazer o cálculo. Quando um determinado elemento não está inserido no programa, ao solicitar o cálculo, aparecerá uma janela com o seguinte dizer: ‘Impossibilitado de encontrar o fator de conversão para o elemento “x”.....	70
Figura 2.29. Planilha Excel para calcular a conversão de massa de um elemento para óxido, cloreto, fluoreto, carbonato ou sulfeto. As colunas do arquivo são: (A) elemento; (B) composto (óxido, cloreto, fluoreto, carbonato ou sulfeto); (C) número de cátions na molécula; (D) número de ânions na molécula; (E) fórmula química do composto; (F) massa do cátion; (G) massa do ânion; (H) wt% (sempre igual a 1); (I) $= (C2 * F2) / (C2 * F2 + D2 * G2) * 1000000 * H2 / 100$; (J) $= 1 / I2$; (K) Fator de conversão ($= "<conversion_factor\ from="" & A2 & "" to="" & E2 & "" value="" & J2 & "" />$).....	71
Figura 3.1. Inclusões silicáticas do biotita granito (g1c). “A”, “B”, “C”, “D” e “E” estão hospedadas em quartzo azul, enquanto “F”, “G” e “H”, em albita. A seta vermelha indica o local da bolha, enquanto os valores são referentes às análises de microsonda eletrônica. A escala é a mesma para todas as fotos.....	80
Figura 3.2. Restos de inclusões silicáticas do Li-siderofilita granito (g2d). “A”, “C”, “D” e “E” são inclusões desse trabalho. “B” é referente à figura 6d de Frezzotti (2001), de uma melt inclusion em um granito de Sardinia, Itália. À semelhança de “B”, inclusões fluidas ocorrem ao redor da cavidade da inclusão “A” e “C”, sendo apontadas pelas setas amarelas. As inclusões são geralmente escuras e completamente alteradas. Os valores são referentes às análises de microsonda eletrônica. A escala é a mesma para todas as fotos, exceto “B”.....	81

Figura 3.3. Inclusões silicáticas do topázio-albita granito (TAG). “A” e “B”: topázio acicular em forma radial. “C”, “D” e “E”: inclusões com uma bolha envolta por um halo incolor. “F” e “G”: inclusões com duas bolhas, sendo que ambas parecem ser acomodadas dentro da inclusão. A foto “G” é uma montagem a fim de serem mostradas ambas as bolhas, que estavam em focos distintos. “H” e “I”: inclusões apresentando distorções. “J”: bolha no centro da inclusão. “K”: cristalização do topázio nas pontas e o vidro silicático no centro. “L”: precipitação de um mineral escuro na região do vidro. A seta vermelha indica o local da bolha, enquanto que o valor é referente à análise de microsonda eletrônica. A escala da Figura “G” é a mesma para demais fotos sem escala.....83

Figura 3.4. Halo ao redor de inclusões silicáticas do granito Mangabeira (g1c) aquecidas na platina Vernadsky85

Figura 3.5. Exemplos de inclusões silicáticas de diversos locais e que guardam semelhanças com inclusões silicáticas desse trabalho. “A”: Günther *et al.*, (2001). “B”: Rickers *et al.*, (2001). “C”: Michaud *et al.*, (2000). “D” e “E”: Wallianos *et al.*, (1999) e Bali *et al.*, (2008), respectivamente. Essas inclusões são semelhantes às encontradas no TAG.....92

Figura 4.1. Inclusões fluidas analisadas neste trabalho. A: inclusão fluida bifásica primária, hospedada em quartzo; B: inclusões fluidas bifásicas secundárias, hospedadas em quartzo; C e D: inclusão fluida trifásicas primárias hospedadas em quartzo.....96

Figura 4.2. Temperatura do eutético das inclusões fluidas do maciço Mangabeira.....97

Figura 4.3. Temperatura de fusão do gelo das inclusões fluidas do maciço Mangabeira.....98

Figura 4.4. Salinidade das inclusões fluidas do maciço Mangabeira.....99

Figura 4.5. Temperatura de homogeneização das inclusões fluidas do maciço Mangabeira.....100

Figura 4.6. Relação entre salinidade e temperatura de homogeneização dos grupos das inclusões fluidas do maciço Mangabeira analisadas no LA-ICP-MS.....101

Figura 4.7. Resultados das análises de dezessete elementos das inclusões fluidas bifásicas primárias e secundárias do Li-siderofilita granito (g2d).....103

Figura 4.8. Resultados das análises de dezessete elementos das inclusões fluidas bifásicas primárias e secundárias do topázio-albita granito (TAG).....104

Figura 4.9. Resultados das análises de dezessete elementos das inclusões fluidas trifásicas primárias do topázio-albita granito (TAG).....104

Figura 4.10. Resultados das análises de dezessete elementos das inclusões fluidas bifásicas primárias do topázio.....105

Figura 4.11. Relação entre Na e K para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Inclusões com círculos negros tracejados são resultados com interferências. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo *et al.*, (2002).....108

Figura 4.12. Relação entre Na e Ca para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo *et al.*, (2002)....110

Figura 4.13. Relação entre Na e Fe para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Inclusões com círculos negros tracejados são resultados com interferências. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo *et al.*, (2002).....110

Figura 4.14. Relação entre Na e Zn para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo *et al.*, (2002)....113

Figura 4.15. Relação entre Na e As para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Inclusões com círculos negros tracejados são resultados com interferências. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo <i>et al.</i> , (2002).....	113
Figura 4.16. Relação entre Na e Sr para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo <i>et al.</i> , (2002).....	114
Figura 4.17. Relação entre Na e Ba para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo <i>et al.</i> , (2002)....	115
Figura 4.18. Relação entre Ba e Sr para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo <i>et al.</i> , (2002).....	116
Figura 4.19. Relação entre Na e Nb para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo <i>et al.</i> , (2002)....	116
Figura 4.20. Relação entre Na e Ta para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo <i>et al.</i> , (2002)....	118
Figura 4.21. Relação entre Nb e Ta para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo <i>et al.</i> , (2002)....	118
Figura 4.22. Relação entre Na e W para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo <i>et al.</i> , (2002).....	119
Figura 4.23. Relação entre As e W para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Inclusões com círculos negros tracejados são resultados com interferências. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo <i>et al.</i> , (2002).....	119
Figura 4.24. Relação entre Na e Sn para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo <i>et al.</i> , (2002)....	122
Figura 4.25. Relação entre Na e In para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo <i>et al.</i> , (2002).....	122
Figura 4.26. Espectro da análise ML43a-17. O gráfico mostra interferência de ferro, evidenciado pelo aumento da intensidade do sinal do elemento fora do intervalo da inclusão.....	124
Figura 4.27. Relação entre As e Sn para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo <i>et al.</i> , (2002).....	129
Figura 4.28. Particionamento dos elementos em inclusões fluidas do topázio-albita granito (TAG). Os valores foram normalizados a sódio.....	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Desenvolvimento das técnicas e aplicações para análise de volume total de inclusões por LA-ICP-MS (Pettke, 2006).....	41
Tabela 2.2. Dados da composição ($\mu\text{g.g}^{-1}$) do NIST SRM 610. na = número total de análises incluída na média geral, média geométrica e mediana. Máx e mín= valores máximo e mínimo dos resultados analíticos. Média geométrica = média aritmética de todas as análises. Média preferencial = média aritmética daquelas análises cujo desvio padrão da média geral está entre ± 1 . DPMP = desvio padrão da média preferencial; n = número de análises incluídas na média preferencial; NIST = valor certificado do NIST (aberto) e valores de informação (em chaves). Modificada de Pearce <i>et al.</i> , (1997).....	46
Tabela 2.3. Parâmetros de aquisição dos dados e do instrumento (LA-ICP-MS) utilizados no presente trabalho.49	
Tabela 2.4. Precisão dos resultados das análises em LA-ICP-MS em inclusões fluidas deste trabalho.....	60
Tabela 3.1. Resultados analíticos de inclusões silicáticas de rochas do maciço Mangabeira por microsonda eletrônica. Rocha: g1c = biotita granito (granito Mangabeira); g2d = Li-siderofilita granito róseo; TAG = topázio-albita granito. Amostra: nome da amostra. Número: número da análise da inclusão. n. a. = não analisado. Hospedeiro das análises: 1 a 9 (quartzo azul), 10 a 17 (albita), 18 a 20 (quartzo). Os resultados são dados em porcentagem (%). Resultados com (*) mostram composição química semelhante à muscovita.....	86
Tabela 4.1. Quadro resumo das características das inclusões fluidas analisadas por LA-ICP-MS. Abreviações: T_e (temperatura do eutético), $T_{\text{fusão}}$ (temperatura de fusão do gelo), T_h (temperatura de homogeneização, T_s (temperatura de dissolução da halita).....	99
Tabela 4.2. Concentração dos principais elementos analisados por LA-ICP-MS em inclusões fluidas selecionadas. Potássio e ferro incluem os resultados com interferência. G2d: Li-siderofilita granito; TAG: topázio-albita granito. Os números entre parênteses correspondem aos isótopos analisados. Os resultados estão em ppm.....	107
Tabela 4.3. Duas análises de inclusões com intervalos separados e integrados. Os resultados em ambos os intervalos são semelhantes, mostrando que a escolha pelo intervalo (se separado ou integrado) não altera significativamente a concentração dos isótopos analisados. Os números entre parênteses correspondem aos isótopos analisados. Os resultados estão em ppm.....	125

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. APRESENTAÇÃO

A presente dissertação trata do estudo de inclusões fluidas e de *melt inclusions* em grãos de quartzo, feldspato e topázio de granitos e rochas hidrotermais do depósito de estanho e índio hospedado no maciço Mangabeira. A ênfase do trabalho está no desenvolvimento e aplicação de metodologia de análise química de inclusões fluidas por LA-ICP-MS (*Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*) e no estudo de *melt inclusions* na Universidade de Brasília - UnB.

O maciço Mangabeira localiza-se na porção NE do estado de Goiás. Faz parte da subprovíncia Rio Paranã, porção leste da região norte da Província Estanífera do Goiás (PEG), e pertence ao grupo de granitos intraplaca da região centro-oeste brasileira, com rochas entre o Paleo- e o Mesoproterozoico (Marini & Botelho, 1986). As rochas constituintes do maciço Mangabeira são: biotita granito (g1c – granito Mangabeira), Li-siderofilita granito róseo (g2d) e topázio-albita granito contendo zinnwaldita (g2), além de vários tipos de greisens e de uma rocha rica em quartzo e topázio (Botelho, 1992; Moura, 1993; Lenharo *et al.*, 2002), denominada, neste trabalho, topazito.

Inclusões fluidas são a principal fonte de informação sobre a composição química dos fluidos associados com transporte de material em grande escala no interior da Terra (Günther *et al.*, 1998). Há literatura vasta sobre o assunto, sendo estas inclusões fonte de estudo desde meados do século XIX.

O LA-ICP-MS tornou-se uma técnica eficiente e poderosa na análise de multielementos em inclusões. Uma de suas principais características é a análise de ampla variação de concentrações, desde elementos maiores (dezenas de wt%) a elementos traços (ng/g) em minerais ou inclusões microscópicas. Para análises de inclusões requer-se um padrão interno, isto é, um elemento com concentração absoluta conhecida (Heinrich *et al.*, 2003).

A partir da década de 1970, com ênfase a partir dos anos 90, o conhecimento sobre a composição e evolução dos sistemas magmáticos tem sido ampliado por meio do estudo de inclusões de alta temperatura, aprisionadas durante o crescimento magmático do

mineral. Essas inclusões são conhecidas como *melt inclusions* e fornecem possibilidade singular na reconstrução da composição química de um magma em um estágio específico de sua evolução (Frezzotti, 2001). As denominadas *melt inclusions* têm sido cada vez mais estudadas com o objetivo de entender o papel dos processos magmáticos nos depósitos minerais (Bodnar & Student, 2006).

Melt inclusions são pequenas gotas de fusão aprisionadas em cristais formados nos magmas que podem conter a combinação de cristais, vidros e vapor.. O estudo dessas inclusões tem-se tornado uma excelente técnica para investigação da evolução do magma (Bodnar & Student, 2006). Comuns em rochas vulcânicas, essas inclusões são raras e menores em rochas plutônicas, devido ao resfriamento mais lento do magma que permite a cristalização quase completa da rocha.

Internacionalmente, o termo *melt inclusions* refere-se a inclusões de diversas composições químicas, como silicáticas, carbonáticas ou sulfetadas, e é traduzido como “inclusões fundidas” (Pucheta *et al.*, 2011), “inclusões de fundidos” ou “inclusões de líquidos fundidos”. Entretanto, neste trabalho, serão usados os termos “inclusão silicática” ou “inclusão vítrea” como sinônimos do termo *melt inclusions*.

Seguindo a tendência mundial nessa área de pesquisa, este trabalho concentrou-se no estudo de inclusões silicáticas e na aplicação do LA-ICP-MS em inclusões fluidas. O maciço Mangabeira – GO foi selecionado para a aplicação da metodologia empregada por sua peculiaridade e elevada quantidade de dados prévios, além da necessidade de complementar os dados existentes e avançar no entendimento sobre o comportamento do estanho e índio em sistemas graníticos ricos em flúor.

1.2. OBJETIVOS

O maciço Mangabeira foi alvo de diversos estudos de detalhe de pesquisadores e estudantes da UnB nos últimos 20 anos. Entre as principais linhas de estudo incluem-se: caracterização geológica, caracterização petrológica, inclusões fluidas, isótopos estáveis e mineralogia (Botelho & Roger, 1990; Marini *et al.*, 1992; Moura, 1993; Botelho *et al.*, 1994; Moura & Botelho, 1994a, 1994b; Botelho & Teixeira, 1995; Botelho & Moura 1998; Moura & Botelho, 2000; Lenharo *et al.*, 2002; Liverton & Botelho, 2001; Pimentel & Botelho, 2001; Pontes *et al.*, 2001; Moura *et al.*, 2004; Moura *et al.*, 2007).

Os objetivos deste trabalho foram:

- a) Introduzir metodologia de análise de inclusões fluidas por LA-ICP-MS no Instituto de Geociências da UnB;
- b) Introduzir no Instituto de Geociências da UnB metodologia de estudo de *melt inclusions*, incluindo petrografia, microtermometria e análise química por microsonda eletrônica;
- c) Complementar a caracterização físico-química de fluidos mineralizadores de sistemas graníticos portadores de mineralização de estanho e índio, a fim de identificar os processos mineralizantes, utilizando-se como área-piloto o depósito de Sn-In Mangabeira (GO);
- d) Contribuir para o entendimento dos processos relacionados com o transporte e deposição de metais e ligantes em depósitos minerais de associação granítica do tipo hospedado no maciço Mangabeira.

1.3. MÉTODOS UTILIZADOS

Neste trabalho, os seguintes métodos de estudo foram empregados:

- 1) Compilação dos dados existentes da área;
- 2) Compilação dos dados sobre *melt inclusions* e uso de LA-ICP-MS para inclusões fluidas e vítreas;
- 3) Visitação à área, com intuito de reconhecimento do depósito, da geologia da região e do maciço, e disposição das rochas. As amostras foram previamente coletadas pela professora orientadora;
- 4) Petrografia das rochas do maciço, que englobou:
 - i) estudo de inclusões fluidas e vítreas de quatro rochas do maciço (três tipos de granito e o topazito) no Laboratório de Microscopia da Universidade de Brasília – UnB, descritas no capítulo 3 deste trabalho. Foram confeccionadas 9 lâminas polidas e 33 lâminas bipolidas;
 - ii) análise de *melt inclusions* por microsonda eletrônica no Laboratório de Microsonda Eletrônica da Universidade de Brasília;
 - iii) microtermometria das inclusões fluidas no Laboratório de Inclusões Fluidas da Universidade de Brasília;

iv) microtermometria de *melt inclusions* na platina *Vernadsky* de alta temperatura do Laboratório de Inclusões da *Virginia Polytechnic University*;

v) análises de inclusões fluidas por LA-ICP-MS no Laboratório de LA-ICP-MS do Instituto de Geociências da *Virginia Polytechnic University*.

1.4. CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

A Província Estanífera de Goiás (PEG) localiza-se na porção leste da Província Tocantins e é constituída por maciços graníticos e pegmatitos intrusivos em rochas do Complexo granito-gnáissico (Arqueano/Proterozoico Inferior) e da Formação Ticunzal (Proterozoico Inferior), e recobertos por rochas metassedimentares dos grupos Araxá, Serra da Mesa e Araí (Proterozoico Médio – Marini & Botelho, 1986; Botelho, 1992). A província compreende uma região com depósitos relacionados a granitos Paleoproterozoicos sin- a pós-tectônicos peraluminosos, Paleo- a Mesoproterozoicos intraplaca e Neoproterozoicos sin- a tardi-tectônicos (Marini & Botelho 1986; Pimentel *et al.*, 1991; Botelho & Moura, 1998; Pimentel *et al.*, 1999).

A porção norte da província, de maior importância econômica, é dividida em duas subprovíncias: Rio Tocantins (SRT, a oeste) e Rio Paranã (SRP, a leste) (Marini & Botelho, 1986). Os principais depósitos de Sn dividem-se em duas províncias geoquímicas e geocronológicas: grupo 1 (g1), com idade aproximada de 1,77 Ga, e o grupo 2 (g2), entre 1,58 e 1,57 Ga (Pimentel *et al.*, 1991; Botelho, 1992; Rossi *et al.*, 1992, Botelho & Pimentel, 1993). Os depósitos de Sn e In ocorrem, principalmente, em granitos do grupo g2 (Botelho, 1992). Entre os depósitos das províncias encontra-se o depósito Mangabeira, objeto deste estudo (Figura 1.1).

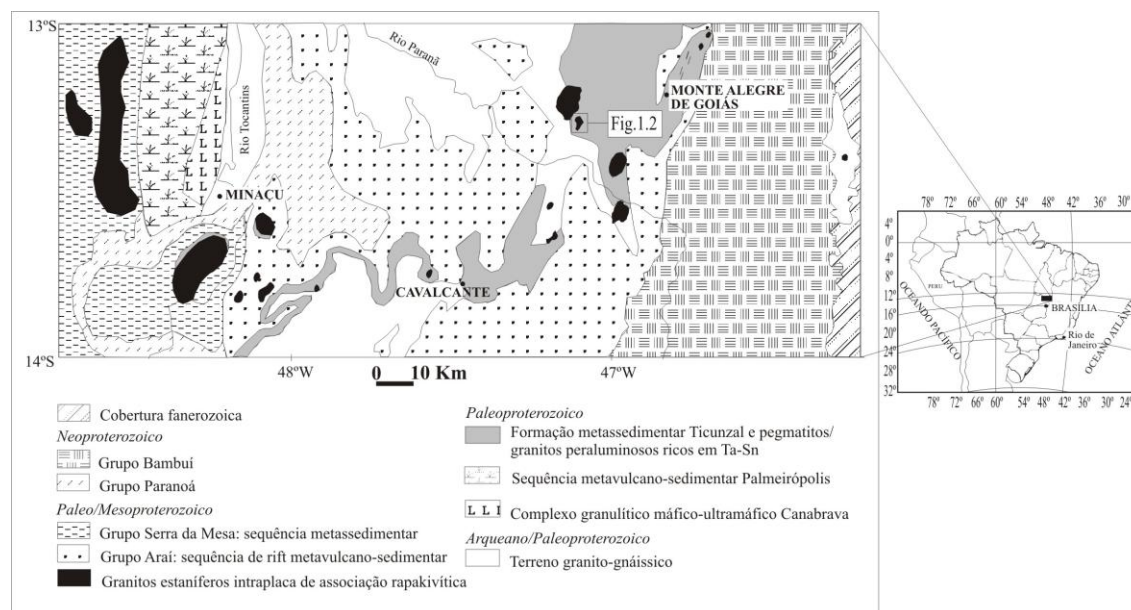


Figura 1.1. Geologia da região nordeste de Goiás, mostrando a localização do maciço Mangabeira (Botelho & Moura, 1998).

1.4.1. Geologia do maciço granítico Mangabeira

O depósito Mangabeira, pertencente ao maciço homônimo, situa-se na subprovíncia Rio Paranã, porção leste da região norte da Província Estanífera do Goiás, e contém os dois grupos de granitos intraplaca existentes na província. Esse maciço é um corpo de forma circular, com 3 km de diâmetro, e uma apófise na extremidade sudoeste de 500 m x 2 km (Padilha & Laguna, 1981; Botelho, 1992). A porção centro-noroeste da apófise é designada *Zona Greisenizada Principal* (ZGP) por Botelho (1992), por conter a principal mineralização de cassiterita e a ocorrência de In. É nesta porção onde se encontram as fases graníticas mais evoluídas (Moura, 1993).

As rochas primárias constituintes do maciço Mangabeira são: biotita granito (g1c), Li-siderofilita granito róseo (g2d), leucogranito (LGR) e topázio-albita granito contendo zinnwaldita (g2 – TAG) (Figura 1.2). A fácies dominante do maciço é o biotita granito g1c. Na apófise afloram o granito g1c, o granito g2d, o leucogranito, o topázio-albita granito, o topazito, granitos metassomatizados e greisens (Moura, 1993).

O biotita granito (g1c), conhecido como granito Mangabeira, é um leucogranito, equigranular a porfirítico, composto por microclínio (40%), quartzo azul (30%), albita

(25%), biotita intermediária entre annita e siderofilita (<5%), e em menor proporção fluorita, zircão, monazita e torita (Moura, 1993).

O Li-siderofilita granito róseo (g2d) representa a parte menos evoluída da suíte g2 na Zona Greisenizada Principal. É equigranular médio, composto por quartzo (30%), microclínio micropertítico (30-35%), albita An₀ (30-35%) e muscovita (5%), e aparece parcialmente alterado para Li-muscovita. Os minerais acessórios incluem zircão, monazita e localmente ilmenita. Os minerais secundários podem incluir magnetita, martita, fluorita, malaquita e azurita. Nas fácies menos transformados, o granito contém biotita do tipo siderofilita. Quando greisenizado, aumenta-se a proporção de Li-muscovita e aparecem topázio metassomático, monazita, fluorita e cassiterita. Localmente, a albitização intensa dessa rocha a transforma em albitito (Moura, 1993).

O topázio-albita granito (g2 – TAG) intrude o Li-siderofilita granito e forma auréola de metassomatismo. É formado por quartzo (35%), microclínio micropertítico (20%), zinnwaldita (10%), albita pura (20%) e topázio magmático (5-20%), com inclusões do último em albita, e em menor proporção zircão, monazita e cassiterita. A intrusão desta rocha no granito g2d é interpretada como responsável pela mineralização de Sn e In na Zona Greisenizada Principal do maciço.

Essa porção greisenizada é composta por várias fácies do granito da suíte g2, greisens e rocha rica em quartzo e topázio, denominada topazito. Essa rocha forma corpos alongados dentro do topázio-albita granito e é composta principalmente por quartzo, topázio, zinnwaldita, arsenopirita e cassiterita; e, como acessórios, monazita, zircão, esfalerita, fluorita, wolframita, löllingita, calcopirita, bismutinita, galena, estanita e tennantita. Minerais tardios incluem escorodita, malaquita, covelita, arseniatos de In, Bi, Ba, K, Pb, U e Sn e hidróxido de ferro. Esse topazito é a rocha portadora das anomalias de In da região (Moura, 1993; Lenharo *et al.*, 2002).

O leucogranito (LGR) é uma rocha equigranular média a grossa de cor cinza escuro. É formado por quartzo (30%), feldspato potássico (35%), albita (20%), fengita (10%) e fluorita (5%). Localmente, encontra-se biotita intermediária entre annita e siderofilita em processo de alteração para Li-muscovita (Moura, 1993).

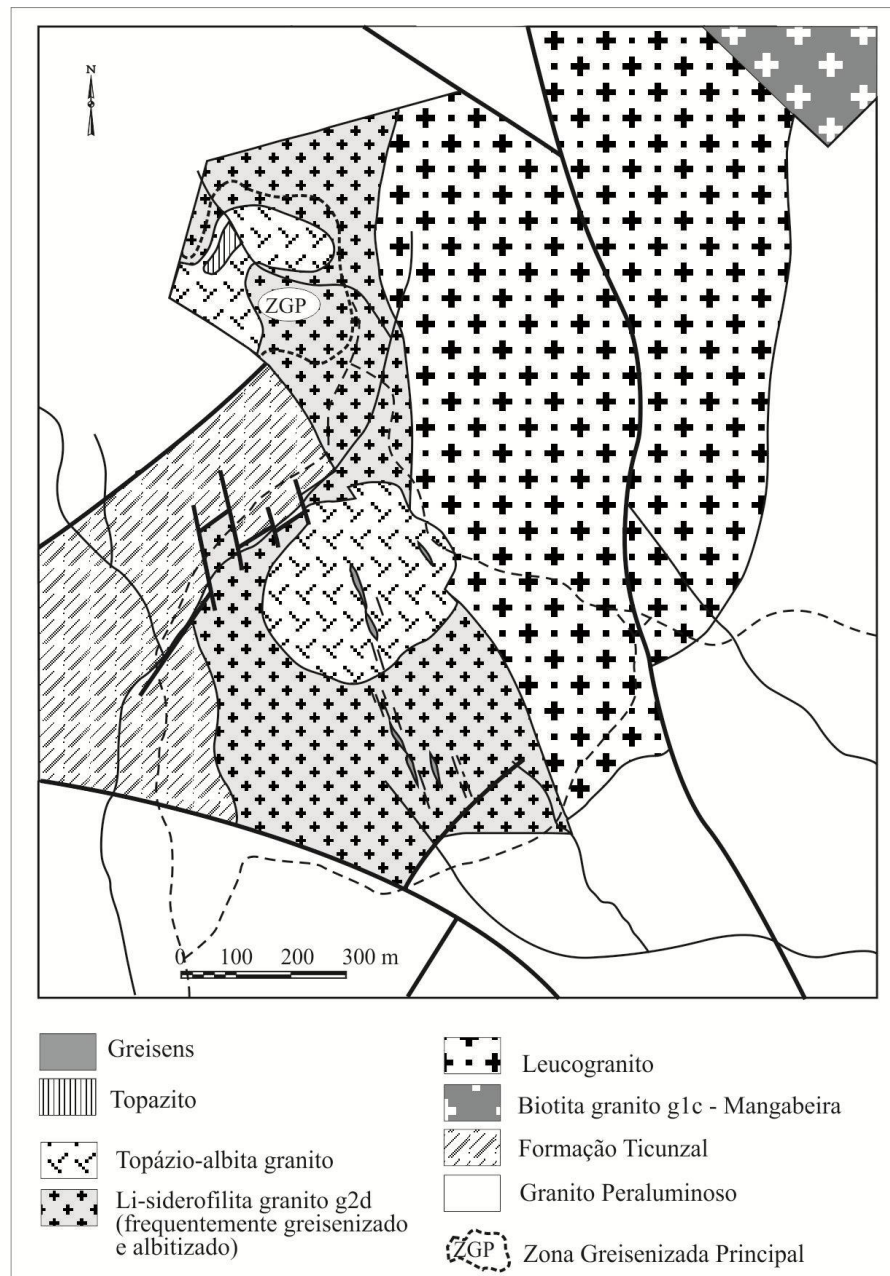


Figura 1.2. Geologia do maciço Mangabeira (modificado de Moura, 1993).

1.4.2. Geoquímica de rocha e mineralização de Sn e In

Todas as rochas da Zona Greisenizada Principal, com exceção do leucogranito, são interpretadas como pertencentes à família de granitos g2, descrita por Botelho (1992). O granito g2d possui baixos teores de F, Li, FeO, Al₂O₃, Rb, Zn e Sn e altos teores de Ba e Sr comparativamente aos demais granitos da área.

O topázio-albita granito derivou da diferenciação magmática do granito g2d e assemelha-se aos topázio granitos descritos na literatura (Moura, 1993). Ele é mais rico em Li, F, Sn, Rb, Zn, Ta e FeO que o g2d, mais pobre em Ba e Sr e os seus padrões de terras raras diferem dos do fácies g2d por mostrarem empobrecimento em terras raras pesados, o que sugere comportamento compatível para os terras raras pesados durante a evolução da família g2.

Os zinnwaldita greisens, derivados do topázio-albita granito, possuem características químicas que os distinguem dos Fe-muscovita greisens, derivados do g2d, como teores mais elevados de FeO, Li, Rb e F.

O topazito possui elevados teores de SiO₂, Al₂O₃, F e Cu e baixos teores de Na₂O, K₂O, Rb, Ba, Sr e Li. Seu padrão de terras raras assemelha-se aos do granito g2d. O espalhamento de pontos dessa rocha em alguns diagramas é coerente com origem metassomática. Entretanto, Moura (1993) e Moura *et al.*, (2004) relataram possíveis semelhanças petrográficas e químicas com os topazitos, descritos por Eadington & Nashar (1978) como tendo origem magmática.

A relação Na₂O/K₂O no topázio-albita granito e no granito róseo g2d da ZGP é maior e menor que 1, respectivamente. As amostras menos alteradas do TAG têm A/CNK entre 1,3 e 1,5 e são ricas em F, Li, FeO, Al₂O₃, Rb, Zn, Ta, Nb e Sn e pobres em TiO₂, MgO, P₂O₅, Ca, Zr, Ba e Sr (Botelho e Moura, 1998; Moura e Botelho, 2000). Evolução magmática pode ser observada em diversos diagramas de variação do granito g2d para o topázio-albita granito (Moura, 1993). Os granitos da ZGP são enriquecidos em elementos terras raras (ETR), assim como outros granitos da subprovíncia Paranã. O topázio-albita granito, em particular, apresenta padrão de elementos terras raras horizontal, com anomalia negativa de Eu acentuada (Botelho, 1992; Lenharo *et al.*, 2002).

Como consequência da greisenização, gerada da intrusão do topázio-albita granito no granito róseo g2d, muitos elementos foram remobilizados. Isso resulta em concentrações econômicas de Sn, enriquecimento em Al₂O₃, SiO₂, K₂O, Fe₂O₃, P₂O₅, Y, Zr, F, Zn, Li, Rb, Be, Sn e W e empobrecimento em Na₂O (Botelho, 1992). Elementos terras raras, principalmente os leves, foram remobilizados, provavelmente formando complexos com o flúor, gerando monazita hidrotermal (Lenharo *et al.*, 2002).

A mineralização de Sn, relacionada à alteração hidrotermal rica em flúor (Liverton & Botelho, 2001), sendo cassiterita o mineral minério, está hospedada principalmente em dois tipos de greisens: Li-fengita ± quartzo e Li-fengita ± topázio ± quartzo. Concentração

anômala de In é restrita ao topazito e ao granito róseo g2d albitizado (Li-siderofilita granito), com mineralização restrita ao primeiro. Segundo Botelho (1992), os minerais de In são roquesita (CuInS_2), dzhallindita ($\text{In}(\text{OH})_3$) e yanomamita ($\text{InAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

A mineralização da Província Estanífera de Goiás é relacionada a processos hidrotermais e está hospedada principalmente em cúpulas e veios greisenizados e zonas albitizadas nos granitos. Os principais processos de mineralização estão relacionados à alteração hidrotermal rica em F (Botelho, 1992; Moura, 1993; Moura *et al.*, 2004). Manning & Pichavant (1988) estudaram o sistema Qtz-Ab-Or- H_2O com influência de F e observaram que nesse sistema fusões ricas em voláteis persistem a relativamente baixas temperaturas, podendo se tornar enriquecidas em elementos incompatíveis, principalmente metais de interesse econômico.

Os granitos da suíte granítica g1 são potássicos de afinidade alcalina, apresentam incompatibilidade de Nb e Th durante a evolução magmática e alto conteúdo de Zr, Y e ETR. Os granitos g2 têm caráter metaluminoso a peraluminoso, menor razão K/Na e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ e conteúdos de SiO_2 , Al_2O_3 , Li, Sr e Ta mais elevados que os granitos g1 (Teixeira & Botelho, 1999; Teixeira & Botelho, 2002). As razões MgO/TiO_2 em rocha e ETR/Y em apatitas desses dois grupos são de ≤ 1 nos granitos g1 e >1 nos granitos g2, respectivamente (Teixeira & Botelho, 1999).

Ambas as suítes são enriquecidas em F, Nb, Ga, Rb, Sn, Th, Y e ETR (Botelho & Moura, 1998). São classificadas como pertencentes ao grupo NYF, usando classificação de Cerný (1991), uma vez que apresentam alta concentração de Nb, Y, F e alto Nb/Ta e F/Li.

A mineralização de Sn nesses maciços está relacionada a diversos tipos de ambientes, entre eles: cúpulas e fraturas greisenizadas, a exemplo dos maciços Serra Branca, Pedra Branca e Mangabeira; zonas albitizadas, como no Serra Dourada e Sucuri; granitos-milonitos encaixantes greisenizados, como no Mocambo; e zonas pegmatíticas, no Monte Alegre (Botelho & Moura, 1998).

As principais ocorrências de In na região são marcadas como subproduto do estanho. O principal depósito de In hospeda-se no maciço Mangabeira, onde minerais de In estão associados a cassiterita rica nesse elemento. Nos maciços Sucuri e Pedra Branca ocorrem esfalerita, cassiterita e estanita ricas em In (Botelho & Moura, 1998).

1.5. ESTADO DA ARTE SOBRE INCLUSÕES SILICÁTICAS

1.5.1. Petrografia de inclusões silicáticas em rochas plutônicas

Inclusões silicáticas (*melt inclusions*) estão presentes em rochas vulcânicas e plutônicas, sendo mais comuns nas primeiras, e atingem no máximo algumas dezenas de micrômetros. Nas rochas vulcânicas, são geralmente grandes ($> 50\mu\text{m}$), vítreas e hospedam minerais transparentes, sendo fácil identificá-las. Entretanto, nas rochas plutônicas, geralmente ocorrem como pequenos pontos escuros ($<20\ \mu\text{m}$) e irregulares no cristal hospedeiro e podem ser confundidas com sólidos aprisionados neste cristal (Rapien *et al.*, 2003).

O tamanho da inclusão é uma importante observação, uma vez que seu tamanho relativo depende principalmente da taxa de resfriamento, composição, conteúdo de voláteis e cristalização (Frezzotti, 2001). Para um determinado tamanho de inclusão, quanto menor a taxa de resfriamento, mais provável a inclusão cristalizar. Similarmente, para uma dada taxa de resfriamento, inclusões maiores cristalarão quando comparadas às inclusões menores. Adicionalmente, a composição do líquido magmático pode afetar o comportamento dessas inclusões (Roedder, 1984).

Student & Bodnar (1999) sugeriram que magmas ricos em voláteis promovem o crescimento das inclusões durante o resfriamento. Dietrich *et al.*, (2000) relatam raras inclusões vítreas em rochas ricas em água, rochas vulcânicas intermediárias a félsicas e particularmente intrusões subvulcânicas com mineralização hidrotermal. Inclusões de líquido sulfetado são extremamente difíceis de vitrificar mesmo com rápido aquecimento e resfriamento (Sobolev *et al.*, 1980; Halter *et al.*, 2004b).

Para se identificar a presença de voláteis em inclusões vítreas uma alternativa é observar o tamanho das bolhas formadas dentro dessas. Magma rico em voláteis produzirá bolhas com alta porcentagem por volume quando comparadas ao tamanho das inclusões hospedeiras (Dietrich *et al.*, 2000; Frezzotti, 2001).

1.5.2. Seleção das inclusões

A escolha das inclusões é fundamental para a correta interpretação dos dados obtidos. Para isso, considera-se que as inclusões selecionadas remetam-se às condições físico-químicas no momento do aprisionamento. A posição da inclusão em relação ao mineral hospedeiro e deste em relação à paragênese da rocha deve, portanto, ser considerada. Diversos estudos de inclusões fluidas e silicáticas, sintéticas ou naturais, têm mostrado que inclusões aprisionadas nas mesmas condições físico-químicas e não modificadas após seu aprisionamento terão o mesmo comportamento e mesmas mudanças de fase com o aquecimento (Goldstein & Reynolds, 1994).

No estudo de inclusões silicáticas importa estabelecer a seqüência de aprisionamento, a fim de se caracterizar a evolução química do sistema magmático. Sobolev & Kostyuk (1975) dividiram as inclusões em dois grupos principais: zonais e azonais. Inclusões zonais crescem ao longo de uma zona mineral, enquanto as azonais não podem ser associadas a uma feição de crescimento mineral. Ambos os grupos são interpretadas como primárias.

Inclusões silicáticas primárias representam aquelas aprisionadas durante o crescimento do hospedeiro (Roedder, 1984) e associam-se geralmente, portanto, a feições de crescimento do mineral. São formadas por diversas condições, como defeito no crescimento do mineral, dobramento de uma nova camada sobre uma face plana do cristal ou vazios formados por estagnação temporária do crescimento do mineral, que são posteriormente preenchidos (Sisson *et al.*, 1993).

De outro modo, inclusões secundárias descrevem aquelas formadas após o crescimento do mineral e ocorrem em fraturas (Roedder, 1984) ou por dissolução do mineral (Donaldson & Henderson, 1988). Conseqüentemente, a composição química do mineral hospedeiro e das inclusões não estará relacionada.

Quanto à morfologia, Manley (1996) sugere que inclusões com formato irregular geralmente implicam aprisionamento pouco antes da extrusão e que tais inclusões provavelmente representam melhor as condições magmáticas. Acrescenta, ainda, terem as inclusões de resfriamento rápido menor probabilidade de alterar sua composição química e serem melhores para análise. Frezzotti (2001) observou haver variação na forma das inclusões, mas estas geralmente apresentam morfologia suave e seguem a simetria do

mineral hospedeiro. Geralmente, essas inclusões com formato regular resultam de um processo de reequilíbrio entre o mineral hospedeiro e a inclusão.

1.5.3. Composição química

Pettke (2006) classifica as inclusões como pertencendo à assembleia homogênea ou heterogênea. Assembleias homogêneas contêm inclusões de composição química originalmente idêntica, ou seja, cada inclusão representa uma amostra isolada da fusão no momento do aprisionamento. Assembleias heterogêneas são compostas por inclusões de variada composição química, a qual ocorre em mistura de magmas (fusão silicática e sulfetada, por exemplo).

Quanto à forma de aprisionamento, Faure & Schiano (2005) classificam-nas como: controlada pela interface ou por difusão. Inclusões controladas pela interface são formadas na interface mineral-magma e revelam a composição química do magma parental. Vários processos são sugeridos para a formação dessas inclusões, entre eles dissolução parcial de um mineral primitivo (Roedder, 1979) ou captura de bolha de gás pelo crescimento do cristal (Anderson Jr., 1991).

Inclusões controladas por difusão são formadas quando a taxa de resfriamento do magma é alta e a inclusão é aprisionada em uma das camadas do mineral distinta da mais externa. A composição química dessas inclusões não representa o magma parental e forma geralmente assembleia heterogênea (Qin *et al.*, 1992).

Para o estudo de inclusões, uma das premissas é a de que estas são formadas durante o crescimento do mineral hospedeiro e representam a fusão de que o cristal cresceu. Watson *et al.*, (1982), entretanto, desafia essa afirmativa ao sugerir que a composição na fusão adjacente ao crescimento do cristal pode ser diferente da média da fusão devido uma seleção de elementos incorporados pelo cristal.

Na história da inclusão, vários processos podem ser responsáveis por modificações em sua composição, como cristalização, devitrificação, desgaseificação, exsolução de fluidos ou equilíbrio por difusão com o mineral hospedeiro e o magma. Entre esses, cristalização e a devitrificação são os que mais afetam a inclusão durante o resfriamento magmático (Bodnar & Student, 2006).

Dois exemplos de difusão encontram-se em Roedder (1981) e Scowen *et al.*, (1991), que demonstraram difusão de elementos em quartzo e olivina, respectivamente. Estudos realizados por Qin *et al.*, (1992) mostraram que a difusão é facilitada: (i) para elementos com alta difusão no cristal hospedeiro; (ii) com os elementos com mais alto coeficiente de partição (k) entre cristal hospedeiro e inclusão; (iii) para inclusões e minerais hospedeiros de pequenas dimensões. Gaetani & Watson (2000) acrescentam (iv) alto gradiente químico entre a inclusão e seus arredores.

Entretanto, Halter *et al.*, (2004b) em estudos de inclusões em pares minerais de plagioclásio-piroxênio e plagioclásio-anfibólio, observam que inclusões silicáticas não são significativamente influenciadas pela camada limitante ao redor do cristal ou pelas modificações pós-aprisionamento.

É importante lembrar que as análises devem ser feitas em inclusões representativas da condição físico-química da época do aprisionamento, ou seja, em inclusões primárias que não tenham passado por modificação composicional definitiva. Há dois tipos de aprisionamento: aquele que se pode reverter em laboratório às condições da época de aprisionamento e aquele que irreversivelmente modifica a composição das inclusões (Pettke, 2006).

Toda inclusão evolui após seu aprisionamento. Algumas nucleiam bolhas de gás dentro do vidro. Essas bolhas ou se formam em resposta à exsolução do fluido da fusão aprisionada – se a inclusão for aprisionada próxima às condições de saturação do fluido – ou representam encolhimento da inclusão resultante da cristalização pós-aprisionamento do mineral hospedeiro na parede desta (para as aprisionadas em fusão insaturada em fluidos). Essas bolhas formam-se antes de a inclusão atingir a temperatura de transição para vidro, conseqüentemente indicam exsolução de fluidos a alta temperatura ou cristalização na parede da inclusão. A extensão dessa cristalização varia com a extensão da diferença composicional entre a inclusão e o mineral hospedeiro e com a história pós-aprisionamento da mesma. Porém, esses efeitos são minorados em rochas extrusivas, uma vez que rapidamente as inclusões transformam-se em vidro (Pettke, 2006).

Modificações pós-aprisionamento irreversíveis são observadas se as inclusões não homogeneízam para vidro nas condições de aprisionamento. Essas modificações incluem os casos em que há transferência de massa através da interface inclusão-hospedeiro e podem estar relacionadas com perda de voláteis (principalmente H^+ e H_2O), reequilíbrio por difusão com o mineral hospedeiro (ex. Ca e Na em minerais félsicos), difusão com o

magma a elevada temperatura ou mudança química com componentes externos introduzidos por fraturas no hospedeiro (Pettke, 2006).

De acordo com Bacon *et al.*, (1992) uma das condições necessárias para a composição das inclusões silicáticas refletir a composição do magma durante a sua formação é o fenocristal hospedeiro representar a população de fenocristais e a composição da massa vítrea na rocha ser semelhante às inclusões vítreas.

Qin *et al.*, (1992) averiguaram que inclusões ricas em água hospedadas em cristais de quartzo somente permanecem com seu conteúdo de água original se o conteúdo do fluido no magma permanecer constante e se o material for rapidamente esfriado. Sterner *et al.*, (1995) observaram que, durante experimentos hidrotermais em alta temperatura, inclusões podem possivelmente ter sua composição mudada devido à troca de água com o fluido externo do reservatório da cápsula.

1.5.4. Microtermometria de alta temperatura

Para identificar se as inclusões selecionadas em um grupo reportarem a mesma temperatura e pressão durante o aprisionamento, Roedder (1984), baseado em Sorby (1858), elenca a necessidade de algumas condições: (a) as inclusões aprisionam uma fase única; (b) não há variação composicional após seu aprisionamento; (c) a inclusão representa um sistema isocórico (volume constante).

Essas regras foram primeiramente estipuladas para inclusões fluidas e extrapoladas para inclusões silicáticas. Entretanto, estas últimas não apresentam fases individualizadas. Para se averiguar a veracidade da primeira e segunda regra é necessário que inclusões silicáticas sejam homogeneizadas e então analisadas a fim de se definir se estas apresentam a mesma composição e fases durante o aquecimento (Bodnar & Student, 2006).

Durante o resfriamento, algumas inclusões silicáticas precipitam minerais nas paredes, resultando num volume aparentemente menor que o volume no momento do aprisionamento. Porém, aquecendo-se a inclusão até sua temperatura de homogeneização, a terceira condição é satisfeita caso o sólido seja reincorporado à fusão (Bodnar, 2003).

Existem várias maneiras de homogeneizar inclusões silicáticas. Essas técnicas são principalmente divididas em ambientes cuja pressão é de uma atmosfera (p. ex. Fedele *et al.*, 2003), sendo a mais usada, e outra em que a inclusão é aquecida sob elevada pressão

confinante (p. ex. Skirius *et al.*, 1990). Estudo realizado por Student & Bodnar (2004) mostram que análises de inclusões silicáticas são mais eficientes em ambiente com elevada pressão confinante em relação ao ambiente de pressão atmosférica.

Durante o aquecimento de inclusões silicáticas, temperaturas tão altas quanto 1.100°C podem ser atingidas a fim de se obter a completa homogeneização de inclusões devido à baixa cinética de alguns minerais (Thomas *et al.*, 2005; Thomas & Klemm, 1997). Contudo, sabe-se que a formação de rochas graníticas dá-se em temperaturas bem inferiores. Contudo, a desvantagem desse aquecimento é que temperaturas tão superiores à temperatura de aprisionamento da inclusão podem conduzir a perda de água ou outros materiais por decrepitação ou vazamento de material.

Thomas *et al.*, (2005) observaram que fases fluidas dentro de *melt inclusions* frequentemente vazam em temperaturas relativamente baixas (~400 °C). A perda de água por parte da inclusão pode então ser minimizada com aquecimento das amostras em ambientes de alta pressão (Zapunnyy *et al.*, 1988).

Vários fatores são considerados durante o estudo da homogeneização das inclusões, tais como: taxa de aquecimento, tamanho das inclusões, concentração de voláteis (Bodnar & Student, 2006).

Danyushevsky *et al.*, (2002) observaram que a temperatura de homogeneização (T_h) decresce com o decréscimo da taxa de aquecimento e aproxima-se de um valor constante. Student & Bodnar (1999) notaram que T_h aumenta com aumento do tamanho da inclusão, sugerindo que a homogeneização das inclusões silicáticas é controlada por processo de difusão.

No estudo microtermométrico devem ser observados alguns fatores que podem impedir uma análise eficiente e até mesmo inutilizar as inclusões selecionadas. Inclusões ricas em voláteis (H₂O, CO₂) aquecidas à pressão atmosférica podem ter sua pressão interna aumentada e conseqüentemente estouram pela diferença entre a pressão externa e a interna. Logo, à pressão atmosférica, resultados mais eficientes são para inclusões pobres em voláteis (p. ex. Anderson *et al.*, 2000).

Outro caso ocorre em rochas de alteração hidrotermal, onde os fenocristais são comumente cortados por planos de inclusões fluidas podendo estourar as inclusões silicáticas (Bodnar & Student, 2006).

Além da quantidade de fluidos e de alteração hidrotermal, deve-se considerar também a temperatura de homogeneização individual. A homogeneização das inclusões

envolve aquecimento gradual, onde a temperatura é elevada passo a passo, com intervalos de tempo à temperatura constante, a fim de se homogeneizar significativa proporção de inclusões. Algumas inclusões, todavia, não são homogeneizadas e, caso se aumente a temperatura para homogeneizá-las, aquelas inclusões estourarão por não suportarem temperatura mais elevada. Dessa forma, outros grãos da mesma amostra são selecionados para serem aquecidos a mais alta temperatura (Student & Bodnar, 2004; Thomas *et. al.*, 1996).

Em trabalho realizado por Thomas *et al.*, (2000) sobre miscibilidade de inclusões fluidas e silicáticas, sugeriu-se que inclusões silicáticas homogeneizadas a alta temperatura poderiam ter sido formadas em mais baixa temperatura por aprisionamento heterogêneo de várias proporções de duas fusões coexistentes.

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA

2.1. INTRODUÇÃO

A aplicação de métodos para análises de inclusões tem ajudado na melhor caracterização dos magmas formadores de depósitos. Entre os métodos selecionados estão os usados no presente trabalho: LA-ICP-MS, microtermometria com platina de baixa (até 600°C) e alta temperatura (até 1400°C – Platina *Vernadsky*), e microsonda eletrônica.

Este capítulo tratará sobre a metodologia dos instrumentos utilizados para análises de inclusões fluidas e silicáticas com enfoque em LA-ICP-MS e o método de preparação das amostras. A individualização de um capítulo para a descrição da metodologia, com enfoque nesse instrumento, se justifica porque esta dissertação tem como um dos principais objetivos o desenvolvimento de metodologia de análise de inclusões fluidas por LA-ICP-MS, além de essa não ser uma técnica atualmente utilizada no Instituto de Geociências da Universidade de Brasília - UnB para análise de inclusões fluidas ou silicáticas/vítreas¹.

Artigos científicos raramente detalham a metodologia das análises, independentemente do instrumento. Portanto, este capítulo pretende auxiliar novos estudantes de química de inclusões fluidas ou silicáticas durante a preparação e análises dessas em LA-ICP-MS, além de prestar informações a respeito do próprio instrumento.

O uso de LA-ICP-MS é uma das técnicas mais promissoras de análise multielementar dessas inclusões devido ao aprimoramento do *design* dos lasers, que permite a análise com alta resolução espacial (Fryer *et al.*, 1995) e aumenta a sensibilidade do aparelho (Günther *et al.*, 1998). Em uma única ablação, é possível analisar elementos maiores e traços, sem necessidade de a inclusão aflorar na superfície da lâmina. Isso é ideal para análises de inclusões fluidas, uma vez que sua exposição acarretaria perda de material (Pettke *et al.*, 2005).

A análise quantitativa por LA-ICP-MS é uma técnica de análises *in situ* de elementos maiores, menores e traços em sólidos (*melt inclusions* ou mineral) e inclusões fluidas, que, embora recente, tem sido amplamente utilizada (Sheperd & Chenery, 1995; Audétat *et al.*, 1998, 2000a, 2000b; Günther *et al.*, 1998; Müller *et al.*, 2001; Halter *et al.*,

¹ Inclusões silicáticas/vítreas: utilizados neste trabalho como sinônimos de *melt inclusions*.

2002a, 2005; Fedele *et al.*, 2003; Gagnon *et al.*, 2004; Messerly, 2008; Kotzeva *et al.*, 2011) e foram aplicadas em inclusões fluidas de amostras do maciço Mangabeira.

Conceitualmente, a análise de inclusões por meio do LA-ICP-MS é simples. A amostra é inserida na câmara de ablação, onde um fluxo de argônio (Ar) ou hélio (He) está presente. O laser é focado na amostra e então ablaçiona o material, que é transportado para o ICP-MS. O ICP-MS analisa a amostra e os dados de saída são então processados em um programa (Gagnon *et al.*, 2003). Mais detalhes sobre a metodologia aplicada a inclusões silicáticas podem ser encontrados em Mutchler *et al.*, (2008).

2.2. LA-ICP-MS (*LASER ABLATION – INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY* – ESPECTRÔMETRO DE MASSA COM ABLAÇÃO A LASER COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO)

O LA-ICP-MS (Figura 2.1) originou-se em meados da década de 70, iniciando sua história com a união de dois instrumentos já utilizados na época: o plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP – abreviação da sigla em inglês – *Inductively Coupled Plasma*), do ICP-AES (AES – *Atomic Emission Spectroscopy*); e um espectrômetro de massa quadrupolo, aplicado no campo de cromatografia de gás (GC-MS – *Gas Chromatography-Mass Spectrometry*).

As aplicações do LA-ICP-MS incluem trabalhos na área acadêmica e industrial, como área ambiental (Sabine-Becker *et al.*, 2005), geologia (Thomas *et al.*, 2000; Halter *et al.*, 2005), gemologia (Abduriyim & Kitawaki, 2006), arqueologia (Shortland *et al.*, 2007), área forense (Trejos *et al.*, 2003), entre outros. A Figura 1 de Durrant (1999) apresenta o número de artigos científicos publicados nas diversas áreas de aplicação do LA-ICP-MS entre 1985 e 1998. Na área de geologia, as publicações variaram a cada ano entre 30 e 50% de todos os artigos escritos.

As vantagens da ablação a laser para materiais sólidos no ICP-MS incluem (i) a não utilização de produto químico para dissolução; (ii) risco reduzido de contaminação ou perda das amostras (Trejos *et al.*, 2003); (iii) determinação da distribuição espacial dos elementos (menor que 2 μm); (iv) moderada a alta precisão (5 a 30%); (v) análise de elementos com alta variabilidade de massa (normalmente entre 6 a 240) e ordem de

magnitude (até onze vezes); (vi) análise de pequena quantidade de amostra; (vii) determinação de grande número de elementos com baixo limite de detecção (LDD; menor que 1 µg/g); e (viii) pouca destruição da amostra (essas duas últimas características relacionam-se a análises pontuais e não de volume total – dissolução de amostra – Russo *et al.*, 2001; Gagnon *et al.*, 2003).

No estudo em inclusões por meio do ICP-MS, é possível conhecer: processos magmáticos específicos, formação de intrusões saturadas em água, exsolução de fases voláteis, formação de fluidos magmático-hidrotermais associados a depósitos de minérios e o comportamento dos metais durante a evolução do magma nos sistemas ígneos saturados em enxofre (Halter *et al.*, 2004a). Dessa forma, o LA-ICP-MS é um excelente método para caracterizar a química do fluido mineralizante e dar informações a respeito do mecanismo de precipitação dos minerais (Müller *et al.*, 2001).

Dois excelentes características são conjugadas na análise de inclusões em ICP-MS: amostragem microscópica por sonda com ablação a laser e limite de detecção muito baixo para vários elementos (Taylor *et al.*, 1997). Para inclusões silicáticas os principais elementos de análise são Y, ETR, Zr, Hf, Nb, Ta, etc., pois a maioria desses elementos litófilos mostra pouca ou nenhuma evidência de fracionamento durante a ablação (Fryer *et al.*, 1995; Longerich *et al.*, 1996).

Ao se pesquisar a respeito da configuração do LA-ICP-MS, encontra-se especificações diferentes para diversos modelos. Dessa forma, é arriscado generalizar a configuração para todos os modelos desse instrumento. Entretanto, algumas configurações e princípios são básicos para diversos modelos desse aparelho (Pettke, 2006), por isso serão descritas a seguir.

2.2.1. Configurações e princípios básicos do ICP-MS

2.2.1.1. Introdução da amostra líquida

O principal propósito do sistema de introdução da amostra é converter a amostra líquida em um aerossol e transportar as partículas pequenas até o centro do plasma, enquanto as partículas grandes são rejeitadas por não serem completamente decompostas.

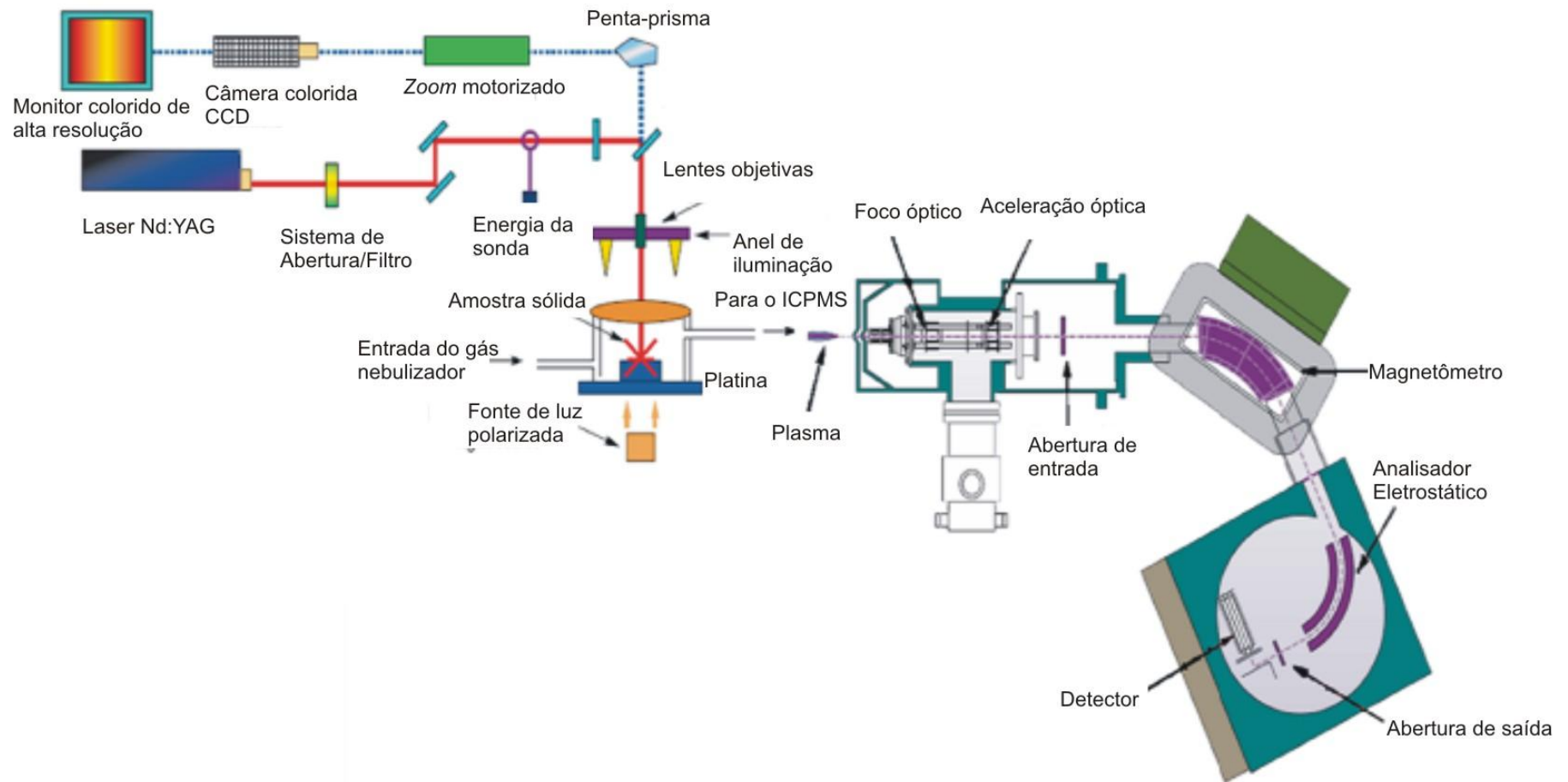


Figura 2.1. Esquema geral do LA-ICP-MS (Messerly, 2008).

A forma de introdução também permite a manutenção da alta temperatura do plasma, desde que se reduza o acúmulo de material neste (Agilent Technology, 2005).

2.2.1.2. A câmara de vaporização (*Spray Chamber*)²

Antes de chegar ao ICP a amostra é introduzida como um aerossol, produzida ao se passar o material através de um nebulizador pneumático. Partículas grandes do aerossol são removidas pela câmara de vaporização. As pequenas são conduzidas para o canal central do plasma de argônio (Figura 2.2).

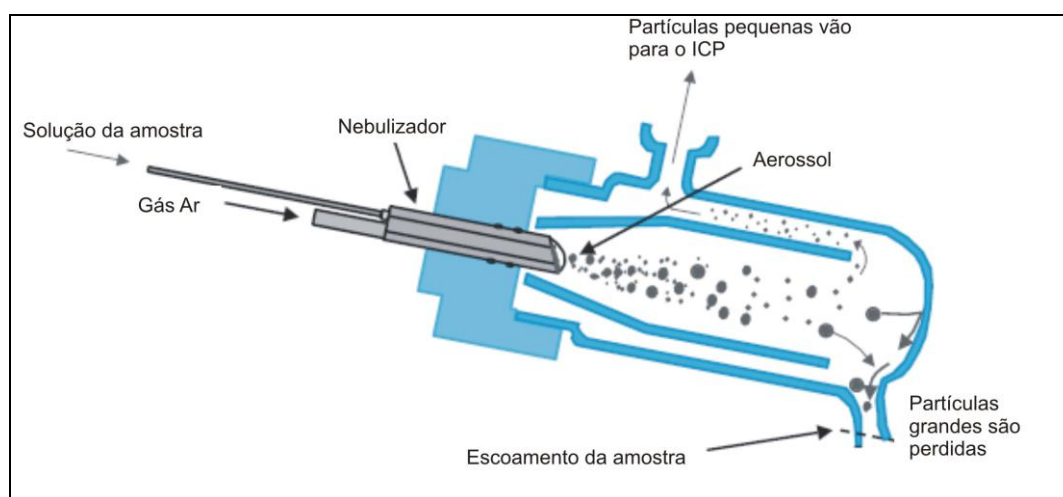


Figura 2.2. Esquema da câmara de vaporização (Agilent Technology, 2005).

A temperatura na câmara é mantida constante, a fim de reduzir a carga de solventes no plasma e prevenir *drift*³ instrumental. Essa redução de material mantém constante a temperatura do plasma, reduzindo a interferência de óxidos e auxiliando na ionização da matriz. A temperatura da câmara de vaporização afeta significativamente a eficiência do plasma, uma vez que influencia a quantidade de material vaporizado dentro dele. Assim, geralmente se opera a câmara de ablação em uma temperatura menor que a temperatura ambiente para que o vapor d'água seja condensado (Agilent Technology, 2005).

² Essa câmara é utilizada nas análises de amostras líquidas, portanto, geralmente não aplicada para análises de inclusões. Entretanto, por ser uma parte sempre presente nos instrumentos, optou-se por descrevê-la.

³ *Drift*: é a mudança gradual da sensibilidade do instrumento com o tempo.

Quanto à forma da câmara, esta deve ser capaz de filtrar as grandes partículas do aerossol e ter tamanho e formato ideal a fim de minimizar a adsorção das partículas antes de essas chegarem ao espectrômetro (Agilent Technology, 2005).

2.2.1.3. A tocha e a formação de íons no ICP-MS

Ao sair da câmara de vaporização (amostra líquida) ou da câmara de ablação (amostra sólida), o aerossol vai para o plasma. Este é gerado por uma corrente de argônio, que se encontra dentro de uma tocha formada por um tubo de quartzo. A tocha é localizada no centro de uma bobina de cobre resfriada, por onde passa uma corrente elétrica de alta frequência (Figura 2.3). O campo magnético criado permite a colisão de elétrons livres com os átomos de Ar, gerando mais elétrons livres e íons, até que um plasma de alta temperatura seja formado e permaneça estável.

Quanto mais alta a temperatura do plasma (seu limite é de 10.000 K, ficando próximo a 7.500 K no centro do canal), mais facilmente o aerossol será desidratado, decomposto, atomizado e ionizado (sendo retirado um íon de cada átomo – Figura 2.4). O material ionizado é então sorvido pelo espectrômetro, devido à diferença de pressão entre o espectrômetro (vácuo) e a tocha (pressão atmosférica) (Agilent Technology, 2005).

2.2.1.4. Plasma

O objetivo do plasma é formar cargas positivas utilizando-se do material do aerossol. Para atingir bons resultados, a temperatura do plasma deve ser mantida alta o suficiente para garantir a ionização de um maior número possível de material e manter boa sensibilidade do instrumento. A otimização do plasma e sua manutenção em alta temperatura permitem a ionização de elementos tais como Hg, Be e As, que têm alto potencial de ionização (Agilent Technology, 2005 – Figura 2.5).

A formação dos íons por meio dos átomos se dá em consequência da remoção de um elétron. A capacidade de remoção varia para cada elemento, sendo conhecida como “primeiro potencial de ionização”, que é a energia requerida para se remover o primeiro elétron de um átomo neutro (Agilent Technology, 2005).

A temperatura do plasma é importante para a diminuição da interferência poliatômica. Quanto maior sua temperatura, menor é a influência desse tipo de interferência (Agilent Technology, 2005).

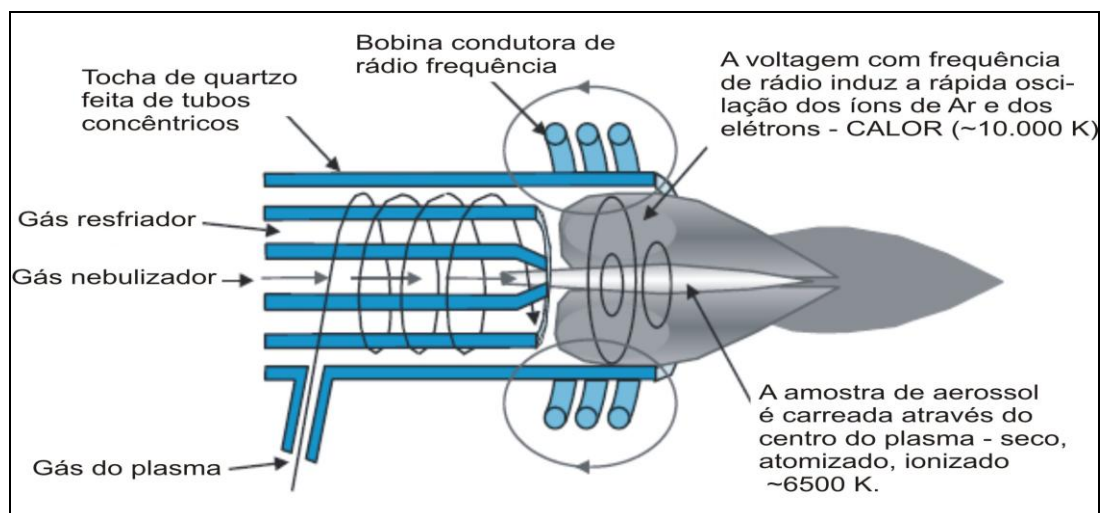


Figura 2.3. Esquema da tocha de plasma (Agilent Technology, 2005).

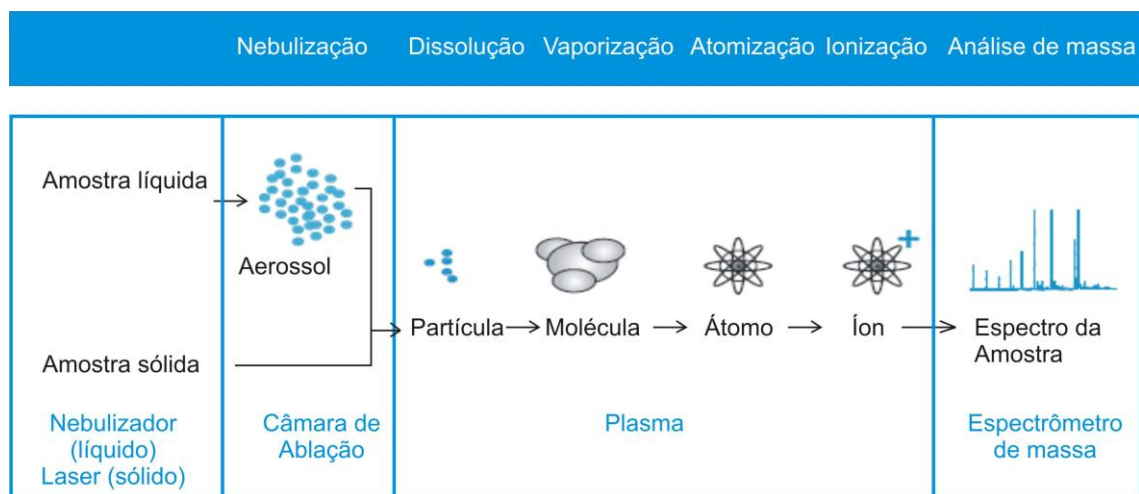


Figura 2.4. Representação do processo de introdução da amostra no ICP-MS para análise de massa (Agilent Technology, 2005).

2.2.1.5. Interface plasma-espectrômetro

Os íons gerados pelo plasma são extraídos por um sistema a vácuo, por meio de cones com orifício central de aproximadamente 1 mm de diâmetro, para se manter o vácuo na região do espectrômetro de massa. Trata-se de dois cones de placas metálicas, conhecidos como cones de interface. O primeiro recebe o nome de cone da amostra (*sample cone*) e o segundo de cone direcionador (*skimmer cone*). A função da interface

plasma-espectrômetro é extrair uma amostra representativa da população de íons do plasma e transferi-la para a região de alto vácuo, onde o espectrômetro e o detector se encontram. Para isso, lentes eletrostáticas mantêm os íons em um feixe de íons até estes passarem por essa interface e chegarem ao local designado (Figura 2.6; Agilent Technology, 2005).

2.2.1.6. Direcionamento dos íons

Placas eletrostáticas, conhecidas como lentes eletrostáticas (ou lentes iônicas – Figura 2.6) são localizadas na região intermediária do vácuo e servem para focar e direcionar o feixe de íons ao passarem pelos cones e para separar os íons que serão analisados das espécies neutras e dos fótons (Agilent Technology, 2005).

Essa separação é feita ao se utilizar um campo eletrostático nas lentes para defletir os íons dos fótons e nêutrons, visto que esses não possuem carga e, portanto, não sofrerão influência do campo (Agilent Technology, 2005).

2.2.1.7. Sistema a vácuo

O espectrômetro funciona mais eficientemente em baixa pressão. Esse ambiente permite redução do *background* e dos efeitos de retroespalhamento que alguns gases moleculares residuais podem causar. Para isso, o instrumento possui três estágios de produção de vácuo, conhecidos câmaras de vácuo (Agilent Technology, 2005).

A primeira e a segunda câmara são separadas da terceira câmara (região de alto vácuo) por uma válvula corredeira (*gate valve*), que sela esta última câmara quando as outras são desligadas. Isso permite manutenção no aparelho sem requerer que o alto vácuo seja desligado, diminuindo o tempo de reinício do aparelho (Agilent Technology, 2005).

2.2.1.8. Célula de colisão/reação

A célula de reação/colisão é utilizada para remover as interferências do espectro no ICP-MS (Figura 2.7). Entre as diferentes configurações de ICP-MS existentes, essa célula

consiste basicamente em um guia de íons, nela inserido, onde é pressurizada com um gás e fica alocada após as lentes eletrostáticas. O gás interage com o feixe de íons removendo as interferências poliatômicas de duas maneiras:

(i) Por reação: o gás reage com o material de interferência para convertê-lo em uma espécie diferente;

(ii) Por colisão: o gás colide com a molécula poliatômica causando perda de energia. Ocorre então a discriminação entre alta e baixa energia cinética, eliminando essas últimas.

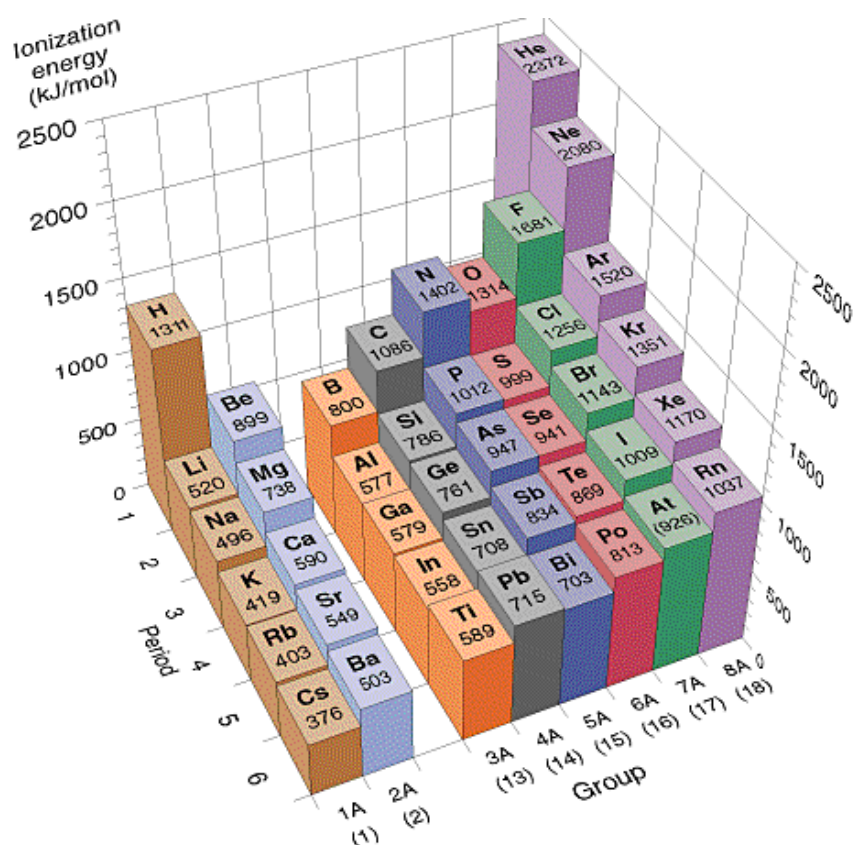


Figura 2.5. Primeiro potencial de ionização de alguns elementos (Fonte: *University of Florida, USA*).

2.2.1.9. Espectrômetro de massa

Há três tipos de analisadores de massa que são utilizados acoplados ao ICP-MS: quadrupolo, de seção magnética, e análise por tempo de viagem (TOF – *time-of-flight*). O primeiro é o mais empregado na análise de inclusões. O quadrupolo trabalha com uma

combinação de campo elétrico com corrente contínua e alternada, a fim de separar os íons baseados na sua relação massa/carga (m/q ; Figura 2.5). Como o plasma produz quase exclusivamente íons de uma só carga, a relação m/q é equivalente à massa do íon, facilitando a interpretação do espectro e permitindo a quantificação dos picos dos respectivos isótopos (Agilent Technology, 2005).

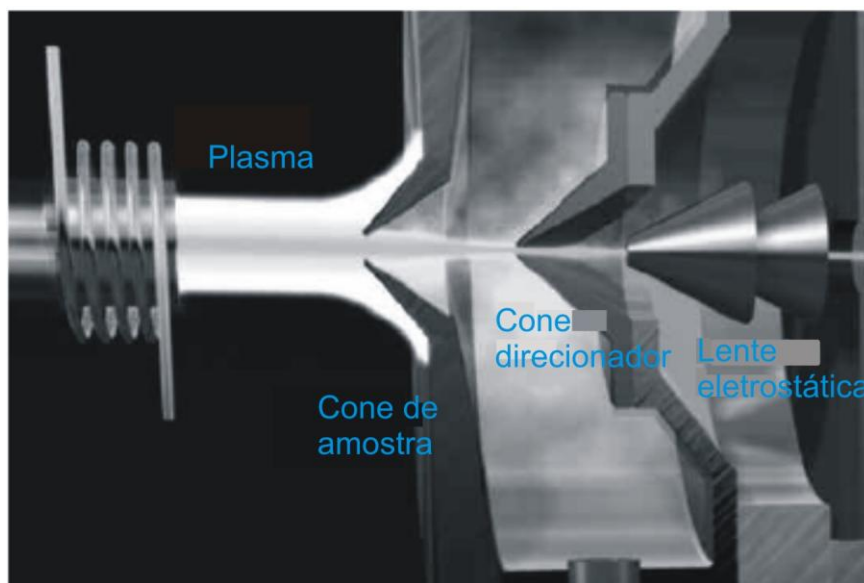


Figura 2.6. Interface plasma-espectrômetro. O plasma e os íons são sorvidos através dos cones devido ao vácuo no espectrômetro (Agilent Technology, 2005).

Contudo, cabe lembrar que o primeiro potencial de ionização do argônio é de 1.520,6 kJ/mol. Isso possibilita, segundo a fórmula m/q , que elementos com segundo potencial de ionização menores que a metade desse valor (<760 kJ/mol) possam vir a interferir em massas com o dobro do seu peso (por exemplo $^{34}\text{S}^{+1}$ e $^{68}\text{Zn}^{+2}$).

2.2.1.10. Detector de íons

Um multiplicador de elétrons conta cada íon presente no quadrupolo, estoca o sinal massa/carga e cria um espectro. Esse espectro apenas apresenta uma relação qualitativa dos elementos, assim, o tamanho dos picos é proporcional à quantidade do isótopo na amostra. Análises quantitativas podem ser obtidas quando comparadas a intensidade dos sinais da amostra com o padrão de calibração (Agilent Technology, 2005).

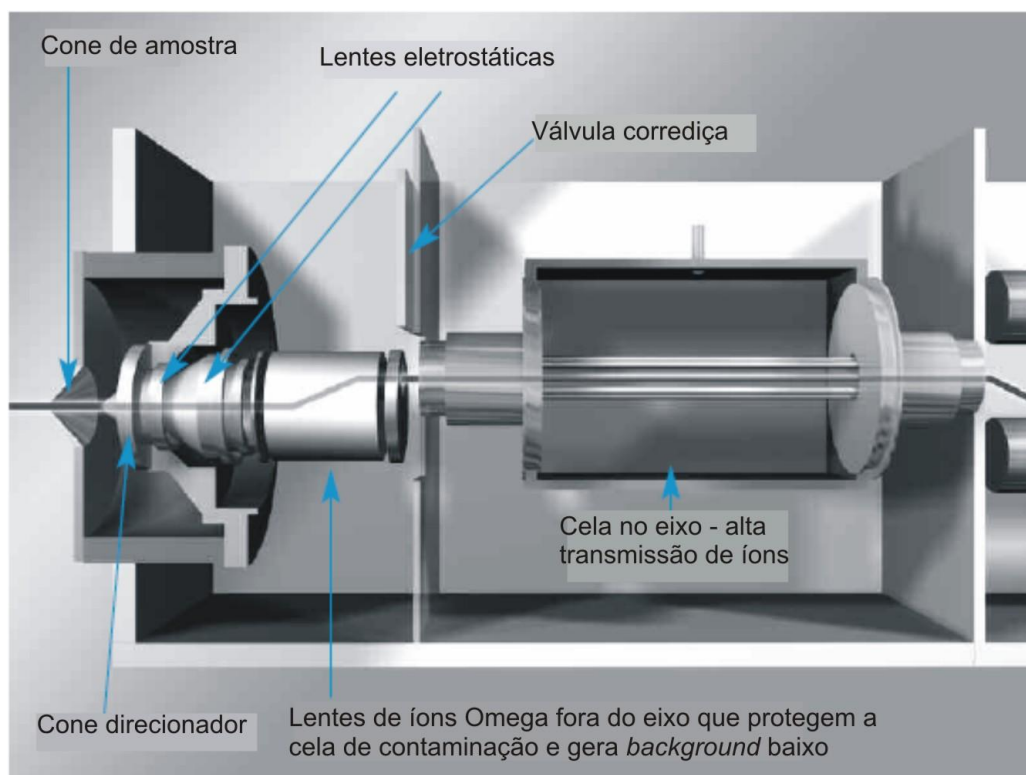


Figura 2.7. Esquema de uma célula de reação/colisão. Nos aparelhos do modelo Agilent a versão dessa célula é o sistema de reação octopolo (Agilent Technology, 2005).

2.2.1.11. Análise das massas dos isótopos

Após passar o sistema de lentes eletrostáticas, os íons são separados no quadrupolo, de acordo com a relação massa/carga (m/q). O quadrupolo é o instrumento mais utilizado no ICP-MS para análise de massas, devido a sua facilidade de uso, variedade de massa analisada, alta velocidade de análise e relativo baixo custo (Agilent Technology, 2005).

O quadrupolo é um filtro de massa sequencial, formado por dois pares de barras cilíndricas paralelas, dispostas em um quadrado, sobre o eixo do feixe de íons. A variação de tensão ou corrente alternada, operando em alta frequência, além de uma corrente contínua é aplicada sobre os dois pares das hastes. As correntes alternada e contínua geram um campo elétrico hiperbólico, em que qualquer íon acima ou abaixo do centro de massa do quadrupolo entra em uma trajetória instável e perde-se do feixe de íons. Combinando-se as correntes produz-se um filtro que permite que apenas um estreito intervalo de massas seja transmitido. Variando-se as

correntes, mas fazendo com que sua relação permaneça constante, diferentes massas podem ser selecionadas (Agilent Technology, 2005).

2.2.1.12. Tamanho das partículas do aerossol

Idealmente, ao atingir o espectrômetro de massa, toda partícula é completamente vaporizada, atomizada e ionizada. Entretanto, isso nem sempre ocorre. Experimentos têm identificado que essa situação pode ser aproximada desde que se tenha uma condição de plasma “robusto”, em que o resultado do efeito de fracionamento de uma ionização incompleta é minorado (Pettke, 2006).

Durante a retirada do material com o laser, formam-se nuvens de aerossol distribuídas de acordo com o tamanho das partículas. Esses dois parâmetros, a nuvem e o tamanho das partículas, variam com as condições da ablação a laser e a estrutura do aparelho. Quanto menores as partículas menos nuvens de aerossol formadas, diminuindo o fracionamento dos elementos (Pettke, 2006).

2.2.1.13. Fracionamento de isótopos

É a proporção da sensibilidade do elemento à mudança das condições analíticas do LA-ICP-MS. De acordo com Fryer *et al.*, (1995), a taxa de sensibilidade pode variar com a progressão do furo a laser no material. Os locais onde pode ocorrer fracionamento são: (a) no sítio de ablação (dependendo da distribuição do tamanho da partícula do aerossol); (b) durante o transporte do aerossol (a composição química do aerossol varia com o tamanho de suas partículas); e (c) durante a ionização no ICP-MS (Pettke, 2006).

Entre os motivos de fracionamento estão a dependência: (i) das propriedades dos elementos (fusão, pressão de vapor, raio atômico e iônico, carga, especiação); (ii) da morfologia e composição química das partículas durante o transporte; (iii) da distribuição do tamanho das partículas dentro do ICP-MS; (iv) das propriedades do feixe do laser (irradiância do laser, espessura do pulso, comprimento de onda); (v) da profundidade da cratera (Borisov *et al.*, 2000; Russo *et al.*, 2001).

2.2.2. Configurações e princípios básicos do laser

2.2.2.1. O ambiente a gás da câmara de ablação⁴

O ambiente da câmara de ablação (Figura 2.8) afeta as características do aerossol. Os gases mais utilizados na câmara são o hélio e o argônio, contudo a nuvem de aerossol acima do *pit* de ablação expande-se mais livremente no He quando comparado ao Ar, reduzindo a condensação de grandes partículas que podem ser depositadas no sistema de transporte do aerossol (Eggins *et al.*, 1998).

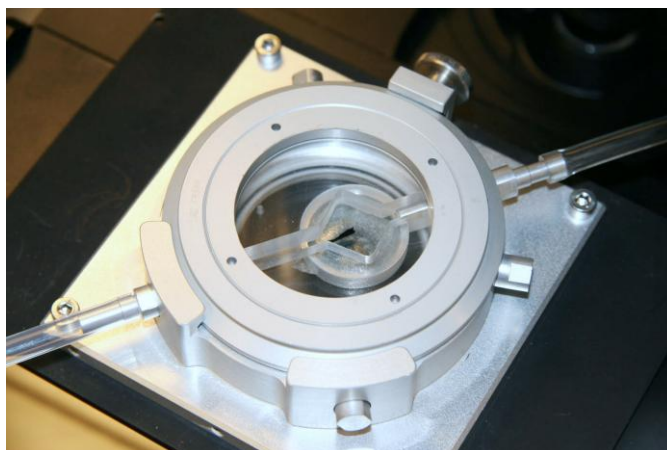


Figura 2.8. Câmara de ablação do LA-ICP-MS utilizada nesse trabalho.

2.2.2.2. Energia do laser

Para uma amostra ser vaporizada é indispensável suficiente densidade de energia. Essa densidade é chamada de irradiância (energia por área, W/cm^2) por pulso e descreve o fluxo do laser. O fluxo é a quantidade de energia total por área (J/cm^2) por pulso que atinge o alvo (Pettke, 2006).

Cada material tem uma energia mínima para sua retirada e caso isso não ocorra poderá se fragmentar. Energia heterogênea pode não retirar algumas partes do material e causar sua ruptura por falta de energia em alguns pontos, além de formar partículas grandes que são as principais responsáveis pelo fracionamento de elementos. Quando o feixe é

⁴ A câmara de ablação é o local de entrada da amostra em análises de sólidos. É equivalente a câmara de vaporização para análises de amostras líquidas.

homogêneo, pode-se obter análise de padrões e material desconhecido com condições idênticas de fluxo do laser e variáveis tamanhos de abertura do feixe para otimizar a resolução analítica nas amostras (Pettke, 2006).

2.2.2.3. Tipos de laser para ablação

A maioria dos experimentos utiliza o laser Nd:YAG (*neodymium doped yttrium aluminum garnet crystal*) ou o *excimer laser*. O sistema Nd:YAG (Figura 2.9) é um sistema de laser no estado sólido (*solid state laser*), e é amplamente empregado por ser relativamente barato, requerer pouca manutenção e ser facilmente incorporado dentro de pequenos sistemas de ablação comerciais. O *excimer laser* emprega uma câmara preenchida por gás em vez de cristais no estado sólido (Pettke, 2006). A operação desse tipo de laser depende de transições eletrônicas nas moléculas. Os átomos (A1) são elevados de um estado basal em que são repulsivos, ou seja, não existem em forma de moléculas diatômicas, para um estado de excitação dos elétrons (A2), denominado, em inglês, “*excited dimer*” ou “*excimer*” (Durrant, 1999).

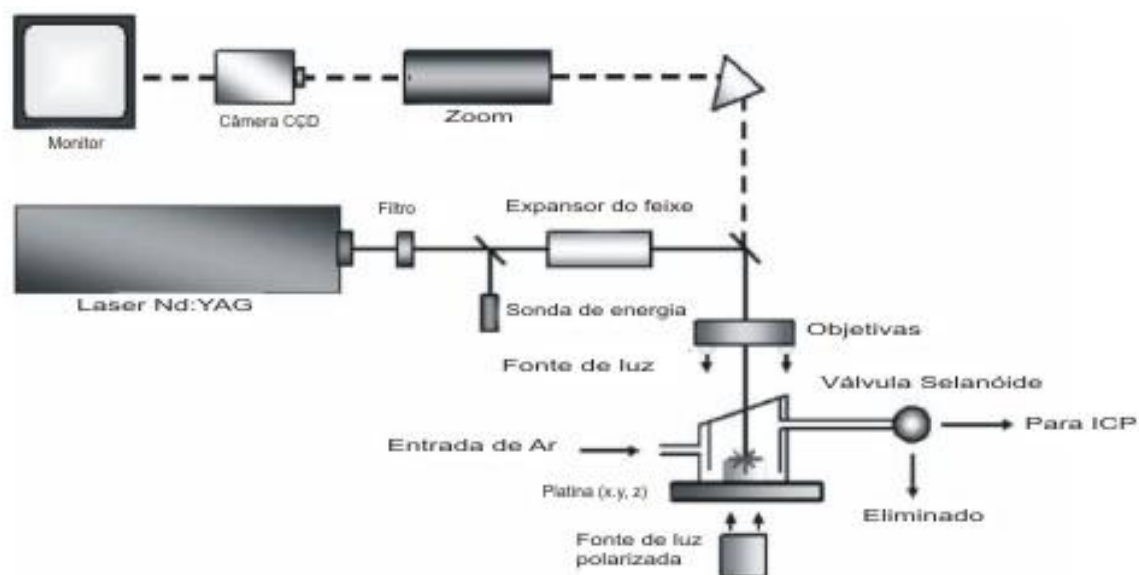


Figura 2.9. Esquema do sistema a laser do Nd:YAG (Agilent Technology, 2005).

2.2.2.4. Duração do pulso do laser

O fluxo de energia que atinge a amostra é proporcional à energia de saída do sistema. Para uma energia de saída fixa, quanto menor a duração do pulso maior a irradiância. Pulsos de curta duração permitem perda mínima de dissipação de calor, aumentando a quantidade de amostra vaporizada (Pettke, 2006).

Pulso do laser com duração em picossegundos aumenta a acurácia em relação aos nanossegundos, pois sua eficiência na ablação é maior, removendo maior quantidade de massa por unidade de energia. A melhora é relacionada à redução da nuvem de plasma e menor zona afetada por calor na amostra (Pettke, 2006).

2.2.2.5. Comprimento de onda do laser

Trata-se de parâmetro fundamental, uma vez que o comprimento de onda e a matriz do alvo definem a absorção da luz monocromática e sua refletividade. Estudos têm demonstrado (Jeffries *et al.*, 1996; Günther *et al.*, 1998) que comprimentos de onda mais curtos são mais adequados para análises geológicas quando se utiliza laser com pulsos em nanossegundos. Tal acontece porque comprimentos de onda curtos respondem melhor a silicatos e outros minerais transparentes. Consequentemente, um volume afetado por um dado pulso de laser é reduzido e desse modo a densidade de energia que atinge o material é maior.

Em geral, quanto menor o comprimento de onda maior a taxa de ablação e menor o fracionamento. Para o laser Nd:YAG, os principais comprimentos de onda são 213 e 266 nm. O *excimer laser*, por outro lado, tem comprimento de onda normalmente de 193 nm. Portanto esse tipo de laser é favorecido atualmente para pesquisas pontuais (Agilent Technology, 2005; Pettke, 2006).

O comprimento de onda pode ser afetado pela nuvem de plasma formada durante a análise. O feixe pode interagir com a pluma de plasma em expansão gerada nos primeiros instantes do processo de ablação, dependendo da duração do pulso. A energia do laser, dessa maneira, pode ser absorvida ou refletida pela nuvem (Liu *et al.*, 1999).

2.2.2.6. Forma da cratera de ablação

O perfil da energia espacial do feixe do laser também influencia na remoção da massa da amostra. O laser Nd:YAG geralmente tem perfil de feixe gaussiano, que forma crateras com forma cônica. Há, porém, lasers que formam perfis cilíndricos (Figura 2.10). A forma da parede da cratera influencia a resolução da profundidade, além de aumentar o fracionamento com o aumento da cratera (Russo *et al.*, 2001).

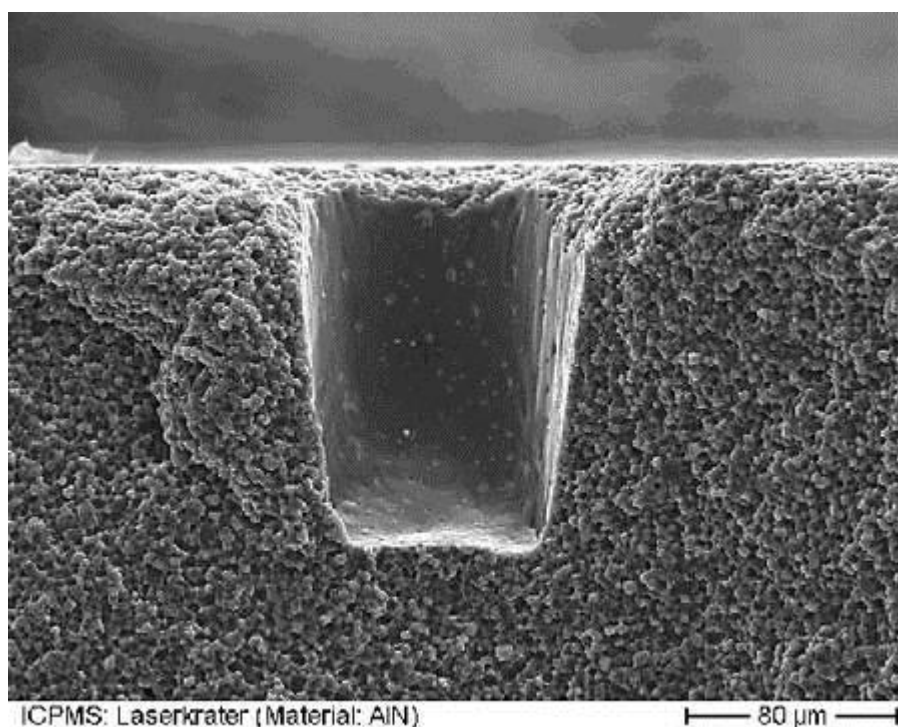


Figura 2.10. Imagem lateral de uma cratera de ablação de perfil cilíndrico (Fonte: *FRIEDRICH-ALEXANDER UNIVERSITÄT*).

2.2.3. Funcionamento

A ablação a laser pode analisar o material pontualmente, como uma microsonda, ou analisar todo o volume da rocha. O primeiro passo, a preparação da amostra, apresenta vantagem em relação a outras técnicas, uma vez que pouca ou nenhuma preparação é requerida para análise química no estado sólido (Pettke, 2006).

A calibração do aparelho é ponto desafiador na análise quantitativa de amostras sólidas. Não existe um método universal de calibração para todas as amostras. Há três grupos de calibração: matriz-compatível; introdução dual; e ablação diretamente do

líquido. Entre essas, a calibração matriz-compatível é a mais comum para análises de inclusões.

A calibração matriz-compatível é necessária porque a taxa de ablação (quantidade de massa vaporizada por pulso do laser) varia com a matriz da amostra. São comercializados alguns materiais para calibração, porém esses não cobrem todo tipo de rocha. Portanto, muitos laboratórios preparam seu próprio padrão de matriz-compatível, que inclui uma mistura de certo material da matriz com o material analisado (Günther *et al.*, 1997a).

O estágio de ablação consiste em uma lente, uma câmara de ablação e uma plataforma ajustável (Figura 2.11). As lentes podem ser incorporadas a um microscópio ótico. A câmara contém uma janela de sílica fundida e é preenchida por um gás inerte, geralmente argônio ou hélio, que respondem com alta taxa de transporte do material. A amostra é inserida dentro da câmara, onde se utiliza um feixe a laser para retirar uma pequena quantidade do material. O material é então levado por meio desse gás para um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP) para detecção isotópica (Taylor *et al.*, 1997).

A plataforma ajustável, geralmente controlada por computador, permite posicionar a amostra nas direções X, Y e Z. Dependendo do tempo do pulso do laser, diferentes perfis podem ser feitos, como perfil de profundidade, espacial, de superfície, análise de rocha total, entre outros (Russo *et al.*, 2001).

O volume da câmara e o tubo de transporte podem influenciar a densidade da amostra no ICP. Alto fluxo de gás reduz a deposição da amostra na câmara e no tubo de transporte, aumentando a eficiência do transporte (Russo *et al.*, 2001).

O pulso de energia pode ser medido antes ou depois da ablação, usando um sistema de detecção a laser que consiste em uma superfície de absorção de calor com um medidor (Taylor *et al.*, 1997).

Como mencionado acima, a maioria dos ICP-MS utiliza um sistema de quadrupolo para análise das massas. Sua principal característica é a habilidade de fazer uma varredura entre as massas selecionadas. A desvantagem ocorre quando grandes partículas estão presentes no material vaporizado, pois conduzem a uma mudança espacial (formam-se vales ou cristas no sinal) na nuvem de íons no ICP.

Os dados são adquiridos por meio de um *software* em que, para cada isótopo selecionado, é transmitido a intensidade do sinal por contagem por segundo (cps) no espectrômetro.

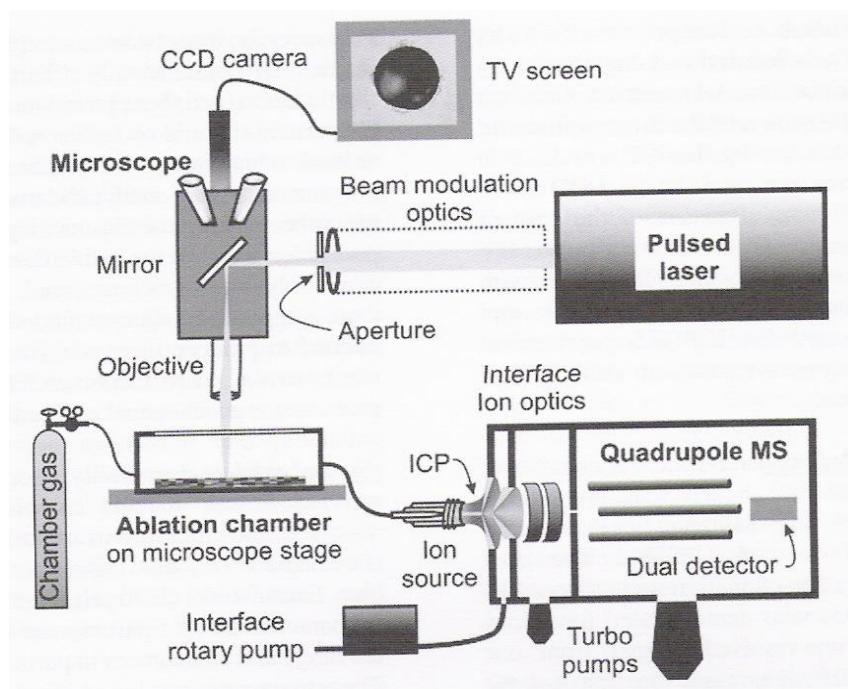


Figura 2.11. Esquema da configuração de um LA-ICP-MS, consistindo de uma fonte de laser, feixes com modulação óptica, microscópio equipado com câmera e TV (mostrando um *pit* de ablação), e um quadrupolo ICP-MS comercial sem célula de reação ou colisão dinâmica. A amostra localizada na câmara de ablação é atingida por um feixe a laser esquematicamente mostrado em cinza (Pettke, 2006).

2.2.4. Sinal do LA-ICP-MS

Na procura de otimizar o sinal do LA-ICP-MS, deve-se buscar a máxima ionização do aerossol no ICP, para minorar o fracionamento de elementos. Caso a ionização não seja completa, sua taxa irá variar para alguns elementos (como os refratários e não voláteis) em função da matriz da amostra (Pettke, 2006).

Além disso, o laser, ao penetrar na inclusão, poderá deparar-se com pequenas fases, resultando num sinal muito breve no gráfico gerado pelo ICP. Para o analista obter correta interpretação dos dados é preciso conhecer a curva de intensidade do sinal de transição das fases na inclusão e a duração do pulso do laser (isto é, a dispersão do sinal do sistema de transporte do aerossol) utilizado no *setup* do instrumento, além da quantidade de isótopos analisados pelo aparelho (Figura 2.12).

Um problema que pode diminuir a razão sinal/ruído é a interferência de massa. A mais comum é a interferência causada pelos íons poliatômicos formados pelos elementos mais abundantes na matriz e no plasma. Tal interferência pode ser corrigida matematicamente após a análise, baseado no conhecimento da abundância isotópica dos elementos de interferência (Pettke, 2006).

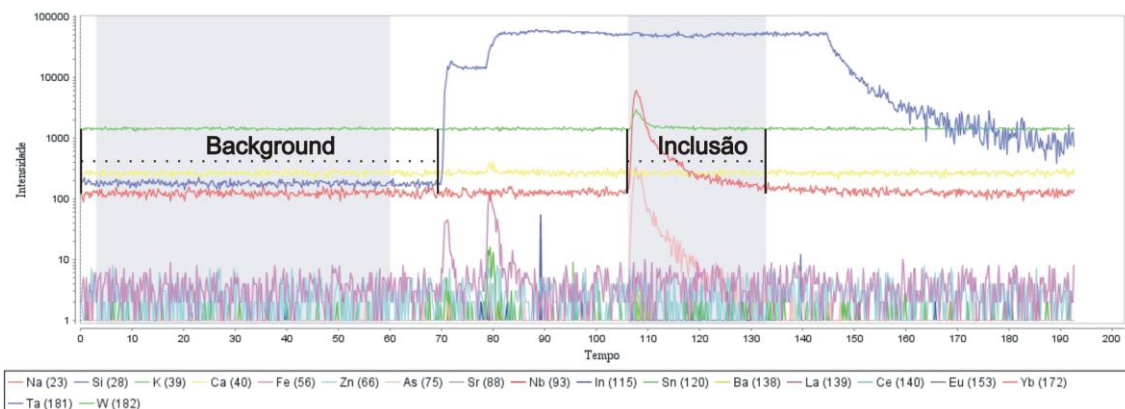


Figura 2.12. Típico sinal do LA-ICP-MS de uma inclusão fluida em quartzo analisada em seu volume total. O pico e o fim do sinal de sódio (Na) marca o intervalo da inclusão. Este gráfico representa uma das inclusões fluidas analisadas neste trabalho.

Geralmente, se a temperatura do plasma permanece constante e alta o suficiente, a maioria das interferências poliatômicas podem ser reduzidas, a níveis que, na prática, são negligenciáveis (Agilent Technology, 2005). Para alguns elementos, uma célula de reação dinâmica ou uma célula de colisão acoplada ao laser pode reduzir significativamente o problema (Hattendorf & Günther, 2000).

Quanto ao limite de detecção, Pettke (2006) cita alguns fatores que o diminuem: suficiente densidade de energia na amostra; homogeneização na distribuição de energia no *pit* de ablação; ablação a laser com o gás He para maximizar a sensibilidade analítica; *background* baixo e constante. Além desses, outros fatores são importantes na hora de reduzir o potencial de complicações nas análises: conhecimento dos sinais de transição, que geralmente são abruptos, e de possíveis interferências poliatômicas dependendo da material analisado e do plasma.

2.2.5. Análise do volume total

A análise dos dados de ICP-MS segue três passos principais. Os primeiros dados obtidos são do sinal do *background*. Em aproximadamente 50-60 s, o laser é ligado e penetra através do mineral hospedeiro e então atinge a inclusão. Quando completamente consumida, o laser é desligado. Assim, no sinal analítico, têm-se três intervalos: o intervalo do *background*, o que representa a composição do mineral hospedeiro e outro *a priori*, uma mistura entre o mineral hospedeiro e a inclusão (Figura 2.13).

De acordo com Leach & Hieftje (2000) a padronização externa determina a resposta do instrumento para todas as análises e corrige linearmente o *drift* instrumental. Cada resposta é então convertida para os dados de concentração dos dois intervalos de sinais, normalizando a abundância para um valor fixo de óxido-total (valores em 100% de peso, a menos que exista certa quantidade de água), no caso de análise em inclusões silicáticas, ou para a porcentagem de NaCl equivalente, para inclusões fluidas.

O segundo passo é separar o sinal da inclusão no sinal misto, inclusão-hospedeiro, ou seja, determinar a razão entre a massa da inclusão e a massa total ablacionada no intervalo da inclusão (Pettke, 2006). Isso é feito para cada inclusão, utilizando um padrão interno (Halter *et al.*, 2002a). Esse padrão é a concentração conhecida de um elemento na inclusão (nas fluidas geralmente é o sódio, como será visto mais adiante) onde a diferença de massa entre o elemento no hospedeiro e na inclusão seja conhecida. Uma vez que essa relação inclusão/hospedeiro seja determinada, a concentração de todos os elementos na inclusão pode ser quantificada por meio de procedimento matemático simples.

Segundo Heinrich *et al.*, (2003), a intensidade do sinal somente da inclusão, descartada a contribuição do mineral hospedeiro, considerando que os elementos presentes na inclusão são insignificantes no mineral hospedeiro, é dada por:

$$I_i^{\text{Inclusão}} = I_i^{\text{Mix}} - I_{\text{Cont}}^{\text{Mix}} \cdot \frac{I_i^{\text{Hospedeiro}}}{I_{\text{Cont}}^{\text{Inclusão}}} \quad \text{Eq. 2.1}$$

Onde, I é a intensidade do sinal com a correção do *background* em contagem por segundo, i é o elemento desconhecido, Mix é a soma do elemento na inclusão e no mineral hospedeiro e $Cont$ é a taxa de contagem no espectrômetro de massa por unidade de concentração de um elemento i no material atingido.

Entretanto, na maioria dos casos os elementos estão presentes em abundâncias diferentes tanto na inclusão quanto no hospedeiro. Consequentemente necessita-se realizar a deconvolução do sinal para determinar a composição apenas na inclusão (Halter *et al.*, 2002a). Utilizando a Equação 2.1, relacionando a intensidade do sinal integrado da inclusão fluída ao sinal do padrão externo e sua razão da concentração do elemento, obtém-se a proporção na inclusão. Esses são expressos em relação ao padrão interno:

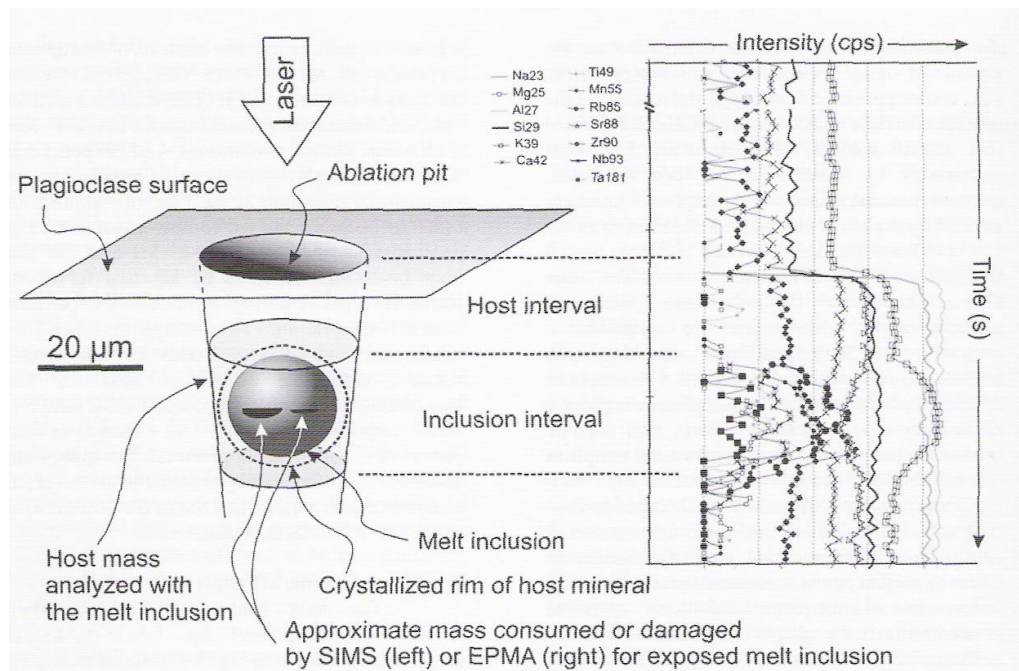


Figura 2.13. Representação esquemática da análise do LA-ICP-MS de uma inclusão inteira, com o resultado do sinal para uma inclusão em plagioclásio mostrado a direita. O consumo de massa aproximado para análises em microsonda eletrônica (*Electron Probe Micro-Analyzer - EPMA*) e espectrômetro de massa de íon secundário (*Secondary Ion Mass Spectrometry - SIMS*) é mostrado em preto para comparação (Pettke, 2006).

$$\frac{C_i^{\text{Inclusão}}}{C_{\text{Na}}^{\text{Inclusão}}} = \frac{C_i^{\text{Padrão}}}{C_{\text{Na}}^{\text{Padrão}}} \cdot \frac{|i^{\text{Inclusão}}|}{|i^{\text{Padrão}}|}$$

Eq. 2.2

Onde C é a concentração do elemento, i é elemento a ser calculada a sua concentração e Na é o sódio (calculado por meio de microtermometria). O próximo passo é combinar a proporção dos elementos do ICP-MS com os dados de microtermometria.

Durante o resfriamento, após o aprisionamento da inclusão, parte do mineral hospedeiro pode cristalizar na parede da inclusão. O valor obtido durante a ablação da inclusão inclui esse novo material além de uma parte desconhecida do mineral hospedeiro. O uso do padrão interno não requer conhecimento da quantidade de cristalização na parede

da inclusão, desde que a porção ablacionada inclua a inclusão durante a análise e seja utilizado nos cálculos o volume total (Halter *et al.*, 2004b).

2.2.6. Relevância estatística

A precisão de uma análise é definida de acordo com o problema geoquímico que se deseja resolver. No caso de inclusões, a precisão pode ser: para inclusões individuais, com incertezas analíticas associadas, representando um tiro simples na inclusão (precisão interna), ou a média de múltiplos tiros obtidos em uma única inclusão silicática (precisão externa); ou o cálculo da média de diversas análises em inclusões individuais de uma assembleia de inclusões (Pettke, 2006).

Necessita-se de excelente precisão analítica com alta resolução espacial para medidas de tiros individuais em inclusões silicáticas reaquecidas para homogeneização. Considerando-se vários tiros em diversas inclusões heterogêneas que pertençam à mesma assembleia é possível se construir o processo de aprisionamento destas (Faure & Schiano, 2005).

O conhecimento da geometria das assembleias de inclusões dentro dos minerais formadores da rocha é fator primordial para o estudo dos processos ígneos. Exatidão na precisão analítica é requerida para limitar a composição química da fonte do magma. Esses dois fatores aliados permitem traçar a evolução química da fusão residual em sistemas magmáticos (p. ex. Halter *et al.*, 2004b) ou investigar a distribuição dos elementos entre fases coexistentes como fusão e fluido (Audétat & Pettke, 2003).

2.2.7. Incertezas das instrumentações

No estudo de inclusões com dados obtidos a partir de feixes incidentes no material, em aparelhos como LA-ICP-MS, microsonda eletrônica (EPMA) e espectrômetro de massa com íon secundário (SIMS) ocorrem incertezas analíticas associadas, que serão brevemente discutidas.

Nas análises de elementos traços em tiros individuais na inclusão com concentrações próxima ao limite de detecção do instrumento, haverá incerteza nos cálculos estatísticos para qualquer técnica, a menos que o *background* do instrumento seja baixo.

Essas incertezas são de aproximadamente 50% ou mais e formam-se a partir da soma das incertezas mínimas para cada elemento analisado.

Propagação de erro no LA-ICP-MS de análises individuais inclui incertezas analíticas no sinal do mineral hospedeiro e do intervalo misto entre hospedeiro e inclusão (além dos cálculos estatísticos e variação do plasma) e incertezas na extrapolação da composição das inclusões do sinal de deconvolução do intervalo misto (Halter *et al.*, 2002a). Essa propagação não ocorre em tiros individuais na microsonda eletrônica e nem no espectrômetro de massa com íon secundário.

Para análises da inclusão inteira no LA-ICP-MS, as incertezas adicionais na composição dessa deriva da subtração da contribuição do mineral hospedeiro no sinal misto. Dessa forma, dados de inclusões silicáticas que não estão expostas na superfície da análise são menos precisos que análises de inclusões expostas por EPMA, SIMS e pelo próprio LA-ICP-MS. A incerteza ainda é maior quando a química da inclusão e do mineral hospedeiro é semelhante (Halter *et al.*, 2002a).

2.2.8. Características de técnicas de análise com micro-feixe

A maior vantagem do ICP-MS sobre outros equipamentos é a possibilidade de se analisarem inclusões heterogêneas, enquanto que em outros instrumentos, as inclusões precisam ser homogeneizadas até a temperatura de homogeneização. Nesse caso são, portanto, adicionadas inclusões ricas em água, que com o aquecimento perderiam voláteis, ou inclusões sulfetadas que são difíceis de vitrificarem (Halter *et al.*, 2004a).

O LA-ICP-MS não consegue analisar todos os elementos da tabela periódica. Os notoriamente mais complicados são aqueles na porção superior direita da tabela, com alto potencial de ionização (Figura 2.5). Voláteis como H, N e O são também muito complicados. Enxofre em silicatos, carbonatos ou fosfatos não pode ser analisado no quadrupolo devido interferência do O_2^+ . Carbono e cloro possuem pobre eficiência de ionização e elevado sinal do *background*, podendo não gerar bons valores devido alto limite de detecção nas inclusões. Portanto, desde que as inclusões possam ser homogeneizadas, esses elementos citados podem ser analisados por SIMS ou até mesmo por EPMA (Pettke, 2006).

Os voláteis são de extrema importância, devido sua abundância em fusões, afetando a dinâmica do magma e cristalização dos minerais. Esses gases podem ser medidos através da técnica de espectroscopia no infravermelho com transformação de Fourier (Fourier Transform Infra Red Spectroscopy – FTIR) ou SIMS.

Para análises de água com 2% em peso ou mais, a Espectroscopia Raman tem sido utilizada. Tem como ponto positivo o fato de a inclusão não precisar estar localizada na superfície, o que minimiza os problemas de contaminação ou mudanças entre a inclusão e o ar. Essa é uma característica também do LA-ICP-MS, fazendo com que muito mais inclusões estejam disponíveis para análises numa única sessão analítica.

Quando comparado a outras técnicas como EPMA e SIMS, o LA-ICP-MS apresenta resolução analítica inferior. Assim, a tendência da concentração dos elementos em pequena escala apresenta melhores resultados com aqueles métodos comparados ao LA-ICP-MS, principalmente para inclusões menores que 20 μm . O LA-ICP-MS é uma técnica destrutiva, consumindo completamente a inclusão para análises de volume total da amostra, impossibilitando futura análise da mesma inclusão. Isso já não ocorre com a EPMA e SIMS, uma vez que o consumo do material é mínimo.

Para caracterização química geral por intermédio de uma assembleia de inclusões o LA-ICP-MS é a melhor ferramenta, uma vez que é o único instrumento com capacidade de analisar tantos elementos dentro de uma única sessão analítica (20 a 50 elementos em aproximadamente 100 inclusões, mais hospedeiro, por dia). Esse grande volume de dados permite identificação e exclusão de inclusões não representativas. Soma-se o fato de o ICP-MS providenciar uma análise química do hospedeiro próximo à inclusão, checando dessa forma qualquer zoneamento composicional que o mineral apresente.

A Tabela 2.1 apresenta um resumo com técnicas e aplicações no estudo de inclusões por LA-ICP-MS.

2.2.9. Padrões

Padrões para microanálises são materiais que funcionam como calibradores dos instrumentos para a realização de medidas quantitativas ou semiquantitativas. A fim de serem reconhecidos e utilizados com segurança, deve-se ter precisão em suas análises

(Kent *et al.*, 2004). Os padrões mais utilizados no mercado são os do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) (Pearce *et al.*, 1997; Rocholl, 1998; Rocholl *et al.*, 2000).

Para análises de inclusões em LA-ICP-MS, pode-se optar pelo uso de diversos padrões que sejam ou não confeccionados pelo NIST. Entre os padrões criados por esse instituto encontram-se: NIST SRM 610 (SRM – *Standard Reference Material*), NIST SRM 611, NIST SRM 612, NIST SRM 613, NIST SRM 614, entre outros. Entretanto, há diversos padrões confeccionados por outros institutos tais como: BHVO-2G, BHVO-2, BCR-2G, JB-2, WS-E, W-2, AGV-1, AGV-2 (Serviço Geológico dos Estados Unidos – USGS; Kent *et al.*, 2004), BSC-313/1, RGM-1, BR-K1, BR-FR2 (Flem *et al.*, 2002), KL2-G, GOR132-G, GOR128-G, ATHO-G, T1-G, StHs6/80-G, ML3B-G (Instituto Alemão Max-Planck; Jacob, 2006; Tiepolo *et al.*, 2004). Neste trabalho, o padrão utilizado como calibrador do instrumento foi o NIST SRM 610.

Tabela 2.1. Desenvolvimento das técnicas e aplicações para análise de volume total de inclusões por LA-ICP-MS (Pettke, 2006).

Desenvolvimento	Aplicação	Comentários	Referência
Primeira análise quantitativa de inclusões silicáticas completamente cristalizadas	Distribuição de elementos no fluido e na fusão em um estágio magmático-hidrotermal	Quantificação usando dados do EPMA de inclusões homogeneizadas	Audétat <i>et al.</i> , 2000a
Primeira análise de inclusões silicáticas em LA-ICP-MS no modo DRC	Melhoras no limite de detecção para Ca e Fe usando Célula de Reação Dinâmica (Dynamic Reaction Cell – RDC)	Concentração constante de Al do EPMA usado para quantificação	Günther <i>et al.</i> , 2001
Estratégia para a quantificação de sinal matemático para volume total de inclusões	Quantificação química de inclusões com sondagem também do mineral hospedeiro com qualquer composição química.	Dados da composição individual das inclusões com incertezas analíticas associadas	Halter <i>et al.</i> , 2002a
Primeira análise de inclusão sulfetada	Estimativa da razão Cu/Au em fontes magmáticas de depósito do tipo pórfiro	Calibração de inclusões sulfetadas utilizando vidro silicático SRM610 do NIST	Halter <i>et al.</i> , 2002b

Desenvolvimento	Aplicação	Comentários	Referência
Dados para inclusões altamente fracionadas em granitos estéreis	Distribuição dos elementos na fusão e no fluido em cavidades miarolíticas altamente fracionadas	Concentração da razão Mg/Al usado para quantificar inclusões silicáticas	Audétat & Pettke, 2003
Demonstração da acurácia da análise de volume total por LA-ICP-MS	Comparação de dados entre volume total de inclusões (cristalizada ou reaquecida) por LA-ICP-MS e análise de tiros por EPMA e SIMS	Avaliação da acurácia em dados de volume total de inclusões em LA-ICP-MS	Pettke <i>et al.</i> , 2004
Demonstração da acurácia da análise de volume total por LA-ICP-MS	Dados de inclusões em plagioclásio e piroxênio coexistentes	Dados acurados do LA-ICP-MS para Fe, Co, Ni, Cu por padronização utilizando o SRM610 do NIST	Halter <i>et al.</i> , 2004a
Distribuição de Cu-Au entre inclusões sulfetadas e silicáticas coexistentes	Construção dos processos da fonte magmática relevantes para a formação de depósito do tipo pórfiro	Identificação de valores menores para Cu e Au em magmas andesíticos	Halter <i>et al.</i> , 2005
Caracterização química de inclusões com halita	Construção da gênese de mineralização de EGP em veios de quartzo do Complexo Ígneo Sudbury.	Fusões de halogenetos distinguido por inclusões de halita por meio de elementos traços	Hanley <i>et al.</i> , 2005

O NIST SRM 610 é equivalente ao NIST SRM 611, diferindo quanto ao tamanho da camada. O primeiro tem uma camada de 3 mm, enquanto o último, apenas 1 mm. O mesmo ocorre com NIST SRM 612 e 613, respectivamente.

De acordo com o *National Institute of Standards and Technology*, os padrões NIST SRM 610, 611, 612, 613, 614, 616 são homogêneos e apresentam até 60 elementos traços com concentrações de aproximadamente $500\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (610 e 611) e $50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (612 e 613), $1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (614) e $0,02\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (616) (Jacob, 2006). Contudo, Pearce *et al.*, (1997) averiguou que esses valores são de aproximadamente $400\pm 100\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para os NIST SRM 610 e 611, e $38\pm 12\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para os NIST SRM 612 e 613, e Hinton (1999) também afirma que esse valor é realmente inferior ao declarado pelo NIST. De acordo com o primeiro autor, os elementos certificados em cada padrão são em número de oito (Fe, Mn, Ni, Rb, Sr, Pb, Th e U para NIST SRM 610 e 611; Fe, Ni, Rb, Sr, Ag, Pb, Th e U para NIST SRM 612 e 613).

Para Barnes *et al.*, (1973) os valores de U não variaram acima de 0,5% em análises no NIST 610 realizadas em dois laboratórios distintos. O mesmo se deu para o Sr (variação

máxima de 0,3%) em Moore *et al.*, (1973). De acordo com Hinton *et al.*, (1995) o NIST 610 pode ser considerado um padrão homogêneo.

Para elementos maiores, análises realizadas por Pearce *et al.*, (1997) obtiveram os seguintes resultados (em % de peso de óxido): SiO₂ (72,76); Al₂O₃ (2,10); CaO (11,27); Na₂O (13,79). Para TiO₂, FeO, MgO, MnO, K₂O, P₂O₅ e Cl todas as análises deram valores menores que 0,1. A tabela 2.2 apresenta as análises de elementos existentes no padrão NIST SRM 610.

De acordo com Hinton *et al.*, (1995) a heterogeneidade do padrão NIST SRM 610 é menor que 1%. Kent *et al.*, (2004) estudaram a concentração de elementos terras raras em onze materiais geoquímicos de referência internacional, entre eles o NIST SRM 610, 612 e 614. Os desvios padrão da réplica das análises foram menores do que 1%. Em particular, as análises do NIST SRM 610 apresentam valores de abundância de terras raras menores que 2%.

2.3 METODOLOGIA DE ANÁLISE DE INCLUSÕES FLUIDAS DE ROCHAS DO MACIÇO MANGABEIRA.

2.3.1. Agilent 7500ce

As análises de inclusões fluidas foram realizadas no Laboratório de Geologia da *Virginia Polytechnic Institute (Virginia Tech)*, em Virgínia, Estados Unidos, por esta pesquisadora. O laboratório é equipado com o LA-ICP-MS modelo *Agilent 7500ce quadrupole ICP-MS* e um *excimer laser (ArF)* de 193 nm *Lambda Physik Geolas* com gás hélio (Figura 2.14). Apresenta sistema de reação do tipo *Octopole*, capaz de aprimorar a sensibilidade e potência antes da chegada do material ao ICP-MS. Complementa o aparelho um microscópio Olympus com objetivas de 5x, 10x, 25x, uma plataforma ajustável que permite posicionar a amostra nas direções X, Y e Z, um computador para configuração do aparelho e armazenamento dos dados, e uma câmera para visualização da amostra no computador.

Embora análises comparativas dos parâmetros do LA-ICP-MS utilizado não tenham sido realizadas, a melhor precisão das análises (Tabela 2.4), comparada aos resultados

obtidos na literatura, aponta para a excelência dos parâmetros do instrumento instalado no laboratório da *Virginia Technology University*.

O uso do laser com comprimento na região do ultravioleta pelo GeoLas™ Pro apresenta muitas vantagens em relação àqueles no infravermelho, entre eles a formação de partículas menores no aerossol e conseqüentemente menor fracionamento dos elementos (<10% para 193 nm; Durrant, 1999; Günther & Heinrich, 1999). Acrescenta-se o fato de menores comprimentos de onda resultar em melhor resolução espacial, menor fracionamento dos elementos e aprimoramento na precisão analítica (Durrant, 1999).



Figura 2.14. *Agilent 7500ce quadrupole ICP-MS* do Laboratório de Geologia da Virginia Polytechnic Institute.

Recentemente, o uso de laser de femtossegundos tem sido utilizado em análises por LA-ICP-MS e tem mostrado significativa redução na dependência da matriz (Wälle, 2009). O menor comprimento de onda desse laser permite a produção de aerossol mais fino quando comparado a outros tipos de lasers e, portanto, diminui o fracionamento de elementos (Koch & Günther, 2007).

O hélio foi o gás utilizado na câmara de ablação. Embora não haja análises com o argônio como o gás da câmara de ablação para comparar, diversos trabalhos apontam para a maior eficiência do hélio como gás carreador em relação ao argônio. Para aquele, as partículas são condensadas com menores diâmetros e auxiliam na redução do fracionamento (embora não o reduza a zero) quando comparado ao Ar (Eggins *et al.*, 1998; Günther & Heinrich, 1999; Aeschliman *et al.*, 2003).

Segundo Günther & Heinrich (1999), o uso conjunto do laser 193 nm e hélio aumenta em duas a três vezes a sensibilidade do instrumento relacionado ao uso de argônio

como gás carreador e outro tipo de laser. De acordo com Kuhn *et al.*, (2004), o uso de He na câmara de ablação melhora os resultados das análises químicas quando se utiliza laser com pulsos em nanossegundos, uma vez que reduz o tamanho das partículas e diminui a deposição dessas na superfície da amostra.

O sistema de plasma utilizado no GeoLas™ Pro tem baixa efetividade na decomposição de espécies de óxidos (MO^+). Essa limitação, porém, é suprida pelas células de colisão e reação, desenvolvidas especialmente para remover espécies poliatômicas. Visto que as análises não apresentaram interferências poliatômicas, sequer para os elementos mais difíceis de serem analisados, tais como Fe, K e Ca (Agilent Technology, 2005), considera-se que a célula de reação/colisão utilizada mostrou-se eficiente para essas análises.

O quadrupolo utilizado, modelo 7500ce, conta com uma *shielded torch* (“tocha blindada”). Segundo Aeschliman *et al.*, (2003), esse tipo de tocha aumenta a sensibilidade do instrumento em um fator entre 5 a 20 (dependendo da m/q), enquanto mantém baixo *background* e alta precisão. Segundo o manual Agilent Technology (2005), essa tocha tem a habilidade de eliminar interferências poliatômicas baseadas no argônio, permitindo medição de potássio, cálcio e ferro em níveis de até ppt. Esse tipo de tocha também elimina efetivamente o sinal de *background* para elementos facilmente ionizáveis, tais como Na e Li, melhorando o limite de detecção para esses elementos.

2.3.2. Preparação da amostra

Para realizar análises de inclusões fluidas por LA-ICP-MS, é necessário que a amostra seja descolada da lâmina bipolida e quebrada em pequenos fragmentos (semelhante às análises microtermométricas), em razão de a câmara de ablação possuir diâmetro de apenas 1,8 cm. Durante o estudo petrográfico, é ideal que sejam tiradas fotos das inclusões a serem analisadas, a fim de possibilitar que elas sejam encontradas com maior facilidade no microscópio do LA-ICP-MS.

Para inclusões vítreas, quando se pretende analisá-las sem, contudo, atingir o mineral hospedeiro, há diferença na preparação da amostra. Em cristais individuais, o grão é montado em um cilindro de policarbonato, de 3,2 mm de diâmetro por 1,3 cm de altura, preenchido por epóxi (Figura 2.15). Após a montagem, o grão é desbastado e polido até que a inclusão aflore. Os detalhes para a montagem dos grãos podem ser encontrados em Thomas & Bodnar (2002).

Tabela 2.2. Dados da composição ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) do NIST SRM 610. na = número total de análises incluída na média geral, média geométrica e mediana. Máx e mín= valores máximo e mínimo dos resultados analíticos. Média geométrica = média aritmética de todas as análises. Média preferencial = média aritmética daquelas análises cujo desvio padrão da média geral está entre ± 1 . DPMP = desvio padrão da média preferencial; n = número de análises incluídas na média preferencial; NIST = valor certificado do NIST (aberto) e valores de informação (em chaves). Modificada de Pearce *et al.*, (1997).

	Número de Análises (na)	Média	Desvio Padrão	Máx	Mín	Mediana	Média geométrica	Média preferencial	DPMP	n	NIST
Ag	8	235,4	29,0	267	180	238,5	233,7	239,4	18,6	6	{254}
As	7	330,1	35,4	406	303	317	328,6	317,4	12,4	6	
Au	7	22,7	5,3	31	15,63	22,6	22,2	22,5	3,5	5	{25}
B	9	332,4	72,1	368	141	356	321,4	356,4	7,3	8	{351}
Ba	9	565,1	285,5	1160	382	424	518,3	424,1	29,3	7	
Be	9	469,0	34,9	540,67	421	452	467,9	465,6	19,2	7	
Bi	10	326,4	99,7	430	113,7	372,5	307,0	357,7	49,0	7	
Cd	6	269,6	67,1	393	187	259	263,2	259,4	4,7	4	
Ce	12	462,6	57,6	611	384	451,1	459,6	447,8	16,8	9	
Cl	2	470,0	0,0	470	470	470	470,0	470	0,0	2	
Co	14	374,8	82,8	444	135	396,5	361,6	405	22,9	12	{390}
Cr	9	415,0	49,5	485	343	406	412,4	405,2	32,3	6	
Cs	7	429,4	191,3	840	259	369	401,9	360,9	67,5	6	
Cu	13	421,7	42,0	486	343	428	419,7	430,3	23,6	10	{444}
Dy	7	420,2	39,9	466	343	429	418,5	426,5	18,0	5	
Er	9	440,1	54,8	526	360	436	437,2	426	23,9	6	
Eu	9	479,6	110,1	731	357	442,7	469,9	461,1	52,1	7	
Fe	11	430,3	79,3	517	260	455	422,2	457,1	22,2	8	458
Ga	11	443,8	28,7	501,3	395	436,5	443,0	438,1	11,3	8	
Gd	9	437,2	69,6	556	331	430,53	432,4	419,9	25,2	6	
Ge	5	433,3	38,8	496	391,3	426	431,9	426,3	9,5	3	
Hf	10	419,1	50,3	477	312,7	418	416,1	417,7	28,2	7	
Ho	8	445,7	46,4	511	358	444,9	443,5	449,4	24,6	6	
In	7	423,9	54,7	474	319	449	420,5	441,4	32,0	6	
K	6	671,7	456,6	1600	442	487,5	591,1	486	45,7	5	{461}
La	12	509,2	138,0	794	386	448	494,6	457,4	72,4	10	
Li	10	464,2	61,4	536,3	354	487,9	460,2	484,6	21,7	7	

Lu	11	431,0	46,9	497	332	440	428,6	434,7	31,0	9	
Mg	5	465,6	370	511	421	472	464,4	465,3	26,6	3	
Mn	11	419,2	75,4	495	216	440,8	410,9	433,3	31,8	9	485
Mo	10	363,5	57,7	427	276	389,5	359,1	376,8	45,0	7	
Nb	8	373,7	97,8	458	225	428,1	360,9	419,4	57,6	6	
Nd	10	455,6	79,3	598	364	430,6	449,8	430,8	37,5	7	
Ni	11	437,5	74,9	603,8	316	441	431,7	443,9	24,2	8	458,7
P	2	342,5	53,1	380	304,9	342,5	340,4	342,5	53,1	2	
Pb	18	409,0	31,6	448	301,4	417	407,7	413,3	15,4	16	426
Pr	9	432,7	57,6	505	318	441	429,1	429,8	30,0	6	
Rb	10	435,0	27,4	501,97	400	429,5	434,3	431,1	11,4	8	425,7
Re	4	192,9	192,9	460,4	37	137	124,3	103,7	90,0	3	
Sb	6	345,9	60,5	394	233	362,2	340,7	368,5	27,5	5	
Sc	9	432,1	47,1	486	315	444	429,4	441,1	9,6	7	
Se	3	110,7	3,1	114	108	110	110,6	109	1,4	2	
Sm	9	484,5	69,9	610	417	458	480,4	450,5	20,6	7	
Sn	5	391,3	54,5	458	309,4	404	388,1	396,3	17,8	3	
Sr	11	479,6	44,0	515,5	377	498	477,6	497,4	18,3	9	515,5
Ta	11	365,9	125,7	525	134	340,13	342,0	376,6	77,6	7	
Tb	10	443,5	75,9	585	328	454,9	437,6	442,8	22,4	6	
Th	14	448,0	69,1	539	249	456,3	441,8	450,6	27,8	11	457,2
Ti	13	428,2	66,5	524,43	257	437,3	422,6	434	14,7	9	{437}
Tl	9	61,9	5,2	70	52	61,19	617	61,2	2,1	6	{61,8}
Tm	9	431,4	45,4	517	366	422,6	429,3	420,1	19,2	6	
U	17	453,2	27,3	513,3	413	461,3	452,5	457,1	13,6	11	461,5
V	12	422,1	79,3	494,2	206	435,1	412,9	441,7	42,7	11	
W	4	425,5	44,6	467	366	434,5	423,7	445,3	25,0	3	
Y	10	440,2	66,9	531,47	271	448	434,6	449,9	19,3	8	
Yb	9	467,2	52,2	574	450,6	450,6	464,7	461,5	30,6	7	
Zn	12	447,2	30,7	494,27	451	451	446,3	456,3	19,2	8	{433}
Zr	10	435,1	26,6	482,37	435,5	435,5	434,3	439,9	7,8	7	

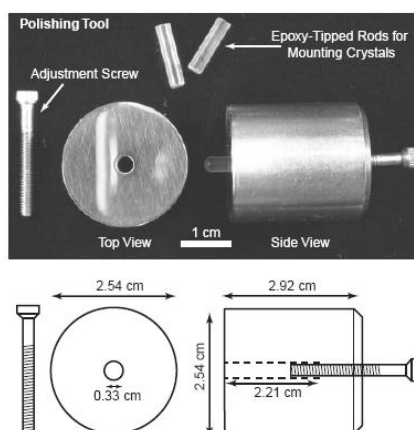


Figura 2.15. Fotografia (superior) e de desenho esquemático (inferior) da ferramenta de polimento utilizada para análises de *melt inclusions*. No centro do cilindro metálico é inserido um cilindro de époxi com o grão colado em sua superfície (Thomas & Bodnar, 2002).

2.3.3. Parâmetros de análise

Os parâmetros do instrumento utilizados para as análises deste trabalho encontram-se na Tabela 2.3. O fluxo de gás hélio foi de $\sim 0,5$ l/min dentro da célula de ablação, sendo esta de $\sim 1,5$ cm³. O tempo de estabilização do instrumento foi de 3 ms. Tempo de estabilização é o tempo que o sinal do detector leva para estabilizar. Curtos tempos de estabilização permitem ao LA-ICP-MS a aquisição de dados do sinal de transição (Longerich *et al.*, 1996).

O tempo de permanência por isótopo foi de 10 ms para todos os elementos. De acordo com Longerich *et al.*, (1996), tempos de permanência mais curtos geram maior erro de estabilização, comparados a tempos mais longos. Na escolha desse parâmetro, portanto, opta-se por um tempo mais longo, capaz de maximizar a eficiência da contagem, ou mais breve, que permite ao sistema se aproximar, matematicamente, do ideal da aquisição de dados simultâneos. O tempo de estabilização para espectrômetros de massa quadrupolar varia de 0,1 a 10 ms, uma vez que tempos maiores que 10 ms resultam em aumentos pequenos, mas insignificantes na eficiência de contagem e varrem menos massa no período de aquisição total.

O número de pontos por pico foi definido como um por medida. Longerich *et al.*, (1996) consideram esse valor ideal, pois resulta em: (i) máximo sinal; (ii) variação mínima de intensidade com qualquer mudança na calibração de m/q ; (iii) máxima eficiência de contagem (fração do tempo total utilizado para aquisição de dados) quando o tempo de varrimento total é fixo; e (iv) aumento na sensibilidade do instrumento. A densidade de energia na amostra foi

de aproximadamente 7 J/cm^2 e é função da abertura do feixe, que variou entre 5 e 44 μm , de acordo com o tamanho das inclusões.

Tabela 2.3. Parâmetros de aquisição dos dados e do instrumento (LA-ICP-MS) utilizados no presente trabalho.

Excimer 193-nm ArF laser GeoLasPro	
Energia de saída	150 mJ
Densidade de energia por pulso	7 J/cm^2
Taxa de repetição	5 Hz
Tamanho do <i>pit</i>	Entre 05 e 44 μm
Volume da célula de ablação	$\sim 1.5 \text{ cm}^3$
Fluxo da célula de gás (He)	$\sim 0.5 \text{ l/min}$
Quadrupolo – ICP-MS Agilent 7500ce	
Fluxo do gás auxiliar	1.18 l/min Ar
Potência RF	1500 V
Modo de detecção	Faixa linear dinâmica com 8 ordens de magnitude
Tempo de estabilização do quadrupolo	3 ms
Parâmetros de aquisição dos dados	
Varreduras por leitura	1
Leitura por réplica	200 – 300
Réplicas	1
Tempo de permanência por isótopo	10 ms
Pontos por pico	1 por medida
Padrão Externo	NIST 610

Entre os parâmetros de aquisição dos dados, a varredura é definida como um ciclo do espectrômetro de massa em que os dados são adquiridos em cada um dos valores de m/q . A leitura é a média do número de varreduras, enquanto a réplica é a média de leituras (Longerich *et al.*, 1996).

2.3.4. Método de análise e interpretação dos gráficos

Após a preparação e análises microtermométricas, insere-se a amostra no LA-ICP-MS para a realização das análises. Para quantificação dos elementos, a rotina do instrumento conta com a calibração relativamente simples do instrumento por meio de padrões externos e internos para o cálculo dos elementos na amostra (Fryer *et al.*, 1995).

2.3.4.1. Padrão externo

Entre o universo de padrões disponíveis para caracterização das amostras do maciço Mangabeira, o NIST SRM 610 foi selecionado como padrão externo. Para cada sessão

analítica foram realizadas duas análises antes e duas após as análises nas inclusões. Esse método padrão-padrão-amostras-padrão-padrão permite a correção do *drift* instrumental e a confirmação da homogeneidade do padrão, evidenciado quando o sinal dos elementos no gráfico é paralelo (Figura 2.16). Isso equivale a dizer que a taxa de todos os elementos analisados é constante com o tempo.

Cada sessão contou com aproximadamente dezoito análises, entre inclusões fluidas e minerais hospedeiros. O limite aproximado de vinte análises entre os padrões garante aprimoramento no cálculo do *drift* instrumental, uma vez que essas serão feitas numa mesma base horária (Longerich *et al.*, 1996).

Alguns fatores levaram à escolha do NIST SRM 610 como padrão externo: apresenta matriz compatível com o material de análise; a concentração nominal de 500 µm nesse padrão é a mais alta na série de padrões 600 (610-619 – Pearce *et al.*, 1997; Hinton, 1999), permitindo maior sensibilidade do instrumento (Durrant, 1999); todos os elementos analisados estão contidos nesse padrão (embora apenas Fe e Sr são certificados para os elementos analisados); NIST SRM 610 (e 611) apresentam conteúdo de elementos traços mais uniformes que os NIST SRM 612 e 613 (Flem *et al.*, 1999); pode ser considerado homogêneo para medidas repetidas em uma área de 1 mm² (Hinton *et al.*, 1995); e, por último, esse padrão tem sido bem caracterizado (Pearce *et al.*, 1997; Rocholl *et al.*, 1997).

Em relação a essa última característica, a incerteza na concentração dos padrões tem mostrado ser uma das maiores fontes de erro em análises por LA-ICP-MS. O uso de múltiplos padrões (como calibração em multipontos), durante a análise de uma amostra com “conhecida” concentração dos elementos (Potts *et al.*, 2008), minora o erro na abundância do elemento quando comparado ao uso de um único padrão. Contudo, em todas as análises do padrão NIST SRM 610, observou-se a homogeneidade nos resultados, ou seja, o gráfico foi apresentado como um platô, sem alteração na intensidade do sinal dos elementos.

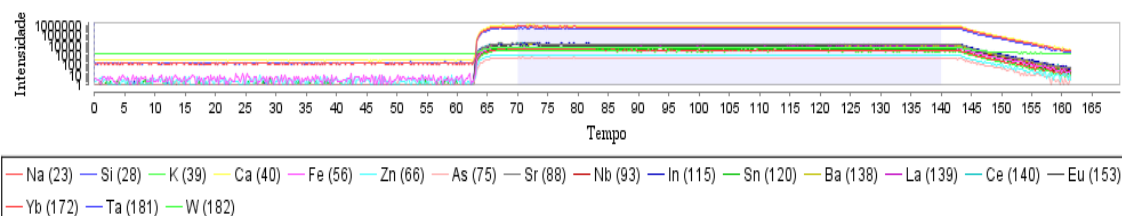


Figura 2.16. Análise de um padrão NIST 610 por LA-ICP-MS. A região em azul mostra a homogeneidade do padrão enquanto o laser permanece ligado.

2.3.4.2. Padrão interno

O padrão interno corrige as variações de intensidade absoluta do sinal da amostra em relação aos efeitos de matriz e aos parâmetros do laser, aprimorando a calibração do instrumento (Longerich *et al.*, 1996; Durrant, 1999).

A concentração (equivalente) de sódio em cada inclusão foi primeiramente estimada com base em análises microtermométricas, a partir da salinidade aparente baseada na temperatura de fusão do gelo ou de dissolução da halita.

Essa concentração foi usada como padrão interno para o cálculo da abundância (em valores absolutos) de todos os elementos dentro da inclusão (Günther *et al.*, 1997b). O uso desse padrão implicou na concentração dos outros elementos baseados no valor selecionado. Dessa forma, ao se alterar o valor do padrão interno alteram-se também a concentração de todos os elementos analisados.

Em uma breve revisão da literatura a respeito de análises de inclusões fluidas e silicáticas com o uso do LA-ICP-MS, observa-se que a maior parte dos trabalhos aplicam os resultados em valores absolutos (Audétat *et al.*, 1998, 2000a; Müller *et al.*, 2001; Heinrich *et al.*, 2003; Gagnon *et al.*, 2004; Graupner *et al.*, 2005), enquanto alguns autores os inserem em valores relativos (Sheperd & Chenery, 1995; Kotzeva *et al.*, 2011), com razões X/Na (elemento analisado/sódio).

De acordo com Audétat *et al.*, (2000b), inclusões fluidas dominadas por outros cátions que não o sódio apresentam resultados com incerteza de no máximo 50% na maioria dos casos. Esse valor pode parecer, à primeira vista, muito elevado, entretanto, é aceitável, uma vez que a abundância dos elementos em inclusões fluidas varia em muitas ordens de magnitude.

A fim de se obter os valores absolutos da concentração dos elementos, é necessário que se conheça o efeito de outros componentes dissolvidos no fluido que não o NaCl, e que alteram a temperatura de fusão do gelo, da hidrohalita, do clatrato ou da halita. A fórmula empírica

$$\text{NaCl}_{\text{equiv wt\%}} = C_{\text{NaCl}} + 0,5 \cdot \sum [C_{\text{KCl}} + C_{\text{CaCl}_2} + C_{\text{FeCl}_2} \dots] \quad \text{Eq. 2.3}$$

é aplicada para se recalcular essas temperaturas baseadas no valor absoluto (e não equivalente) de sódio, sendo C a concentração do sal no fluido. Entretanto, de acordo com

Heinrich *et al.*, (2003) apenas os cátions com razão X/Na > 0,1 alteram significativamente a concentração dos elementos.

A escolha dos elementos maiores a serem analisados considerou os resultados de análise de rocha total (Anexo 2). Manganês, magnésio, fósforo e titânio mostram resultados em análises de rocha total ≤ 1.000 ppm (0,1 wt%). Não se espera abundância significativa na inclusão para alterar os resultados utilizados como padrão interno (temperatura de fusão do gelo e de dissolução da halita) e, portanto, não foram analisados.

Os elementos escolhidos foram sódio, potássio, cálcio e ferro, pois esses geralmente estão presentes em concentração que pode alterar as temperaturas acima citadas. Silício foi utilizado para monitorar os dados, por estar presente em abundância nos hospedeiros. O sódio, em geral o elemento mais abundante nas inclusões fluidas, foi utilizado como padrão interno, sendo calculado com base nos dados microtermométricos.

Dessa forma, o valor absoluto do cloreto de sódio foi calculado segundo a equação 2.3, considerando-se no somatório os elementos sódio, potássio, cálcio e ferro, uma vez que para a maior parte das inclusões, esses foram os elementos que apresentaram X/Na > 0,1. As concentrações dos cloretos (x na equação 2.4) foram calculadas a partir dos dados obtidos do LA-ICP-MS, por regra de três simples, a exemplo desse cálculo para KCl (análise CF3-2(2)):

$$\frac{74,551 \text{ (Peso atômico KCl)}}{x \text{ (KCl)}} = \frac{39,098 \text{ (Peso atômico do K)}}{7.109,839 \text{ (valor do K na inclusão CF3-2(2))}} \quad \text{Eq. 2.4}$$

A concentração foi calculada para as moléculas NaCl, KCl, CaCl₂ e FeCl₂. Os valores foram aplicados à Equação 2.3 e obtido o valor de NaCl_{absoluto}. O resultado obtido do LA-ICP-MS foi recalculado para Na_{absoluto}, visto que o programa dá a saída dos dados baseado no elemento sódio e não na molécula NaCl. Com o resultado do sódio absoluto, outra regra de três foi aplicada:

$$\frac{C_{X \text{ "equiv."}}}{C_{Na \text{ "equiv."}}} = \frac{C_{X \text{ "abs."}}}{C_{Na \text{ "abs."}}} \quad \text{Eq. 2.5}$$

Essa consideração pôde ser feita uma vez que o LA-ICP-MS trabalha com proporções. A concentração de todos os elementos variou de acordo com o resultado do padrão interno ²³Na.

Análises de inclusões que apresentaram influência externa na concentração em alguns desses elementos maiores não foram recalculadas para os valores absolutos dos elementos, por não se conhecer a razão real na inclusão entre o isótopo selecionado e o sódio.

Além do sódio, amplamente utilizado como padrão interno em análises de inclusões fluidas (Audétat *et al.*, 1998, 2000b; Heinrich *et al.*, 2003; Gagnon *et al.*, 2004; Duc-Tin *et al.*, 2007), outro elemento que poderia ter sido utilizado como padrão interno foi o cloro. A aplicação desse elemento no lugar do sódio deveria conduzir aos mesmos resultados, caso a análise do balanço de cargas, da Equação 2.3, envolvesse apenas sais de cloreto (Heinrich *et al.*, 2003).

Entretanto, as mesmas incertezas (ou ainda maiores) aplicadas ao sódio estariam presentes no cloro visto que a sensibilidade do LA-ICP-MS é muito maior para o sódio que para cloro, uma vez que esse último tem alto potencial de ionização (Figura 2.5; Audétat *et al.*, 2000b; Heinrich *et al.*, 2003). Devido a essa baixa sensibilidade das análises, cloro e flúor não foram analisados.

2.3.4.3. Análise do *background* e o feixe de laser

Para iniciar qualquer análise (padrão externo, mineral hospedeiro ou inclusão), deve-se analisar o *background* ou sinal branco. Dessa forma, o laser permanece desligado por aproximadamente sessenta segundos (Figura 2.17), a fim de se observar a presença de qualquer elemento que possa interferir na aquisição dos dados (Longerich *et al.*, 1996). Após esse tempo, liga-se o laser, consumindo o material de referência ou somente o mineral hospedeiro, no caso de análise da inclusão. No segundo caso, quando a inclusão é atingida, uma mistura de material do mineral hospedeiro e da inclusão é enviada ao ICP-MS. Quando toda a inclusão é consumida, o laser é desligado.

A abertura da inclusão pelo laser é um fator crítico durante a análise quantitativa das inclusões. Quando o laser, proporcional ao tamanho da inclusão, atinge a amostra é comum que ocorra uma microexplosão (Audétat *et al.*, 2000b; Figura 2.17) e conseqüente perda de material na superfície da amostra (Günther *et al.*, 1998).

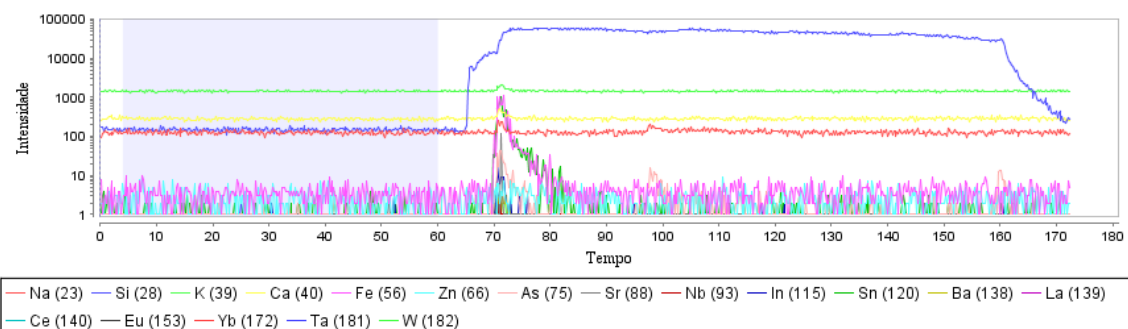


Figura 2.17. Espectro de uma análise de inclusão fluida deste trabalho por LA-ICP-MS. De zero a aproximadamente sessenta e cinco segundos o laser permaneceu desligado, com resposta apenas do background. A região azulada é a região selecionada pelo usuário para o cálculo do sinal do *background* no AMS. A linha azul é o sinal de silício. Observa-se que, após alguns segundos de o laser ser acionado, há um sinal de aumento de diversos elementos, que poderá passar para um usuário despercebido como uma inclusão. Entretanto, é uma microexplosão no mineral hospedeiro.

O diâmetro do feixe foi selecionado de acordo com o tamanho de cada inclusão. Ao iniciar cada análise, o diâmetro foi de 5 μm . Após o surgimento do primeiro sinal da inclusão, o diâmetro do feixe era expandido para aproximadamente 10-12 μm e era gradualmente aumentado até o tamanho da inclusão. O feixe era aumentado gradualmente até o tamanho da inclusão. O ajuste do tamanho do feixe procurou incluir a máxima quantidade de material da inclusão, e analisar o mínimo do mineral hospedeiro.

2.3.4.4. Gráficos

Análises de LA-ICP-MS possuem resolução baseada no tempo de análise (Sheperd & Chenery, 1995; Lee, 2006). Durante a análise, é criado um gráfico no computador do instrumento, onde o tempo da ablação aparece no eixo x (em segundos) e a intensidade do sinal (em escala logarítmica) no eixo y . Dessa forma, quanto maior o tempo da ablação maior a profundidade alcançada.

O gráfico representa qualitativamente a existência dos elementos, e não quantitativamente, uma vez que é apresentada apenas a proporção entre os elementos, e não o valor absoluto. O arquivo do gráfico gerado tem extensão *.txt* e em seu conteúdo tem-se os picos de cada elemento em função do tempo, e o horário e data da realização da análise. Esses últimos auxiliam no cálculo do *drift instrumental* no programa de redução dos dados, uma vez que esse insere os arquivos em ordem, de acordo com o horário e data da análise, independentemente da ordem de entrada dos arquivos no próprio programa.

A primeira parte do sinal é o *background*, resultado do fluxo de hélio da câmara de ablação sem o acionamento do laser. Após o início da ablação, os elementos presentes no

mineral hospedeiro aumentarão sua intensidade enquanto o laser passa através do grão, chegando a um valor constante em determinado momento da ablação. O sinal do início do consumo da inclusão fluida é marcado pelo aumento da intensidade do sódio e demais elementos nela presentes, e o seu fim quando o sinal daquele elemento volta para o valor base. O tempo de aquisição das inclusões fluidas variou de 115 a 300 segundos, dependendo da profundidade da inclusão na amostra.

2.3.4.5. Seleção das regiões de interesse dos gráficos

Após a inserção dos arquivos do padrão externo no AMS (Analysis Management System – programa utilizado neste trabalho para quantificação dos elementos analisados), carrega-se o arquivo da amostra (mineral hospedeiro ou inclusão) e selecionam-se os intervalos do sinal de *background* e das amostras. Os intervalos do *background* e das inclusões são previamente definidos pelo programa. Entretanto, essa escolha pode ser modificada pelo usuário, de acordo com a realidade da análise.

Aconselha-se descartar os três primeiros segundos do *background*, devido à contaminação na superfície da amostra, gerando assim dados de maior qualidade (Lee, 2006). Para a seleção do intervalo do padrão externo ou do hospedeiro, os primeiros segundos do sinal devem ser rejeitados, a fim de evitar efeitos da remoção a laser ou desestabilização do mesmo. Aconselha-se selecionar áreas onde o sinal esteja estabilizado, ou seja, áreas que se apresentam como um platô no gráfico (Figura 2.16). A rejeição desses intervalos aumenta a razão sinal/ruído e diminui o limite de detecção (Longerich *et al.*, 1996).

2.3.4.6. Inclusões fluidas

A interpretação das inclusões fluidas nos gráficos do LA-ICPMS deve ser cuidadosa. Por meio da estrutura do gráfico é possível obter informações qualitativas das inclusões. Entretanto, picos existentes nos gráficos nem sempre representam fielmente a composição do material analisado. Durante a penetração do feixe, microexplosões podem, erroneamente, serem interpretadas como inclusões (Figura 2.17). O reflexo, no gráfico, dessas microexplosões são picos de vários elementos, mas não refletem a proporção real deles. Esses picos são o acúmulo dos elementos de uma área maior que a área do diâmetro do laser e a soma de várias profundidades que entram em um único momento no espectrômetro de massa. Essas explosões ocorrem nos primeiros segundos da análise do mineral hospedeiro e

geralmente têm o pico de sódio muito pequeno, apresentando leves diferenças com relação aos picos das inclusões fluidas.

O aumento do sódio (Na) marca o início das inclusões fluidas. Esse elemento está presente em praticamente todos os tipos de inclusões fluidas aquosas em proporção considerável, e, portanto, considera-se o seu aparecimento como o início da inclusão (Figuras 2.18) e o seu fim como a volta do sinal para o nível mínimo.

A identificação de inclusões com baixo teor de sódio é em geral complicada, haja vista a dificuldade em se definir o intervalo da inclusão, exceto quando outros elementos, como o potássio (K), ocorrem com intensidade suficiente para marcar seu intervalo.

Alguns elementos podem apresentar alta concentração na região da inclusão que não corresponde à quantidade nela presente. Geralmente, a intensidade desses elementos extrapolará essa região (Figura 2.19). Elementos presentes no mineral hospedeiro ou interferência poliatômica são alguns dos motivos para essa falsa concentração na inclusão.

Para a análise correta dos dados, é importante adquirir e examinar visualmente a intensidade dos sinais em função do tempo, a fim de que informações relevantes não sejam perdidas. A observação da ablação enquanto ocorre o processo também é importante, pois o operador pode alterar parâmetros de operação do laser durante a análise (Longerich *et al.*, 1996).

2.3.5. Limite de detecção

O limite de detecção refere-se à concentração mínima do analito (isótopo) detectada pelo espectrômetro e varia para cada isótopo e para cada análise. O material vaporizado pelo laser é frequentemente diferente para toda análise realizada. Para cada isótopo em cada análise esse limite deve ser calculado (Longerich *et al.*, 1996).

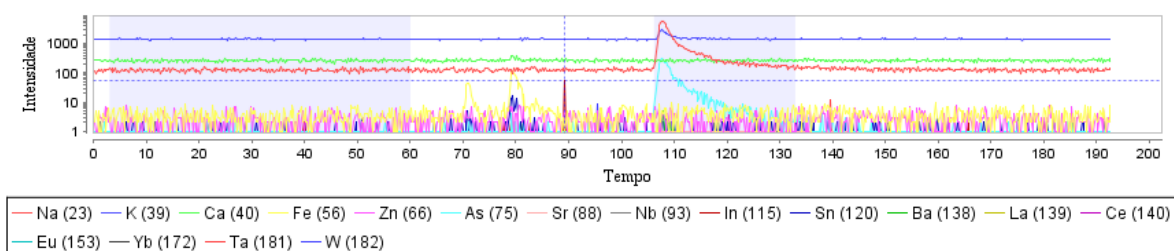


Figura 2.18. Espectro de uma análise de inclusão fluida deste trabalho por LA-ICP-MS. Sinal da inclusão fluida em vermelho. O intervalo da inclusão tem seu início marcado pelo aumento do pico (reto) do sódio e finaliza-se quando esse sinal retorna ao nível de base.

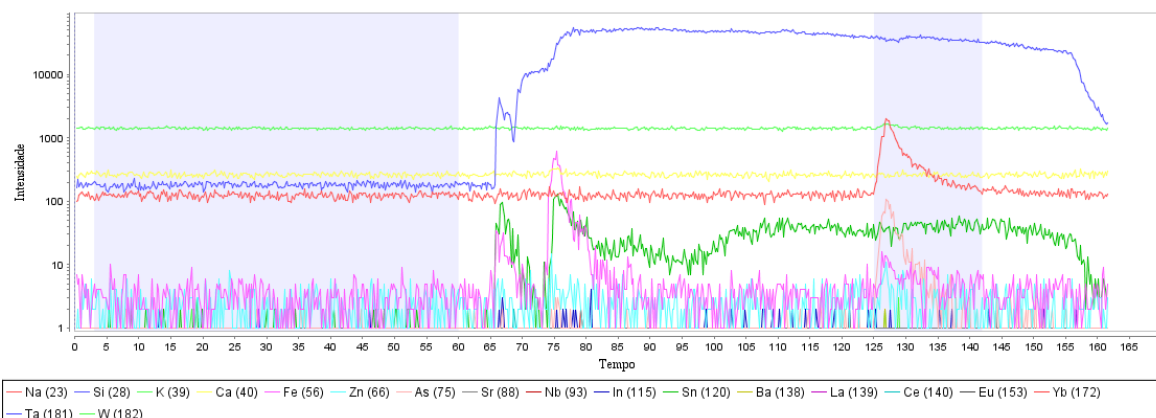


Figura 2.19. Espectro de uma análise de inclusão fluida deste trabalho por LA-ICP-MS. O sinal verde (estanho) extrapola o intervalo da inclusão, devido a presente desse elemento no mineral hospedeiro.

Esse limite é geralmente calculado como três vezes o desvio padrão normalizado ao volume de amostra retirada pelo laser (Günther *et al.*, 1997b). Os limites de detecção das análises deste trabalho são encontrados no Anexo 5 para os elementos que não apresentaram valores acima do LDD.

O programa AMS, utilizado neste trabalho para o processamento dos dados, calcula o limite de detecção para todos os elementos. A média para sódio e potássio ultrapassa o valor de 1.000 ppm (1 wt%). O cálcio está bem próximo a esse valor (890 ppm). Entre os elementos menores e traços, Sn, W e Yb são os que apresentam maior limite de detecção (39,1, 16,6 e 11,7 ppm, respectivamente). Sr, Nb, In, Ba, La, Ce, Eu e Ta tiveram média de LDD menor que 10 ppm.

O LDD tem relação com o diâmetro do feixe, a energia do laser e o isótopo medido (Jackson *et al.*, 1992). Quanto maior a inclusão e o tamanho do feixe, melhor a sensibilidade do instrumento e menor o limite de detecção (Kotzeva *et al.*, 2011; D’Oriano *et al.*, 2008). Uma vez que para as análises deste estudo os dois primeiros parâmetros permaneceram aproximadamente constantes, pode-se notar que, no geral, quanto mais pesado o isótopo, menor (portanto, melhor) o limite de detecção. Essa mesma observação foi feita por Jacob (2006), ao analisar o LDD para quarenta e sete elementos no padrão NIST SRM 616. A Figura 2.20 mostra a média do limite de detecção para os isótopos analisados.

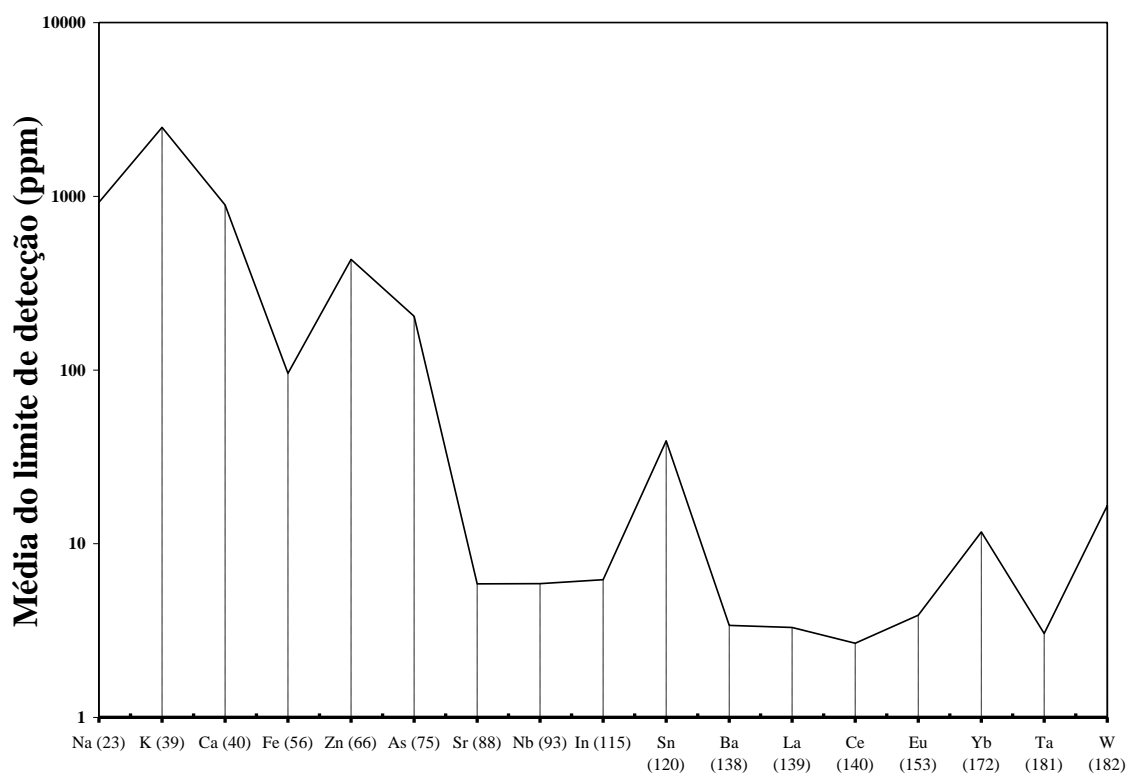


Figura 2.20. Média do limite de detecção para os isótopos analisados.

A quantidade dos isótopos analisados tem de ser considerada, uma vez que quanto menor o número de massas analisado mais varreduras o instrumento poderá fazer nos elementos, e melhor será a sensibilidade do instrumento (Gagnon *et al.*, 2004; Kotzeva *et al.*, 2011). No geral, são analisadas entre 10 a 30 massas por análise (Fryer *et al.*, 1995; Müller *et al.*, 2001; Flem *et al.*, 2002). Dessa forma, o número de elementos detectados foi limitado para aprimorar a sensibilidade de detecção das massas.

Resultados com menor limite de detecção poderiam ter sido alcançados com o aumento da taxa de repetição, pois segundo Günther *et al.*, (1997b), a sensibilidade do instrumento pode ser aprimorada com aumento dessa taxa. Entretanto, a escolha da taxa de 5 Hz se deve ao fato de que frequências maiores dificultam a estabilização da energia de saída, o que faz com que se tenha volume inconstante de ablação do material. Esse autor mostrou que taxa de repetição de 20 Hz apresenta perda de energia de aproximadamente 10%. Essa variação na energia do laser pode causar significativa flutuação no sinal e pobre reprodutibilidade da medida (Leach & Hieftje, 2000).

2.3.6. Precisão

No item 2.2.6 foram apresentados os tipos de análises para cálculo da precisão dos resultados, e entre eles encontra-se o cálculo da média de diversas análises em distintas inclusões de uma assembleia (Pettke, 2006). Contudo, a heterogeneidade das concentrações das análises realizadas neste trabalho e a impossibilidade de se realizar mais de uma análise em cada inclusão fluida conduziram a resultados errôneos da precisão das análises.

Dessa forma, a precisão dos resultados foi calculada tendo por parâmetro uma das análises do padrão externo NIST SRM 610. A tabela 2.4 apresenta a precisão para cada elemento.

2.3.7. Hospedeiros das inclusões

Aproximadamente 95% das inclusões foram analisadas em grãos de quartzo, enquanto o restante, em topázio. A escolha do quartzo como hospedeiro das inclusões ocorreu por diversos fatores: i) abundância de inclusões fluidas; ii) transparência do mineral; iii) ausência de descontinuidades, tais como clivagem, podendo ser amostrado com relativa facilidade; iv) absorção da energia do laser com maior eficiência (Audétat *et al.*, 2000b). Para as análises em regiões dos grãos de quartzo isentos de inclusões fluidas o padrão interno para análises utilizado foi o óxido de silício (100 wt%).

As ligações Si–O no quartzo possuem configuração atômica excepcionalmente forte, o que faz com que o mínimo de outros elementos faça parte de sua estrutura (Flem *et al.*, 2002). Tal fato não impede, entretanto, que impurezas intersticiais possam ser acumuladas no retículo do mineral. Para Fanderlik (1991), Al, B, Ca, Cr, Cu, Fe, Ge, H, K, Li, Mg, Mn, Na, P, Pb, Rb, Ti e U são os elementos mais comuns no retículo do mineral, enquanto que Jung (1992) afirma isso para Al, B, Ge, Fe, H, K, Li, Na, P e Ti. Ainda para esse autor, Ca, Cr, Cu, Mg, Mn, Pb, Rb, e U são resultado de inclusões sólidas ou líquidas microscópicas que não foram inteiramente removidas antes da análise.

Tabela 2.4. Precisão dos resultados das análises em LA-ICP-MS em inclusões fluidas deste trabalho.

Elemento	% (este trabalho)
Na	8,53
K	9,30
Ca	7,19
Fe	10,79
Zn	10,40
As	10,85
Sr	10,98
Nb	11,15
In	9,82
Sn	8,34
Ba	9,00
La	10,68
Ce	9,83
Eu	11,33
Yb	10,20
Ta	9,98
W	9,52

2.4. SOFTWARE AMS

2.4.1. Introdução

O programa utilizado para o tratamento dos dados de inclusões fluidas e silicáticas na *Virginia Polytechnic Institute* é o AMS (*Analysis Management System*). O funcionamento do programa será detalhado neste item.

O AMS é um *software* livre, desenvolvido por Marcel Guillong (guillong@erdw.ethz.ch) para análises realizadas no LA-ICP-MS e utilizado para tratamento de dados de diversos materiais geológicos (Mutchler *et al.*, 2008). Possui as seguintes características: é um *software* de manuseio simples; funciona nas plataformas Unix, Microsoft e Macintosh, e é escrito em JAVA; permite entrada de arquivo de dados no formato *txt* e dados de saída nos formatos Excel, PDF, HTML, CSV e RTF; é compatível com o formato dos dados usados pela maioria dos fabricantes de ICP-MS; apresenta sofisticado método de correção de *drift* instrumental (por contagem de tempo); suporta múltiplos métodos de determinação das concentrações (normalização, microtermometria, padrão interno); pode ser configurado com a edição de um arquivo com extensão *xls*, como por exemplo, para novos padrões ou novos valores de conversões de massa (carbonatos, sulfetos, etc); apresenta o *plot* de fracionamento de cada elemento, dessa forma a magnitude do fracionamento pode ser determinada; e analisa vários tipos de materiais, não somente inclusões.

Por se tratar de um programa simples, não possui grande número de funções, mas há funções suficientes para tratamento dos dados de LA-ICP-MS. Os passos explicados a seguir são baseados na rotina seguida nas análises realizadas para este trabalho.

O AMS providencia mais acurado e preciso resultado por minimizar erros sistemáticos, por permitir o uso múltiplo de padrões e por incorporar uma metodologia de correção do *drift* instrumental aprimorada (Mutchler *et al.*, 2008).

2.4.2. Aba Opções

Esta aba é dividida em cinco grupos: Execução do Padrão, Métodos, Fator de Correção do Hospedeiro e Concentração do Hospedeiro, Configuração do Instrumento, Opções de Saída (Figura 2.21).

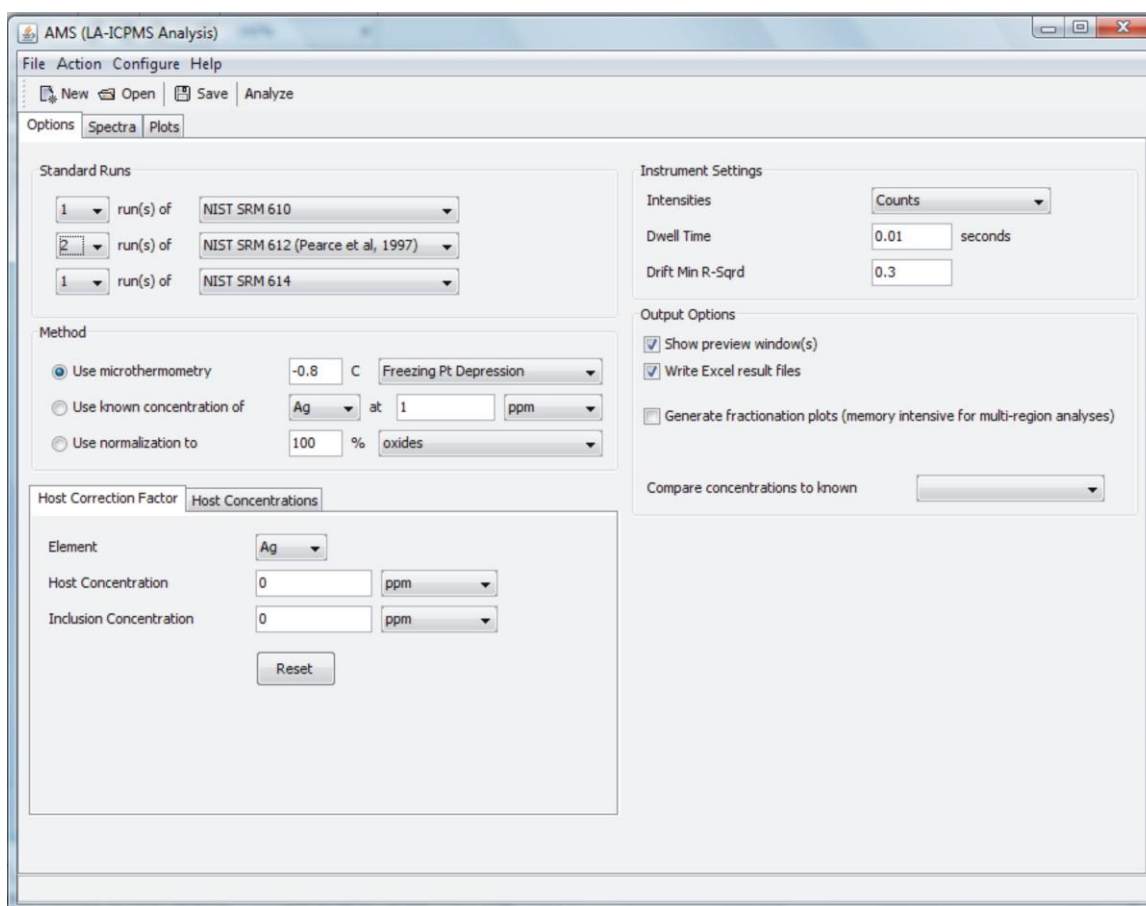


Figura 2.21. Aba 'Opções' do programa AMS.

2.4.2.1. Execução do Padrão

Os dados salvos no computador do LA-ICP-MS têm extensão *txt*. Antes de inseri-los no programa é necessário acrescentar nesse campo a quantidade e tipo de padrões que foram utilizados nas análises. Os padrões disponíveis nesse programa são: NIST SRM 610; NIST SRM 610 (Pearce *et al.*, 1997); NIST SRM 612 (Pearce *et al.*, 1997); NIST SRM 610 (Norman *et al.*, 1996); NIST SRM 612 (Norman *et al.*, 1996); NIST SRM 614; NIST SRM 616; G-Probe-2; USGS GSE-1G. O programa permite a entrada, para cada análise, de no máximo três diferentes padrões, com no máximo dez análises de cada um, resultando na entrada de até trinta análises de padrão externo.

O AMS calcula o *drift* dependente do tempo para cada elemento computando a concentração do elemento usando cada análise no padrão como uma calibração em um único ponto. O programa, em seguida, regride a concentração do elemento *versus* o tempo na qual o padrão foi analisado. Caso a correlação (R^2) seja maior do que o valor especificado pelo usuário, o AMS usa o valor de regressão; caso contrário, utiliza a concentração do elemento calculada usando o ponto do padrão analisado mais próximo no tempo (ou antes, ou depois da análise na inclusão). Os tempos de análise são retirados do arquivo de saída do ICP-MS.

2.4.2.2. Métodos

Nesse grupo, especifica-se o padrão interno utilizado. Entre as opções estão: microtermometria (a partir do ponto de fusão do gelo ou da dissolução da halita); a concentração conhecida de determinado elemento – em ppm, em porcentagem de peso de óxido, ou em porcentagem de peso de cloreto – entre eles Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, C, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, Ir, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Os, P, Pd, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, S, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr; ou normalização a uma determinada porcentagem de carbonato, cloreto, fluoreto, óxido ou sulfeto.

A determinação por microtermometria utiliza algoritmos baseados em Bodnar, (1993), Bodnar *et al.*, (1989) e Sterner *et al.*, (1988) (Mutchler *et al.*, 2008).

2.4.2.3. Fator de correção do hospedeiro e concentração do hospedeiro

Essas duas opções são utilizadas para fazer a deconvolução dos dados quando se analisa *melt inclusions* que não foram expostas e/ou não são vítreas. Portanto, serve para subtrair do valor total a contribuição do hospedeiro.

2.4.2.4. Configuração do instrumento

Intensidades: escolhe-se o tipo de contagem, se apenas ‘contagem’ (escolhendo-se o tempo de permanência) ou ‘contagem por segundos’. Quando selecionada a opção ‘contagem por segundo’, o campo ‘*dwell time*’ é desativado e permanece com o valor de um segundo.

Tempo de permanência: é o tempo que o instrumento leva para analisar cada massa/carga selecionada.

Mínimo quadrado do *drift* instrumental: o valor selecionado para esta opção é sempre 0,3.

2.4.2.5. Opções de saída

Mostrar janela previamente: quando essa opção é selecionada, e um clique é dado na opção ‘Analisar’, mostra-se na tela do computador a concentração dos elementos analisados.

Resultado em arquivos do excel: o arquivo com os cálculos das análises com extensão *xls* é automaticamente gravado na pasta de origem do arquivo *txt*.

Gerar plotes do fracionamento: permite um arquivo com extensão *xls* ser salvo com as análises de mais de uma inclusão em um mesmo arquivo. Isso acontece quando, em um mesmo espectro, há mais de uma inclusão analisada pelo LA-ICP-MS.

2.4.3. Aba Espectro

2.4.3.1. Dados do ICP-MS

Após selecionar o número de padrões utilizados nas análises da amostra em questão, clica-se na figura de uma pasta existente na parte inferior da aba “Espectro”, ao lado de ‘Arquivo’. Esta figura difere da presente na porção superior da página, onde está escrito

‘Abrir’, uma vez que a primeira abrirá o arquivo no formato *txt* enquanto o último abrirá os arquivos criados pelo programa.

No momento da inserção de um arquivo *txt* no programa, é possível selecionar os elementos que foram analisados a serem exibidos na tela (Figura 2.22), descartando aqueles que não serão importantes em determinado momento. Caso se queira, em algum momento, inserir um elemento anteriormente descartado, será necessário abrir novamente o arquivo *txt*, perdendo-se todas as configurações realizadas anteriormente.

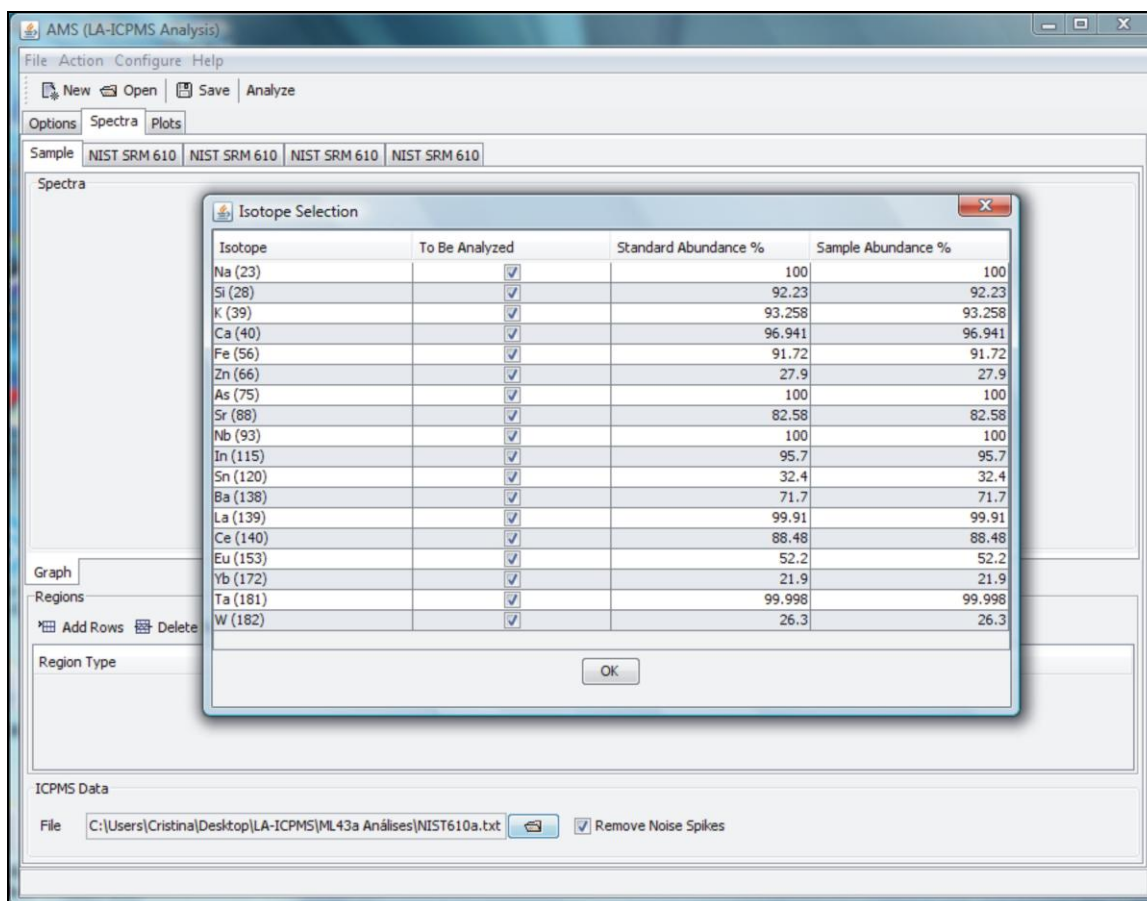


Figura 2.22. Entrada dos dados no AMS a partir de arquivo *.txt*, com a opção de se selecionar os elementos de interesse.

Nas abas criadas para os padrões, devem-se colocar as análises dos padrões realizadas para aquela amostra que entrará na aba ‘Amostra’. Não há importância quanto à inserção da ordem das análises da calibração, pois cada arquivo *txt* tem em seu conteúdo o horário e data da análise, assim permite ao próprio programa fazer o ajuste da ordem.

Quando um arquivo *txt* for inserido, um gráfico aparecerá na sub-aba escolhida para sua inserção (Figura 2.23).

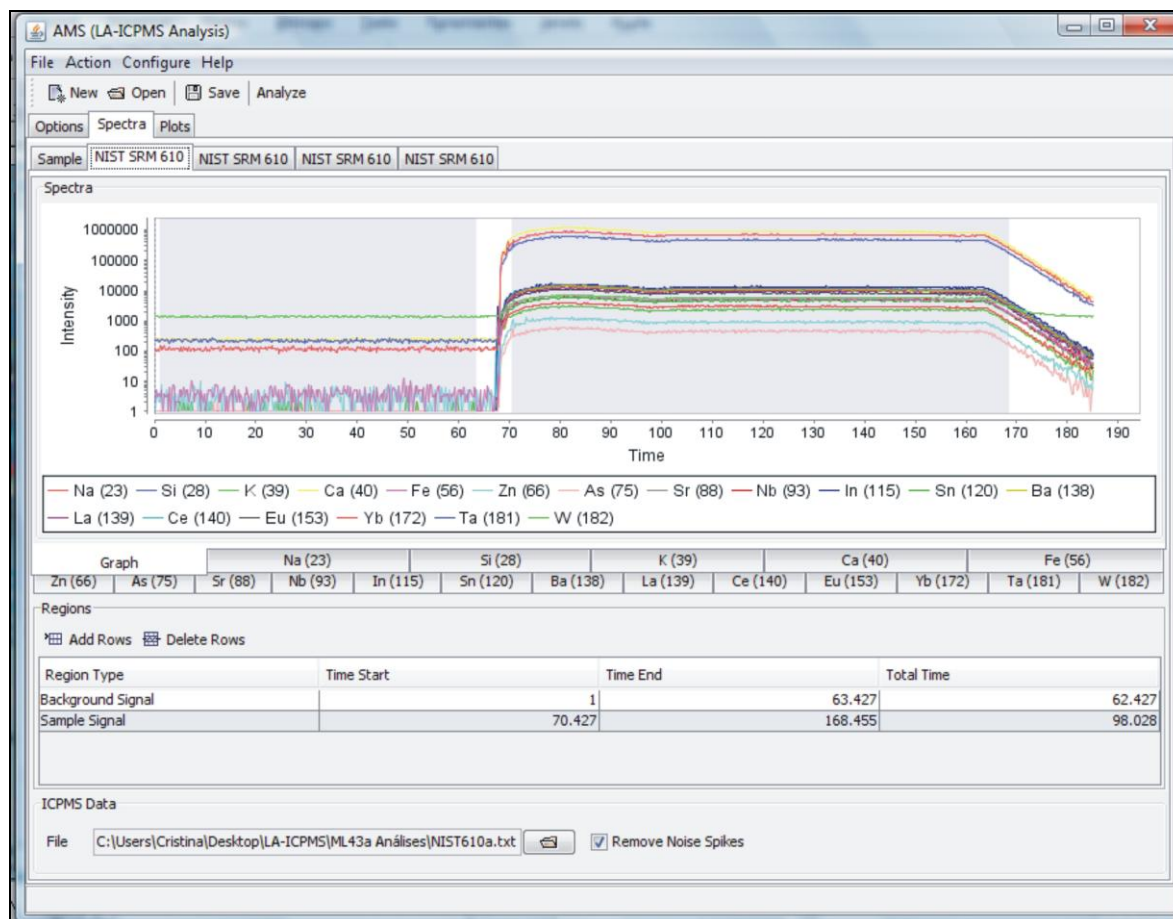


Figura 2.23. Aba 'Espectro' do programa AMS. Espectro do padrão NIST SRM 610 com intervalo sugerido pelo programa.

2.4.3.2. Regiões

Nessa parte acrescenta-se (usando a opção 'Acrescentar Linha') a quantidade de linhas respectivas ao sinal do *background* e ao sinal da amostra.

Em algumas análises, o sinal do instrumento pode não corresponder à realidade da amostra, visto que picos de elementos podem aparecer no espectro sem, contudo, refletirem a existência desses elementos na amostra ou no padrão. Isso geralmente ocorre quando se inicia a análise do *background* ou quando o feixe é ligado para iniciar a análise da amostra. Nesse caso, algumas vezes podem ocorrer no mineral hospedeiro microexplosões, liberando vários elementos em uma única vez, com concentração maior que a real, apresentando sinal no espectro que não corresponde à realidade dos dados.

Assim, quando da escolha do intervalo do sinal do *background*, o recomendável é rejeitar os primeiros três ou quatro segundos de análise, a fim de se evitar que certa concentração (irreal) de elementos possa ser computada para a correção do sinal das análises. No momento em que o arquivo é aberto, o programa escolhe automaticamente o início e o fim

dos sinais do *background* e da amostra, definidos como região de interesse do sinal (SROI – sigla em inglês para *Signal Regions Of Interest*). Entretanto, esses não necessariamente correspondem ao melhor intervalo para ambos os sinais, o qual poderá ser modificado manualmente após inspeção visual do espectro, alterando-se os valores na opção “Tipo de região”.

2.4.3.3. Espectro

Abaixo dos gráficos, há uma sub-aba para cada elemento analisado. Clicando-se na sub-aba de algum elemento, aparecerão duas colunas, uma chamada “Intensidade” e outra “Tempo”, referente à intensidade do sinal daquele elemento em determinado tempo da análise. Nesse programa, os valores estão invertidos, ou seja, os valores das intensidades estão na coluna de tempo e vice-versa (Figura 2.24).

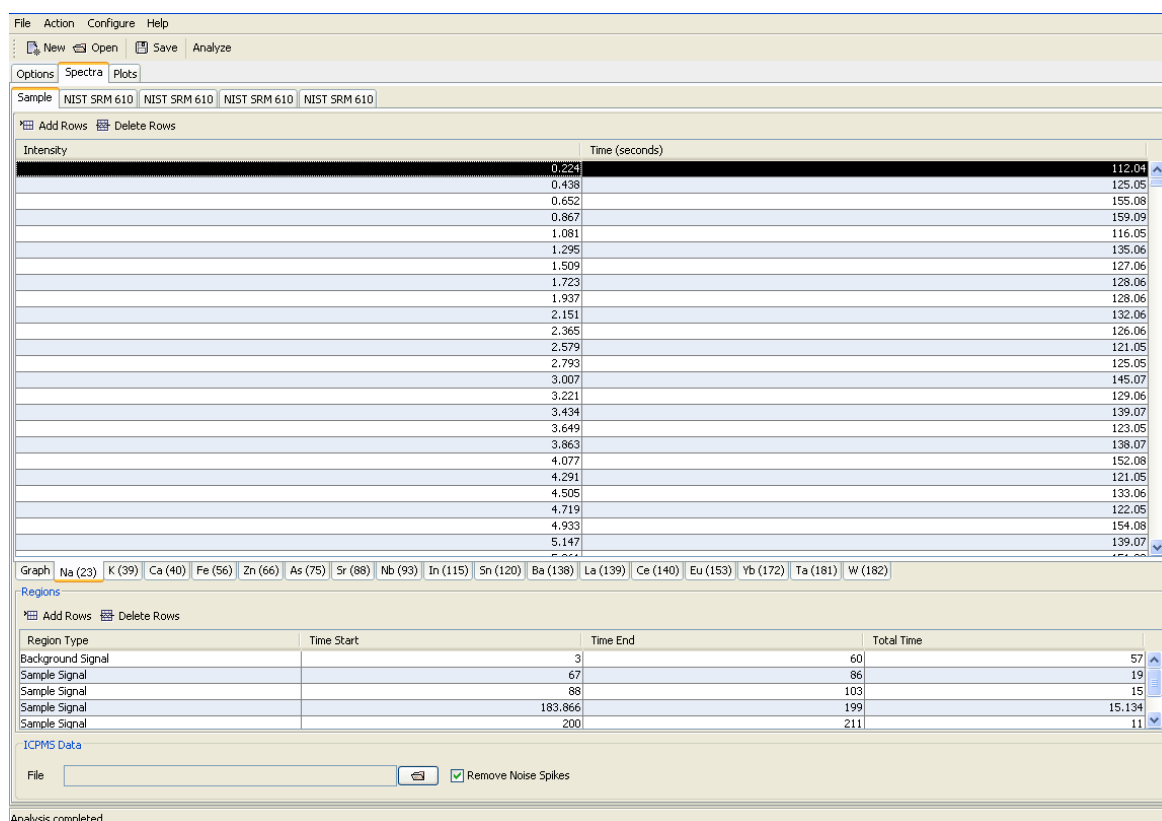


Figura 2.24. Tabela da intensidade *versus* tempo para cada elemento. O elemento selecionado neste exemplo foi o sódio (^{23}Na).

Caso se deseje executar um *zoom* no espectro, basta selecionar a região desde a linha superior até a linha inferior do espectro, englobando a região desejada. Caso contrário, ao aplicar o *zoom*, o programa cortará alguma região da intensidade do espectro. Para voltar à

visualização de 100% do gráfico, basta um clique sobre ele com o botão direito do mouse, escolhendo as opções “Auto-Intervalo”→ “Ambos os Eixos” (Figura 2.25).

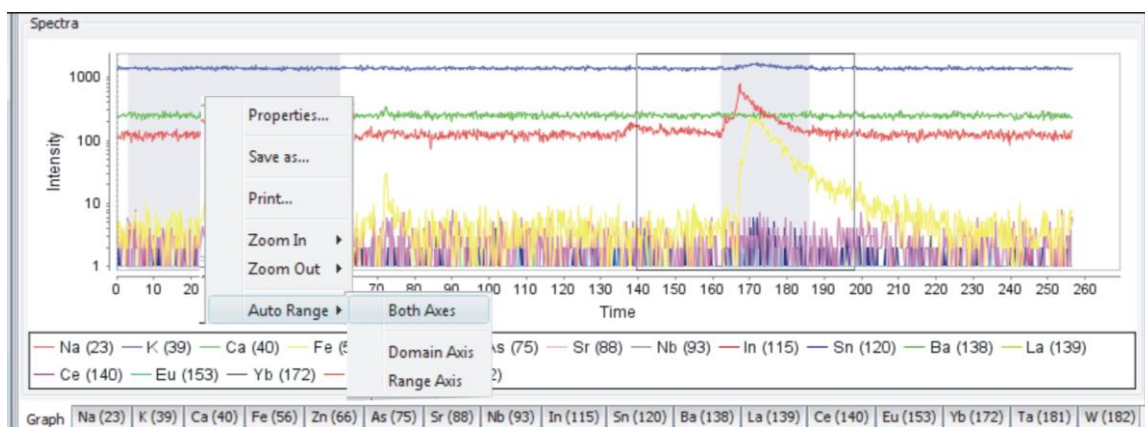


Figura 2.25. Modo de dar o zoom na figura, englobando todos os valores de intensidade. Para se desfazer o zoom, basta clicar com o botão direito do mouse em cima da figura e selecionar “Auto Intervalo”→ “Ambos os Eixos”.

2.4.4. Barra Ferramentas

A barra Ferramentas disponibiliza as seguintes opções:

Novo: abre um arquivo em branco, sempre dando a opção ao usuário de salvar ou descartar as modificações no arquivo anterior.

Abrir: abre um arquivo desse programa, e não um arquivo *txt*.

Salvar: salva as alterações efetuadas no arquivo. Quando se realiza qualquer modificação em um arquivo, caso não se salvem as modificações e se feche o programa, todas as modificações serão perdidas.

Analisar: calcula a concentração dos elementos e apresenta o resultado em uma nova janela. No momento em que esse botão é acionado, será criado um arquivo *xls* na pasta onde o arquivo *txt* está armazenado. Este arquivo terá o nome do arquivo *txt* acrescido do intervalo da análise. Por exemplo, se o nome do arquivo *txt* for MG8-1, e a análise for realizada no intervalo de 100,00-154,50, o nome do arquivo *xls* será MG8-1 (100,00-154,50). Caso se modifique qualquer parâmetro e se clique novamente no botão “Analisar”, sem que o nome do arquivo automaticamente criado seja modificado, haverá sobreposição do arquivo, e o anterior, com o antigo parâmetro, será perdido (Figura 2.26).

Essa página permite ao usuário obter, além da concentração dos elementos, as seguintes informações: nome da amostra; data e hora da criação desse arquivo; padrão interno utilizado; método do padrão escolhido; região do espectro considerado; fator de correção do

hospedeiro (caso se tenha selecionado); porcentagem em peso de NaCl (no caso de inclusões fluidas); isótopo dos elementos analisados.

LA-ICPMS - Print Preview

File Navigation Zoom Help

100%

VirginiaTech
 LA-ICPMS Laboratory
 Department of Geosciences

Sample: ML43A-FI-1.txt
 Date: 10/30/2008 11:21
 Internal Standard: Na
 Standard Method: Microthemometry
 Region: 162.248 : 186.0 seconds

Host Correction Factor: -
 Wt % NaCl eq: 13.9

Element	Con. (ppm)	LOD (ppm)	Weight %	Sample (cps)	Bkg (cps)	Std. (cps)	Bkg (cps)	Mix. (ppm)	Host (ppm)	Known (ppm)	Diff (%)
Na (23)	33,311,324	876.472	8.47	14,688	12,210	69,512,344	11,755	-	-	-	-
K (39)	14,311,948	2,455.192	2.73	8,497	139,218	439,402	138,770	-	-	-	-
Ca (40)	-	858.273	-	208	24,938	90,928,651	24,492	-	-	-	-
Fe (56)	10,910,346	96.773	2.48	7,774	364	518,361	382	-	-	-	-
Zn (66)	-	382.608	-	30	218	91,464	265	-	-	-	-
As (75)	436.189	184.825	0.11	39	26	45,663	30	-	-	-	-
Sr (88)	-	5.246	-	7	4	1,152,025	5	-	-	-	-
Nb (93)	11.08	6.443	0	9	2	521,192	2	-	-	-	-
In (115)	-	6.716	-	0	13	1,297,775	9	-	-	-	-
Sr (120)	93.914	35.198	0.02	69	58	466,460	53	-	-	-	-
Ba (138)	5.056	0	0	7	0	1,039,126	3	-	-	-	-
La (139)	-	2.638	-	1	1	949,716	2	-	-	-	-
Ce (140)	-	2.678	-	0	2	1,122,340	2	-	-	-	-
Eu (153)	-	4.328	-	1	2	821,416	3	-	-	-	-
Yb (172)	-	12.272	-	0	2	297,070	3	-	-	-	-
Ta (181)	-	2.785	-	5	2	1,089,493	2	-	-	-	-
W (182)	32.144	10.758	0	11	1	235,710	4	-	-	-	-

Figura 2.26. Janela da opção “Analisar” do AMS, apresentando a concentração dos elementos. Cada coluna está detalhadamente descrita no texto.

O resultado aparece na janela como concentração dos elementos em ppm [Con. (ppm)]; limite de detecção em ppm [LOD (ppm)]; concentração em porcentagem de peso do elemento (Weight %); contagem por segundo acima do *background* para a amostra [Sample (cps)]; contagem por segundo do *background* da amostra [Bkg (cps)]; contagem por segundo acima do *background* para o padrão [Std. (cps)]; contagem por segundo do *background* do padrão [Bkg (cps)].

Configurar → **Padrões**: mostra uma lista com a concentração (em ppm) de cada elemento nos padrões existentes no programa. Apenas deve ser modificado quando não for utilizado nenhum dos padrões existentes no programa. Caso contrário, não deve ser alterado (Figura. 2.27).

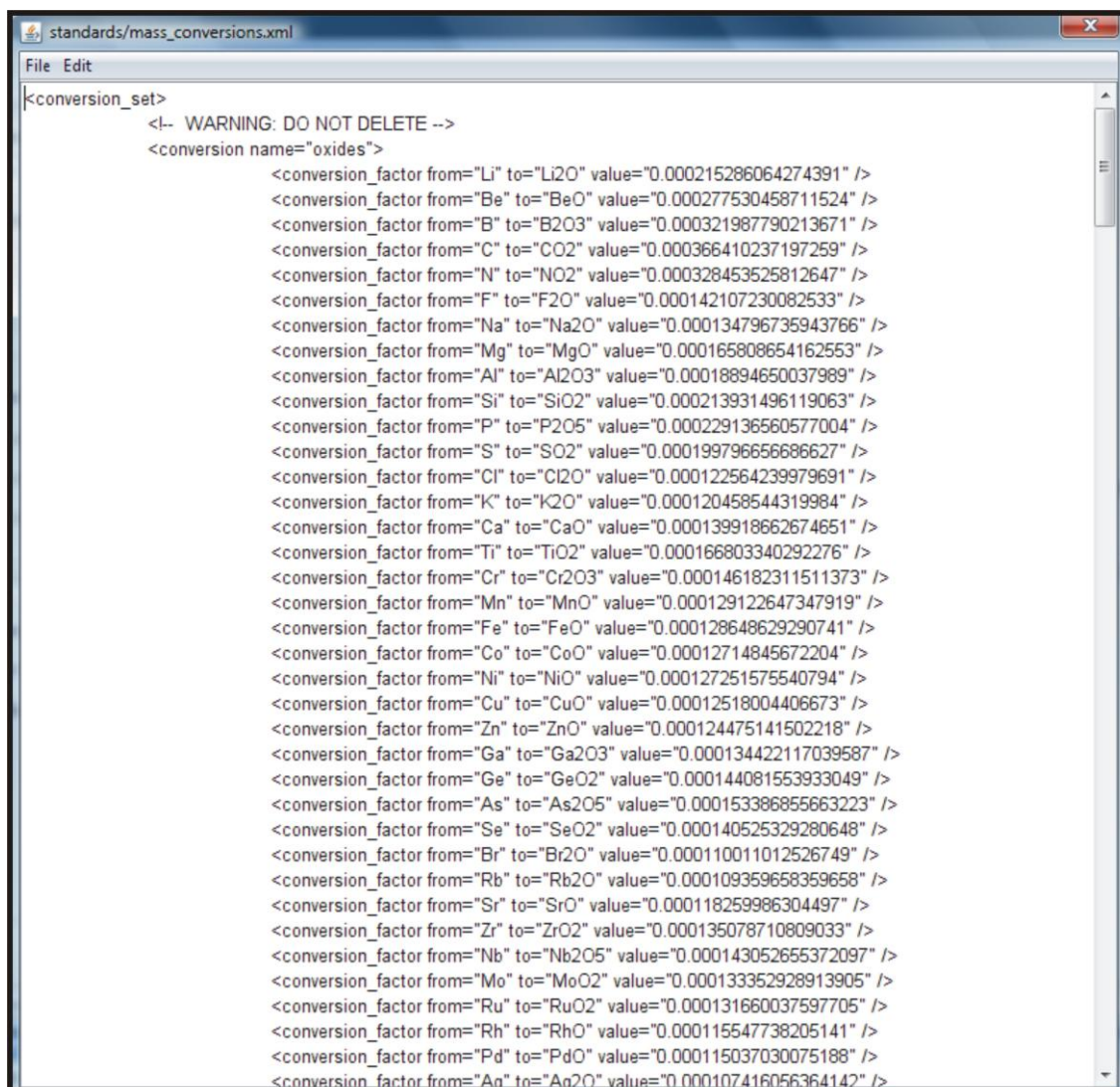

```

standards/la_icpms_standards.xml
File Edit
<standard_set name="LA-ICP-MS NIST Standards">
  <standard name="NIST SRM 610">
    <concentration compound="Li" units="ppm">484.6</concentration>
    <concentration compound="Be" units="ppm">465.6</concentration>
    <concentration compound="B" units="ppm">356.4</concentration>
    <concentration compound="C" units="ppm">0.1</concentration>
    <concentration compound="Na" units="ppm">99052.840104</concentration>
    <concentration compound="Mg" units="ppm">465.3</concentration>
    <concentration compound="Al" units="ppm">10791.413617</concentration>
    <concentration compound="Si" units="ppm">327090.72015</concentration>
    <concentration compound="P" units="ppm">342.5</concentration>
    <concentration compound="S" units="ppm">570</concentration>
    <concentration compound="Cl" units="ppm">470</concentration>
    <concentration compound="K" units="ppm">465</concentration>
    <concentration compound="Ca" units="ppm">81833.25305</concentration>
    <concentration compound="Sc" units="ppm">441.1</concentration>
    <concentration compound="Ti" units="ppm">434</concentration>
    <concentration compound="V" units="ppm">441.7</concentration>
    <concentration compound="Cr" units="ppm">405.2</concentration>
    <concentration compound="Mn" units="ppm">433.3</concentration>
    <concentration compound="Fe" units="ppm">457.1</concentration>
    <concentration compound="Co" units="ppm">405</concentration>
    <concentration compound="Ni" units="ppm">443.9</concentration>
    <concentration compound="Cu" units="ppm">430.3</concentration>
    <concentration compound="Zn" units="ppm">456.3</concentration>
    <concentration compound="Ga" units="ppm">438.1</concentration>
    <concentration compound="Ge" units="ppm">426.3</concentration>
    <concentration compound="As" units="ppm">317.4</concentration>
    <concentration compound="Se" units="ppm">109</concentration>
    <concentration compound="Br" units="ppm">0.1</concentration>
    <concentration compound="Rb" units="ppm">426</concentration>
    <concentration compound="Sr" units="ppm">516</concentration>
    <concentration compound="Y" units="ppm">458</concentration>
    <concentration compound="Zr" units="ppm">437</concentration>
    <concentration compound="Nb" units="ppm">419.4</concentration>
    <concentration compound="Mo" units="ppm">376.8</concentration>
    <concentration compound="Ru" units="ppm">0.1</concentration>
    <concentration compound="Rh" units="ppm">1.31</concentration>
    <concentration compound="Pd" units="ppm">1.05</concentration>
    <concentration compound="Ag" units="ppm">239.4</concentration>
  </standard>
</standard_set>

```

Figura 2.27. Janela do AMS com a concentração dos elementos em cada padrão. Os padrões disponíveis neste programa são: NIST SRM 610; NIST SRM 610 (Pearce *et al.*, 1997); NIST SRM 612 (Pearce *et al.*, 1997); NIST SRM 610 (Norman *et al.*, 1996); NIST SRM 612 (Norman *et al.*, 1996); NIST SRM 614; NIST SRM 616; G-Probe-2; USGS GSE-1G.

Configurar → Conversão de massa: mostra o fator de conversão de cada elemento em diversas bases (óxido, cloreto, fluoreto, carbonato, sulfeto – Figura 2.28). Nem todos os elementos da tabela periódica estão presentes nessa tabela, para tanto, há uma planilha Excel (Figura 2.29) onde é possível realizar essa operação.



```
standards/mass_conversions.xml
File Edit
<conversion_set>
  <!-- WARNING: DO NOT DELETE -->
  <conversion name="oxides">
    <conversion_factor from="Li" to="Li2O" value="0.000215286064274391" />
    <conversion_factor from="Be" to="BeO" value="0.000277530458711524" />
    <conversion_factor from="B" to="B2O3" value="0.000321987790213671" />
    <conversion_factor from="C" to="CO2" value="0.000366410237197259" />
    <conversion_factor from="N" to="NO2" value="0.000328453525812647" />
    <conversion_factor from="F" to="F2O" value="0.000142107230082533" />
    <conversion_factor from="Na" to="Na2O" value="0.000134796735943766" />
    <conversion_factor from="Mg" to="MgO" value="0.000165808654162553" />
    <conversion_factor from="Al" to="Al2O3" value="0.00018894650037989" />
    <conversion_factor from="Si" to="SiO2" value="0.000213931496119063" />
    <conversion_factor from="P" to="P2O5" value="0.000229136560577004" />
    <conversion_factor from="S" to="SO2" value="0.000199796656686627" />
    <conversion_factor from="Cl" to="Cl2O" value="0.000122564239979691" />
    <conversion_factor from="K" to="K2O" value="0.000120458544319984" />
    <conversion_factor from="Ca" to="CaO" value="0.000139918662674651" />
    <conversion_factor from="Ti" to="TiO2" value="0.000166803340292276" />
    <conversion_factor from="Cr" to="Cr2O3" value="0.000146182311511373" />
    <conversion_factor from="Mn" to="MnO" value="0.000129122647347919" />
    <conversion_factor from="Fe" to="FeO" value="0.000128648629290741" />
    <conversion_factor from="Co" to="CoO" value="0.00012714845672204" />
    <conversion_factor from="Ni" to="NiO" value="0.000127251575540794" />
    <conversion_factor from="Cu" to="CuO" value="0.00012518004406673" />
    <conversion_factor from="Zn" to="ZnO" value="0.000124475141502218" />
    <conversion_factor from="Ga" to="Ga2O3" value="0.000134422117039587" />
    <conversion_factor from="Ge" to="GeO2" value="0.000144081553933049" />
    <conversion_factor from="As" to="As2O5" value="0.000153386855663223" />
    <conversion_factor from="Se" to="SeO2" value="0.000140525329280648" />
    <conversion_factor from="Br" to="Br2O" value="0.000110011012526749" />
    <conversion_factor from="Rb" to="Rb2O" value="0.000109359658359658" />
    <conversion_factor from="Sr" to="SrO" value="0.000118259986304497" />
    <conversion_factor from="Zr" to="ZrO2" value="0.000135078710809033" />
    <conversion_factor from="Nb" to="Nb2O5" value="0.000143052655372097" />
    <conversion_factor from="Mo" to="MoO2" value="0.000133352928913905" />
    <conversion_factor from="Ru" to="RuO2" value="0.000131660037597705" />
    <conversion_factor from="Rh" to="RhO" value="0.000115547738205141" />
    <conversion_factor from="Pd" to="PdO" value="0.000115037030075188" />
    <conversion_factor from="Ag" to="Ag2O" value="0.000107416056364142" />
  </conversion name="oxides">
</conversion_set>
```

Figura 2.28. Janela apresentando a conversão de massa dos elementos. Quando um elemento não tem sua conversão neste arquivo é necessário se calcular em uma planilha Excel e colar neste arquivo o resultado, a fim de o programa ser capaz de fazer o cálculo. Quando um determinado elemento não está inserido no programa, ao solicitar o cálculo, aparecerá uma janela com o seguinte dizer: ‘Impossibilitado de encontrar o fator de conversão para o elemento “x”’.

Element	Compound	# Cations	# Anions	Compound Mass	Cation Mass	Anion Mass	wt%	ppm	ppm/wt%	xml
Al	S	2	3	Al ₂ S ₃	26,9185	32,066	1	3588,3	0,00027868	<conversion_factor from="Al" to="Al2S3" value="0.000278683604616248"/>
As	S	1	1	As ₂ S	74,92	32,066	1	7002,8	0,00014280	<conversion_factor from="As" to="AsS" value="0.00014280320341638"/>
Zn	S	1	1	ZnS	55,39	32,066	1	6709,7	0,00014904	<conversion_factor from="Zn" to="ZnS" value="0.000149039073217006"/>
Na	S	2	1	Na ₂ S	22,98977	32,066	1	5891,4	0,00016974	<conversion_factor from="Na" to="Na2S" value="0.00016973914654392"/>
Ca	S	1	1	CaS	40,078	32,066	1	5555,3	0,00018001	<conversion_factor from="Ca" to="CaS" value="0.00018000982484158"/>
Ti	S	1	2	TiS ₂	47,867	32,066	1	4273,9	0,00023398	<conversion_factor from="Ti" to="TiS2" value="0.00023397958367407"/>
Mg	S	1	1	MgS	24,305	32,066	1	4304,1	0,00023234	<conversion_factor from="Mg" to="MgS" value="0.0002323373434308"/>
Si	S	1	2	SiS ₂	28,0855	32,066	1	3045,6	0,00032835	<conversion_factor from="Si" to="SiS2" value="0.00032834558758078"/>
Fe	S	1	1	FeS	55,8457	32,066	1	6352,5	0,00015742	<conversion_factor from="Fe" to="FeS" value="0.000157418923927894"/>
Mn	S	1	1	MnS	54,938049	32,066	1	6314,4	0,00015837	<conversion_factor from="Mn" to="MnS" value="0.000158367562342813"/>
K	S	2	1	K ₂ S	39,0983	32,066	1	7091,9	0,00014101	<conversion_factor from="K" to="K2S" value="0.00014100697999123"/>
Ni	S	1	2	NiS ₂	47,867	32,066	1	4273,9	0,00023398	<conversion_factor from="Ni" to="NiS2" value="0.00023397958367407"/>
Mg	S	1	1	MgS	24,305	32,066	1	4311,6	0,00023193	<conversion_factor from="Mg" to="MgS" value="0.00023193170129603"/>
Cr	S	2	3	Cr ₂ S ₃	51,9961	32,066	1	5194,7	0,00019251	<conversion_factor from="Cr" to="Cr2S3" value="0.000192505014799187"/>
Ba	S	1	1	BaS	137,327	32,066	1	8107,0	0,00012335	<conversion_factor from="Ba" to="BaS" value="0.00012335010951488"/>
Co	S	1	1	CoS	58,9332	32,066	1	6476,2	0,00015441	<conversion_factor from="Co" to="CoS" value="0.000154410756585422"/>
Cu	S	1	1	CuS	63,546	32,066	1	6646,2	0,00015046	<conversion_factor from="Cu" to="CuS" value="0.000150461063309728"/>
Dy	S	2	3	Dy ₂ S ₃	162,5	32,066	1	7716,1	0,00012960	<conversion_factor from="Dy" to="Dy2S3" value="0.000129599384615385"/>
Er	S	2	3	Er ₂ S ₃	167,259	32,066	1	7766,6	0,00012876	<conversion_factor from="Er" to="Er2S3" value="0.000128751796922139"/>
Au	S	2	1	Au ₂ S	196,96655	32,066	1	9247,3	0,00010814	<conversion_factor from="Au" to="Au2S" value="0.000108139580620759"/>
Ni	S	2	3	Ni ₂ S ₃	144,24	32,066	1	7499,3	0,00013335	<conversion_factor from="Ni" to="Ni2S3" value="0.000133346505233627"/>
Ni	S	1	1	NiS	58,6934	32,066	1	6466,9	0,00015463	<conversion_factor from="Ni" to="NiS" value="0.000154633059253681"/>
Sm	S	2	3	Sm ₂ S ₃	150,36	32,066	1	7576,4	0,00013199	<conversion_factor from="Sm" to="Sm2S3" value="0.000131989225857941"/>
Ag	S	2	1	Ag ₂ S	107,8682	32,066	1	8706,0	0,00011486	<conversion_factor from="Ag" to="Ag2S" value="0.000114863509356789"/>
Sr	S	1	1	SrS	87,62	32,066	1	7320,8	0,00013660	<conversion_factor from="Sr" to="SrS" value="0.000136596667427518"/>
Th	S	1	1	ThS	232,0381	32,066	1	8785,9	0,00011382	<conversion_factor from="Th" to="ThS" value="0.000113819262264421"/>
B	S	2	3	B ₂ S ₃	10,811	32,066	1	1835,2	0,00054491	<conversion_factor from="B" to="B2S3" value="0.000544907964110628"/>
Ce	S	1	1	CeS	140,116	32,066	1	8137,7	0,00012289	<conversion_factor from="Ce" to="CeS" value="0.00012288532589026"/>
Eu	S	2	3	Eu ₂ S ₃	151,964	32,066	1	7595,8	0,00013165	<conversion_factor from="Eu" to="Eu2S3" value="0.000131651575731115"/>
Gd	S	2	3	Gd ₂ S ₃	157,25	32,066	1	7657,7	0,00013059	<conversion_factor from="Gd" to="Gd2S3" value="0.00013058759936407"/>
La	S	2	3	La ₂ S ₃	138,9055	32,066	1	7427,9	0,00013463	<conversion_factor from="La" to="La2S3" value="0.000134627138594224"/>
Pb	S	1	1	PbS	207,2	32,066	1	8659,8	0,00011548	<conversion_factor from="Pb" to="PbS" value="0.000115475868725869"/>
Rb	S	2	1	Rb ₂ S	85,4678	32,066	1	8420,4	0,00011876	<conversion_factor from="Rb" to="Rb2S" value="0.000118759111618645"/>
Ti	S	2	3	Ti ₂ S ₃	47,867	32,066	1	4987,9	0,00020048	<conversion_factor from="Ti" to="Ti2S3" value="0.000200484676290555"/>
U	S	1	2	US ₂	238,02891	32,066	1	7877,6	0,00012694	<conversion_factor from="U" to="US2" value="0.000126942945711931"/>
Cs	S	2	1	Cs ₂ S	132,9054519	32,066	1	8923,5	0,00011206	<conversion_factor from="Cs" to="Cs2S" value="0.000112063462988759"/>
P	S	2	5	P ₂ S ₅	30,973762	32,066	1	2786,9	0,00035862	<conversion_factor from="P" to="P2S5" value="0.000358615832574681"/>
Nb	S	2	5	Nb ₂ S ₅	92,90638	32,066	1	5368,1	0,00018629	<conversion_factor from="Nb" to="Nb2S5" value="0.0001862857875551"/>
Ta	S	2	5	Ta ₂ S ₅	180,94788	32,066	1	8529,9	0,00014430	<conversion_factor from="Ta" to="Ta2S5" value="0.000144302812500484"/>
Th	S	1	2	ThS ₂	232,03806	32,066	1	7834,6	0,00012764	<conversion_factor from="Th" to="ThS2" value="0.00012763659233331"/>
Zr	S	1	2	ZrS ₂	91,224	32,066	1	5871,9	0,00017030	<conversion_factor from="Zr" to="ZrS2" value="0.000170301674997808"/>
Yb	S	2	3	Yb ₂ S ₃	173,04	32,066	1	7824,9	0,00012780	<conversion_factor from="Yb" to="Yb2S3" value="0.000127796453245492"/>
Sc	S	2	3	Sc ₂ S ₃	44,955912	32,066	1	4831,1	0,00020699	<conversion_factor from="Sc" to="Sc2S3" value="0.000206991489795602"/>
V	S	2	5	V ₂ S ₅	50,9415	32,066	1	3885,5	0,00025737	<conversion_factor from="V" to="V2S5" value="0.00025736873467311"/>
Y	S	2	3	Y ₂ S ₃	88,90585	32,066	1	6489,2	0,00015410	<conversion_factor from="Y" to="Y2S3" value="0.000154101051843045"/>
Cs	S	2	1	Cs ₂ S	132,91	32,066	1	8923,5	0,00011206	<conversion_factor from="Cs" to="Cs2S" value="0.00011206350143435"/>

Figura 2.29. Planilha Excel para calcular a conversão de massa de um elemento para óxido, cloreto, fluoreto, carbonato ou sulfeto. As colunas do arquivo são: (A) elemento para óxido, cloreto, fluoreto, carbonato ou sulfeto); (B) composto (óxido, cloreto, fluoreto, carbonato ou sulfeto); (C) número de cátions na molécula; (D) número de ânions na molécula; (E) fórmula química do composto; (F) massa do cátion; (G) massa do ânion; (H) wt% (sempre igual a 1); (I) $= (C2 * F2) / (C2 * F2 + D2 * G2) * 1000000 * H2 / 100$; (J) $= 1 / I2$; (K) Fator de conversão ($= "<conversion_factor from="" & A2 & "" to="" & E2 & "" value="" & J2 & "" / >"$).

2.5. MICROTERMOMETRIA DE BAIXA TEMPERATURA PLATINA LINKAM

O aparelho de microtermometria do Laboratório de inclusões fluidas da Universidade de Brasília, utilizado neste trabalho, é composto por microscópio óptico com lente de aumento máximo de 50x, platina Linkam modelo THMSG-600 acoplada, capaz de resfriar até -180°C e aquecer a aproximadamente 600°C . As taxas de resfriamento ou aquecimento podem ser de 1,0, 5,0 ou $10,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Um tubo conectado à platina e ao nitrogênio leva esse gás à platina para que resfrie as inclusões até o momento do seu congelamento e evite a condensação da água. No aquecimento, um tubo com água circula ao redor da platina para evitar seu superaquecimento. A calibração do aparelho é realizada utilizando-se padrões sintéticos de inclusões fluidas FLUID INC.

Quanto à análise microtermométrica, essa consiste de uma observação cautelosa das mudanças de fase durante os processos de aquecimento e resfriamento. O aquecimento da inclusão busca a sua homogeneização completa, cuja temperatura representa a temperatura mínima de aprisionamento do fluido. O resfriamento é feito até o congelamento completo dos fluidos visando medir posteriormente a temperatura de fusão das fases fluidas, que se relaciona com sua composição (Sheperd *et al.*, 1985).

Para uma interpretação expressiva dos dados microtermométricos, é preciso considerar que o fluido era um sistema homogêneo no momento de seu aprisionamento. Secundariamente, considera-se que a inclusão se comportou como um sistema de volume constante, ou seja, não houve perda ou ganho de material.

Para as análises realizadas nesse trabalho a acurácia do instrumento foi de $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ entre -60° e 30°C e $\pm 2^{\circ}\text{C}$ quando acima de 30°C . O valor da salinidade equivalente foi calculada segundo Bodnar (1993) e Sterner *et al.*, (1988). Realizaram-se a determinação dos dados microtermométricos para aproximadamente duzentos e cinquenta fluidas. Foram acrescentadas, para a estimativa das propriedades físicas das inclusões, análises realizadas por Pontes (2000).

2.5.1. Aquecimento

O objetivo do aquecimento é a leitura da temperatura de homogeneização total de uma inclusão fluida, isto é, a temperatura em que a inclusão se torna um sistema monofásico.

Em inclusões bifásicas aquosas existe uma relação numérica entre o tamanho relativo da bolha de vapor e a temperatura de homogeneização de um determinado composto. Entretanto, em casos especiais, a temperatura de homogeneização é equivalente à temperatura de aprisionamento (Sheperd *et al.*, 1985).

Inclusões fluidas ricas em vapor geralmente homogeneízam pelo desaparecimento da fase líquida. Durante o aquecimento, a bolha de vapor expande-se até preencher totalmente a inclusão. A determinação da temperatura de homogeneização depende do momento exato desse preenchimento, que é difícil de se observar. Por esse motivo existe um grande intervalo de erro para esse tipo de homogeneização (Sheperd *et al.*, 1985).

Quando inclusões multifásicas são aquecidas, os minerais-filhos (*daughter minerals*), particularmente os mais solúveis, começam a se dissolver. A taxa com que estes se dissolvem está relacionada com a sua solubilidade na fase líquida. A temperatura de homogeneização da

inclusão fluida pode ser, então, expressa pela temperatura de dissolução do mineral-filho (Sheperd *et al.*, 1985).

Quando há mais de um mineral-filho, deve ser feita referência ao sistema salino misturado, reportando-se à temperatura de dissolução de cada sal.

2.5.2. Resfriamento

As inclusões fluidas apresentam um comportamento metaestável quando resfriadas e somente desenvolvem novas fases a temperaturas muito mais baixas do que as esperadas. Por isso, as mudanças que ocorrem durante o resfriamento são de pouco valor. O procedimento usual é resfriar a inclusão o mais rápido possível para superar o supercongelamento e depois permitir o aumento gradual da temperatura (Sheperd *et al.*, 1985).

Para a determinação da salinidade de inclusões aquosas, os estudos de resfriamento são os mais utilizados, uma vez que o ponto de congelamento da água é diretamente proporcional à quantidade de sal nela contido.

O resfriamento normalmente é executado antes do aquecimento, devido ao fato de o segundo poder causar a decrepitação da inclusão ou perda de seu material por vazamento.

Devido aos vários ambientes de formação das inclusões, essas podem possuir diversas composições, apresentadas abaixo:

2.5.3. Sistema H₂O-NaCl

Os estudos de resfriamento são os mais usados para determinar a salinidade de inclusões aquosas, pois, como já referido, o ponto de congelamento da água é diretamente proporcional à quantidade de sal nela contido.

No processo de reaquecimento (depois do limite do supercongelamento), o primeiro líquido se forma a -20.8°C (temperatura eutética), em que ocorre a fusão da hidrohálita, restando líquido e gelo (Sheperd *et al.*, 1985). Devido à pequena quantidade de líquido formada, essa transformação é muito difícil de ser notada, normalmente é reconhecida pelo aspecto granular que a inclusão adquire. Com o aumento da temperatura, o gelo continua a fundir-se até chegar à temperatura de fusão, que depende da quantidade de sal no fluido.

As medidas da temperatura eutética entre -33°C e -21°C podem representar a adição de KCl ou MgCl₂ ao sistema. Nos sistemas onde há saturação de NaCl (ou KCl), a salinidade é determinada pela temperatura de fusão do sal.

Os sais dominantes na maioria das inclusões são compostos por NaCl, CaCl₂, KCl, MgCl₂ e FeCl₂. A temperatura de primeira fusão (temperatura eutética) inferior a -20.8°C pode ser um indício da existência de outros sais, além de NaCl na inclusão. A adição de KCl a uma solução de NaCl causa uma redução de 2.1°C na temperatura eutética; CaCl₂ e MgCl₂ causam uma redução ainda maior. Mesmo nos casos em que a temperatura eutética não pode ser determinada, a diferença da temperatura de fusão do gelo entre NaCl-KCl, NaCl-MgCl₂ e NaCl-CaCl₂ é suficientemente grande para permitir a identificação do sistema (Sheperd *et al.*, 1985).

2.5.4. Sistemas CO₂-(CH₄-N₂) não aquosos

Uma inclusão que contenha CO₂ pode parecer monofásica (líquida ou gasosa) ou bifásica (líquido+ vapor) à temperatura ambiente, dependendo da densidade. A primeira medição feita é da homogenização da inclusão, que pode ser feita de duas maneiras: aquecendo uma inclusão bifásica, ou resfriando uma inclusão monofásica até que ela se torne bifásica, e em seguida, aquecê-la. A homogenização pode acontecer de três formas: desaparecimento da fase gasosa, desaparecimento da fase líquida ou desaparecimento gradual do menisco entre as fases gasosas e líquidas. A -56.6°C o CO₂ se funde gerando CO₂ líquido e mais vapor, sendo essa a temperatura de fusão final de CO₂ (Sheperd *et al.*, 1985).

Sob temperatura ambiente, inclusões fluidas dos sistemas CO₂ e CO₂-CH₄ são difíceis de ser distinguidas. Pode-se deduzir sua presença por causa do seu comportamento diferente quando são submetidas a baixas temperaturas. A adição de CH₄ reduz o ponto tríplice do CO₂ (-56,6°C). O cálculo da quantidade real de CH₄ é feito com a temperatura de homogenização e o modo como ela ocorre. N₂H₂S e SO₂ são outros gases comuns que causam decréscimo no ponto tríplice de CO₂ (Sheperd *et al.*, 1985).

2.5.5. Sistema H₂O-NaCl-CO₂

Esse tipo de sistema possui quantidades significativas de CO₂ líquido e uma fase gasosa à temperatura ambiente, embora traços desses compostos existam na grande maioria das inclusões. Trata-se das inclusões de mais difícil análise, pois desenvolvem no mínimo cinco fases durante um resfriamento: (i) rica em líquido; (ii) gelo; (iii) gases hidratados; (iv) CO₂ sólido; (v) rica em CO₂ líquido e (vi) gasosa com CO₂.

Estas inclusões apresentam um grande número de mudanças de fases. Apresentam duas fases líquidas imiscíveis, sendo uma aquosa e outra não aquosa. Como o CO₂ é um líquido

não polar, o NaCl, assim como os outros sais solúveis, particiona fortemente para a fase aquosa, enquanto CH₄ e N₂, se presentes na inclusão, entram na fase não aquosa (Sheperd *et al.*, 1985).

As dificuldades existentes na análise microtermométrica de inclusões fluidas constituídas por compostos ocorrem devido à formação de gases hidratos (clatratos), que são resultantes da interação entre as fases aquosas e não aquosas. Esses compostos de baixa temperatura (CO₂. ¾ H₂O) guardam muita água em suas estruturas, e normalmente fundem-se no intervalo de -6°C a 12°C.

É importante observar que, durante a formação do clatrato, uma quantidade de água é removida da fase aquosa. Dessa forma a solução residual sofre um aumento de salinidade. A temperatura de fusão final do gelo é, então, anormalmente baixa e não uma estimativa real da salinidade do fluido. Outros gases comuns podem estar contidos no sistema, como CH₄ ou N₂. A fusão do hidrato de CO₂ maior que 10°C indica a presença desses outros gases.

2.6. MICROTERMOMETRIA DE ALTA TEMPERATURA - PLATINA VERNADSKY

A platina Vernadsky utilizada na *Virginia Polytechnic Institute - USA* foi desenvolvida por funcionários do Instituto de Física da universidade baseada no modelo de platina utilizado pela *Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Moscow - USSR*. O aparelho funciona como um aquecedor de amostras em ambiente livre de oxigênio, acoplado a um microscópio. Com o auxílio do microscópio é possível acompanhar as modificações das inclusões durante as etapas de aquecimento.

O aparelho é composto pelos seguintes instrumentos: microscópio óptico, câmara de aquecimento com microaquecedor acoplado, tubos com fluxo de água para resfriamento da câmara, galões de gás He, um tubo de sílica e um controlador de temperatura do tubo de sílica.

Uma câmara de aquecimento semelhante às câmaras da platina Linkam é montada em um microscópio comum. Um microaquecedor existente na câmara consiste em uma chapa de platina (Pt 90 e Rh 10), que forma um tubo de 0.15 mm de espessura, 10 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro. A amostra é sustentada no tubo por uma base constituída dos mesmos elementos (1 mm de diâmetro) soldada no microaquecedor (Sobolev *et al.*, 1980). Entre a

amostra e a base do tubo é posto um chip de sílica pura a fim de não colar a amostra no anel, caso a amostra sofra fusão.

Um fluxo de gás He atravessa um tubo de aproximadamente 5 mm de espessura, 4 cm de diâmetro e 70 cm de comprimento, constituído por sílica pura e coberto com pó de titânio. Aquecendo-se este pó a temperaturas próximas a 600 °C e fazendo o fluxo de He atravessar o tubo, elimina-se o oxigênio residual misturado ao He (Fedele *et al.*, 2003). O gás purificado segue para a câmara de aquecimento, a fim de se criar um ambiente completamente (em teoria) ausente de oxigênio, evitando-se assim a oxidação da amostra. A vazão do fluxo de gás é monitorada manualmente, bem como a temperatura. Dessa forma, a taxa de aquecimento não pode ser monitorada precisamente (Fedele *et al.*, 2003).

2.7. MICROSSONDA ELETRÔNICA

A microsonda é uma técnica analítica em que um feixe de elétrons é focado na superfície da amostra, produzindo certa intensidade de raios-X, que varia conforme a amostra, e então é comparado aos raios-X gerados pelos padrões, utilizando as mesmas condições analíticas ou condições semelhantes ao utilizado no material da amostra. Para análises quantitativas é importante observar os seguintes componentes: seleção de padrão apropriado, seleção de cristais adequados e método de análise; escolha de condições analíticas adequadas; correção do *background*; e correção da matriz (New México Bureau).

A microsonda eletrônica utilizada nas análises é do modelo CAMECA SX-50, constituída por 4 espectrômetros WDS (análises pontuais quantitativas) e um EDS (análises pontuais qualitativas) Kevex, utilizados no Instituto de Geociências da UnB até 2009. Os cristais analisadores utilizados (TAP, LIF, PET) permitem que sejam analisados todos os elementos químicos com número atômico superior a 4, ou seja, a partir do elemento boro. As análises das amostras são do tipo pontual quantitativa.

Neste trabalho, utilizou-se a microsonda eletrônica com o objetivo de analisar *melt inclusions* superficiais. Uma vez que a microsonda não é invasiva como o LA-ICP-MS, as análises apenas podem ser realizadas em inclusões que aflorem na superfície da lâmina. Uma alternativa para análises em inclusões profundas é o polimento da lâmina até o afloramento da inclusão. Nesse caso, deve-se lembrar de que ao se desbastar a lâmina a fim de atingir determinada inclusão, outras inclusões poderão ser perdidas no processo, caso estejam mais próximas da superfície. Essa opção não foi utilizada neste trabalho. Apenas inclusões que

aparentemente afloravam foram selecionadas para análises. Foram analisados os elementos Al, As, Ba, Ca, Cl, Cr, Fe, In, K, Mg, Mn, Na, Nb, Ni, P, Pb, S, Si, Sn, Sr, Ti e Zn. Por limitações do equipamento, não foi possível analisar flúor. A calibração foi feita com padrões internacionais do Laboratório de Microsonda Eletrônica da UnB. O diâmetro dos feixes foi de 1 μ m.

CAPÍTULO 3 – PETROGRAFIA, MICROTERMOMETRIA E ANÁLISE POR MICROSSONDA ELETRÔNICA DE *MELT INCLUSIONS*

3.1. INTRODUÇÃO

O estudo de inclusões fluidas tem provado particular utilidade no campo de gênese de minérios, com valorosa contribuição para o atual entendimento de seu transporte e deposição. Contudo, estudos recentes de inclusões de líquidos silicáticos (silicate melt inclusions) em rochas estereis e mineralizadas têm fornecido novos subsídios para a interpretação do papel relativo dos processos magmáticos e hidrotermais na geração de depósitos minerais (Bodnar & Student, 2006). A caracterização das inclusões silicáticas constitui ferramenta auxiliar e inovadora na definição da existência e extensão de pré-enriquecimento de elementos metálicos, bem como do potencial mineralizador dos líquidos residuais (Webster & Thomas, 2006).

Grãos de quartzo, feldspato, topázio e cassiterita das rochas do maciço Mangabeira são ricas em inclusões fluidas (IF) primárias e secundárias. Entretanto, quartzo e feldspato também apresentam inclusões silicáticas (IS) interpretadas como cristalizadas. Estas últimas representam os vários estágios de evolução do sistema magmático altamente evoluído e que finalmente gerou a mineralização de estanho e índio no depósito Mangabeira.

Apesar da maior proporção de *melt inclusions* em rochas vulcânicas (Anderson, 1991; Bacon *et al.*, 1992; Anderson *et al.*, 2000; Michaud *et al.*, 2000; Audetát e Kepler 2004), inclusões vítreas também ocorrem e são estudadas em rochas intrusivas, nas quais são mais incomuns e difíceis de serem identificadas (Frezzotti, 2001). Dessa forma, o estudo de Frezzotti (2001) foi o principal auxiliador no reconhecimento das inclusões neste trabalho. Esse trabalho descreve duas importantes características de identificação de *melt inclusions* em rochas plutônicas: i) a presença de vidro colorido, que normalmente mostra uma mancha devido à anisotropia da desvitrificação; e ii) a presença de uma ou mais bolhas de gás. Acrescenta-se o fato de que, no geral, inclusões silicáticas em rochas plutônicas são escuras ou opacas e com aspecto granular.

Este capítulo pretende comparar petrograficamente inclusões silicáticas de granitos do maciço Mangabeira com outros depósitos e apresentar dados de microsonda eletrônica das

mesmas. O estudo foi realizado com o objetivo de contribuir para a evolução dos líquidos magmáticos do maciço e para a relação entre o topazito e os granitos. Entretanto, não foram encontradas inclusões silicáticas no topazito.

3.2. PETROGRAFIA

Foi realizado estudo de inclusões silicáticas no biotita granito (g1c), Li-siderofilita granito (g2d) e no topázio-albita granito (TAG). Nessas rochas, em geral, três tipos de inclusões foram observados: inclusões fluidas, inclusões de minerais e inclusões silicáticas.

Embora morfologicamente inclusões silicáticas possam ser semelhantes a inclusões minerais ou fluidas, a distinção nessas amostras foi feita principalmente baseada nas descrições de Frezzotti (2001). O relevo das silicáticas (geralmente mais elevado quando comparado ao das inclusões fluidas) também auxiliou na identificação dessas *melt inclusions*. Inclusões fluidas e silicáticas eventualmente ocorrem no mesmo grão.

3.2.1. Biotita granito (g1c)

No biotita granito (g1c) as inclusões estão presentes nos grãos de quartzo azul e na albita. Ambos os grupos não apresentam assembleia e embora sua distribuição seja casual, ou seja, não formam grupos de inclusões, essas geralmente estão concentradas no núcleo dos grãos.

No quartzo azul, as inclusões são translúcidas, geralmente alongadas, raramente arredondadas, com tamanhos entre 40 e 70 μm . A maior parte do seu volume, entre 80 e 95%, é preenchida por material cristalizado. Esses têm aspecto emaranhado, preenchendo irregularmente a inclusão (Figura 3.1). Devido a esse aspecto, em alguns casos a presença de bolha é de difícil observação.

Nos grãos de albita, essas inclusões, também translúcidas, são mais raras e pouco menores, entre 7 e 60 μm , e os cristais ocupam menor volume dentro da inclusão, entre 30 e 80%. As inclusões dos dois grupos ocorrem aleatoriamente e parecem não formar uma assembleia, conforme o conceito exposto em Bodnar & Student (2006), embora morfologicamente a probabilidade de pertencerem ao mesmo grupo seja alta.

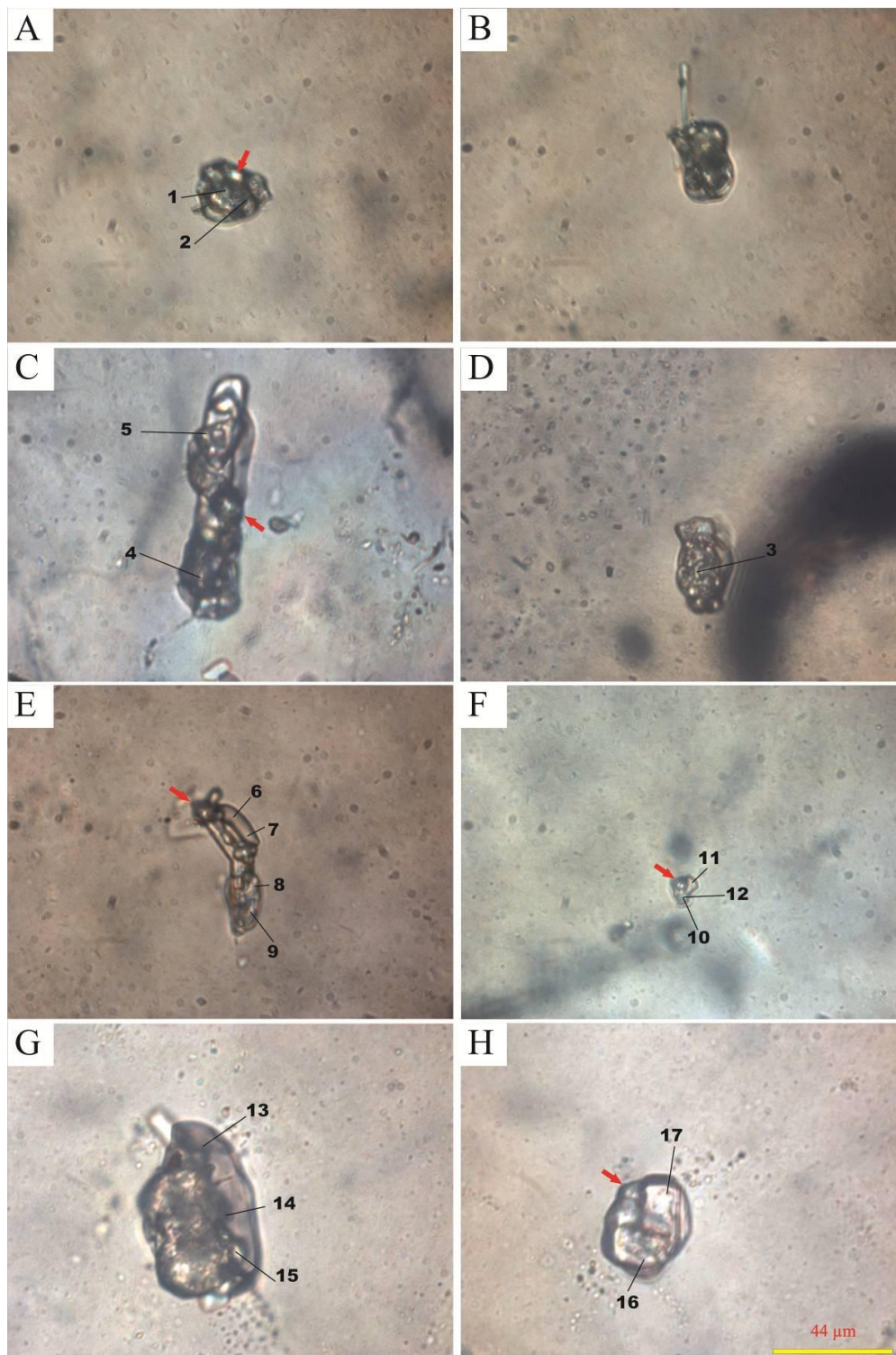


Figura 3.1. Inclusões silicáticas do biotita granito (g1c). “A”, “B”, “C”, “D” e “E” estão hospedadas em quartzo azul, enquanto “F”, “G” e “H”, em albita. A seta vermelha indica o local da bolha, enquanto os valores são referentes às análises de microsonda eletrônica. A escala é a mesma para todas as fotos.

3.2.2. Li-siderofilita granito (g2d)

Inclusões vítreas presentes no Li-siderofilita granito são muito raras. São interpretadas como restos de inclusões silicáticas. São opacas, de cor marrom ou preta, indicando processo

de devitrificação. São disformes, completamente alteradas, com tamanho aproximado de 50 μm (Figura 3.2), algumas vezes cortadas por fraturas (Figuras 3.2. A e C) e não formam assembleias. Em alguns casos, ao redor da cavidade podem ocorrer inclusões fluidas monofásicas. Essas também ocorrem ao longo de microfaturas que eventualmente cortam as *melt inclusions* (Figura 3.2 A).

Sua frequência na rocha é baixa, sendo a litologia com menor número de inclusões observadas e de mais difícil identificação, devido a sua cristalização, pois estas são geralmente escuras e de aspecto irregular (Frezzotti, 2001).

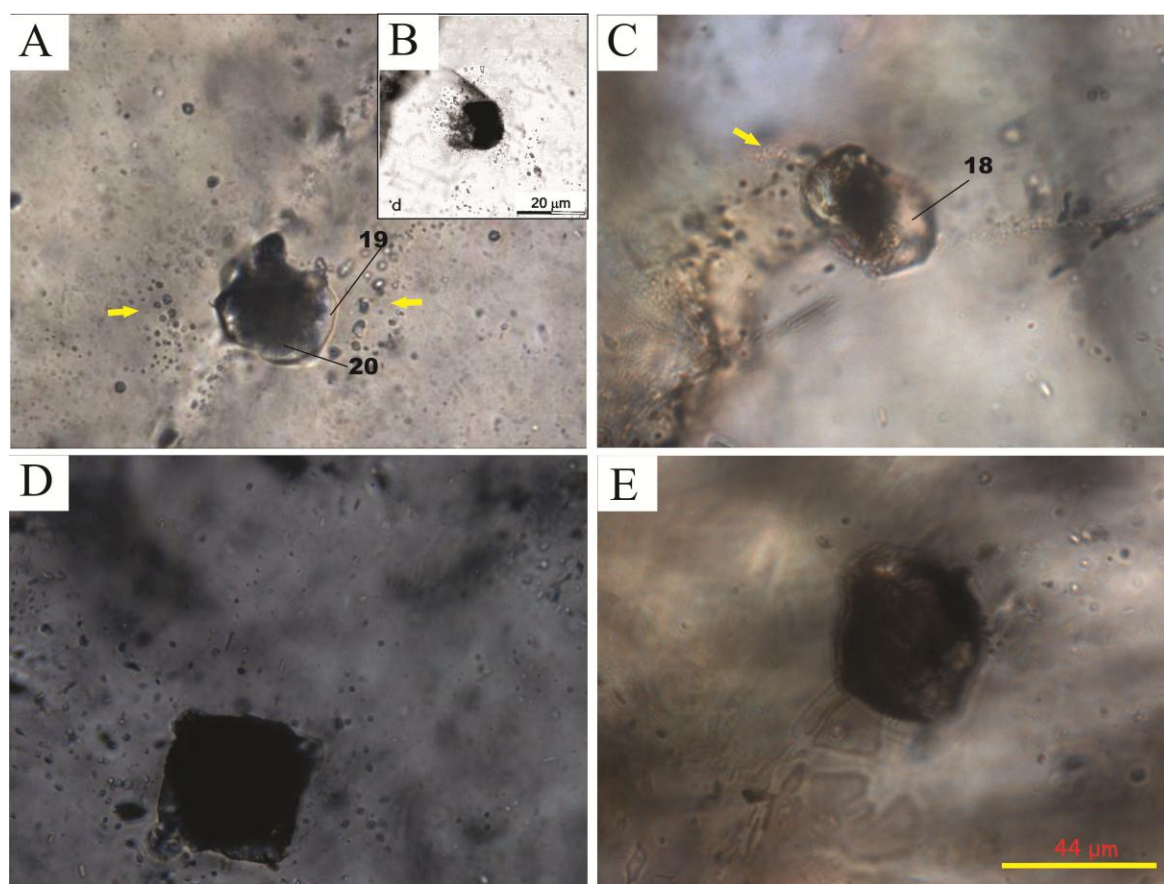


Figura 3.2. Restos de inclusões silicáticas do Li-siderofilita granito (g2d). “A”, “C”, “D” e “E” são inclusões desse trabalho. “B” é referente à figura 6d de Frezzotti (2001), de uma melt inclusion em um granito de Sardinia, Itália. À semelhança de “B”, inclusões fluidas ocorrem ao redor da cavidade da inclusão “A” e “C”, sendo apontadas pelas setas amarelas. As inclusões são geralmente escuras e completamente alteradas. Os valores são referentes às análises de microsonda eletrônica. A escala é a mesma para todas as fotos, exceto “B”.

3.2.3. Topázio-albita granito (TAG)

O topázio-albita granito apresenta topázio na forma de cristais grandes e como inclusões em grãos de albita, e podem ocorrer de forma isolada ou em grupos. Essas inclusões

são na maioria das vezes alongadas, na forma de cristais aciculares. Geralmente nas bordas dos cristais de albita o topázio acicular apresenta-se em forma radial (Figuras 3.3 A e B).

Nessas inclusões alongadas há, frequentemente, a presença de uma bolha marrom escura na ponta do cristal, envolta por um halo incolor, de borda muito fina, baixo relevo, e não apresenta birrefringência (Figuras 3.3 C, D e E). Em comparação com a descrição de Wallianos *et al.*, (1999) e Bali *et al.*, (2008), essas são interpretadas como inclusões silicáticas e o halo, como vidro da inclusão.

Essas inclusões aciculares de topázio podem variar entre 30 e 50 μm , enquanto que a porção do vidro silicático não ultrapassa 10 μm . Além dos formatos aciculares, esse topázio também ocorre como inclusões arredondadas e até disformes.

Algumas outras características observadas, porém incomuns, relacionados a essas inclusões vítreas são a ocorrência de duas bolhas em uma única inclusão, a bolha apresentar distorções a fim de ser acomodada dentro da inclusão (Figuras 3.2 F e G), todo o cristal apresentar distorção (Figura 3.2 H e I), ocorrência da bolha no centro da inclusão (Figura 3.2 J), a cristalização do topázio nas pontas e o vidro silicático no centro da inclusão (Figura 3.2 K) e a precipitação de um mineral escuro na região do vidro (Figura 3.2 L). Observando apenas as Figuras 3.2 F e G, o crescimento do cristal parece ter-se dado do centro para as bordas.

3.3. PLATINA VERNADSKY

Cinco inclusões silicáticas do granito Mangabeira (g1c) foram aquecidas na platina *Vernadsky*, descrita no capítulo 2. Essas inclusões são cristalizadas e pertencem ao grupo descrito no item 3.2.1. O instrumento foi calibrado com chip de prata, cuja temperatura de fusão é 961,78°C. A acurácia do instrumento foi $\pm 6^\circ\text{C}$. A taxa de aquecimento foi de 5°C/seg.

As inclusões foram aquecidas a temperaturas muito próximas a 935 °C, até onde foram observadas modificações nas inclusões. O aquecimento das amostras foi acompanhado por meio de microscópio óptico. As modificações observadas estiveram entre as temperaturas de 865 e 925°C, quando os cristais precipitados nas inclusões foram praticamente homogêneos, e logo após, próximo à temperatura de 930-935°C, um halo ao redor de todas as inclusões aquecidas foi formado, o que foi interpretado como vazamento do material. O halo em volta da inclusão na Figura 3.4 aponta para o vazamento das inclusões analisadas.

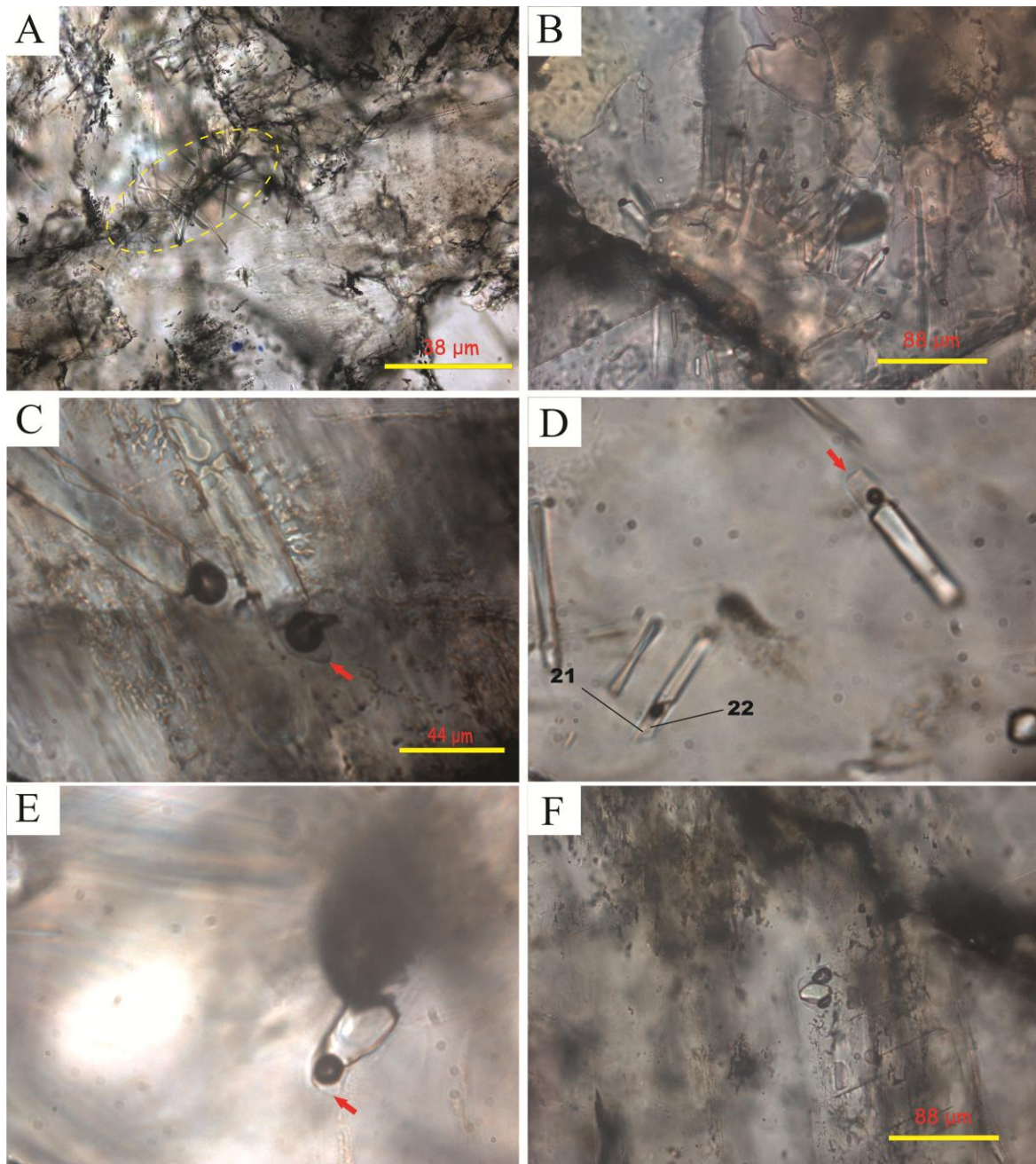


Figura 3.3. Inclusões silicáticas do topázio-albita granito (TAG). “A” e “B”: topázio acicular em forma radial. “C”, “D” e “E”: inclusões com uma bolha envolta por um halo incolor. “F” e “G”: inclusões com duas bolhas, sendo que ambas parecem ser acomodadas dentro da inclusão. A foto “G” é uma montagem a fim de serem mostradas ambas as bolhas, que estavam em focos distintos. “H” e “I”: inclusões apresentando distorções. “J”: bolha no centro da inclusão. “K”: cristalização do topázio nas pontas e o vidro silicático no centro. “L”: precipitação de um mineral escuro na região do vidro. A seta vermelha indica o local da bolha, enquanto que o valor é referente à análise de microsonda eletrônica. A escala da Figura “G” é a mesma para demais fotos sem escala.

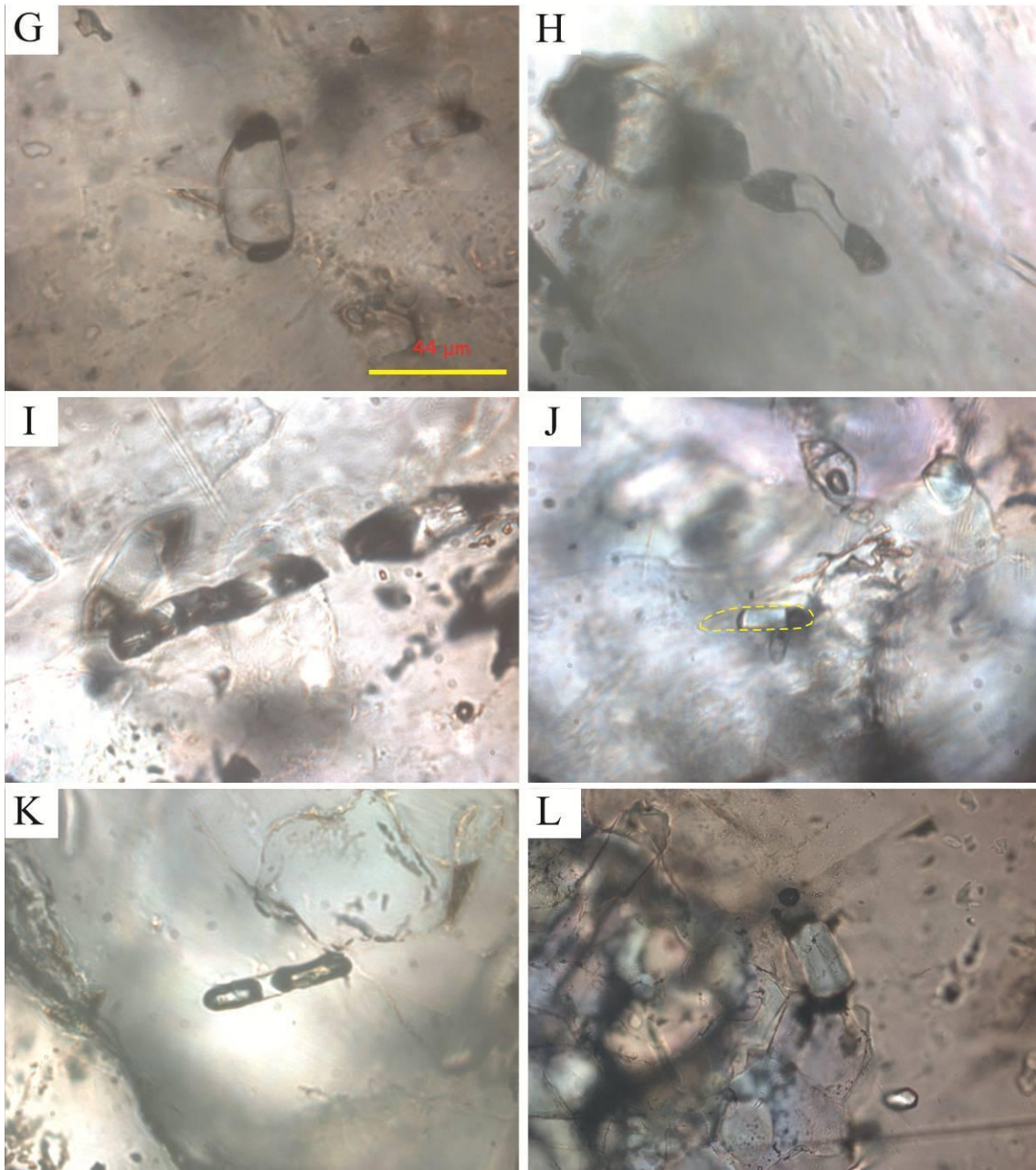


Figura 3.3. (continuação) Inclusões silicáticas do topázio-albita granito (TAG). “A” e “B”: topázio acicular em forma radial. “C”, “D” e “E”: inclusões com uma bolha envolta por um halo incolor. “F” e “G”: inclusões com duas bolhas, sendo que ambas parecem ser acomodadas dentro da inclusão. A foto “G” é uma montagem a fim de serem mostradas ambas as bolhas, que estavam em focos distintos. “H” e “I”: inclusões apresentando distorções. “J”: bolha no centro da inclusão. “K”: cristalização do topázio nas pontas e o vidro silicático no centro. “L”: precipitação de um mineral escuro na região do vidro. A seta vermelha indica o local da bolha, enquanto que o valor é referente à análise de microsonda eletrônica. A escala da Figura “G” é a mesma para demais fotos sem escala.

Inclusões do topázio-albita granito não foram aquecidas na platina *Vernadsky*. Porém, essas foram aquecidas na platina Linkam da UnB até a temperatura de 520°C, sem qualquer alteração na morfologia da inclusão.

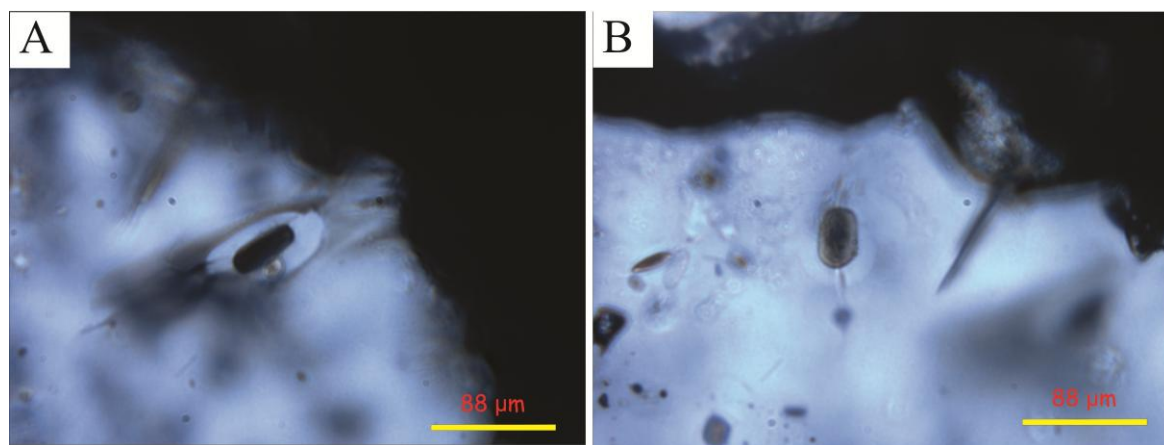


Figura 3.4. Halo ao redor de inclusões silicáticas do granito Mangabeira (g1c) aquecidas na platina Vernadsky.

3.4. ANÁLISES POR MICROSSONDA ELETRÔNICA

Análises por microsonda eletrônica foram realizadas nas inclusões das três litologias estudadas. Do conjunto de todas as análises aproveitadas, dezessete foram realizadas em inclusões do granito g1c, duas no granito g2d e duas no topázio-albita granito (Tabela 3.1).

No granito Mangabeira (g1c), a SiO_2 variou entre 39,30 e 89,05%, enquanto que no g2d, entre 43,03 e 53,81%, e no TAG, entre 68,70 e 76%. O óxido de segunda maior abundância, o Al_2O_3 , ficou entre 6,25 e 39,08% no g1c. No g2d, apenas uma análise obteve esse óxido acima do limite de detecção (17,65%) e no TAG, o valor esteve em torno de 2%.

Os óxidos de sódio e potássio no granito g1c variaram de 0 a 11%. O Na_2O no g2d não ultrapassou 1% e no TAG, chegou a 0,35%, enquanto o K_2O ficou entre 3 a 14% e 2,85 a 4,60%, respectivamente. Em nenhuma análise o CaO ultrapassou 1% no g1c, enquanto que no g2d e no TAG os valores variaram de 1,35 a 3,49 e 0,53 e 2,29%, respectivamente.

FeO variou de 0 a 15,92%, 0,05 a 6,28% e 0,96 a 1,82% para g1c, g2d e TAG, respectivamente. O fósforo (P_2O_3) apenas foi analisado no granito Mangabeira e sua maior concentração foi de 0,08%.

A concentração máxima de cloro foi 0,20, 0,11 e 0,06% no granito g1c, g2d e TAG, respectivamente. Estrôncio, urânio, lantânio, cério, neodímio, samário, európio, gadolínio, hidrogênio, tório, ítrio e bário apenas foram analisados no g1c e as maiores concentrações foram 1,91% para H e 0,16 para Ce.

Entre as concentrações mais significativas dos demais elementos analisados tem-se 3,18% de enxofre no g1c, enquanto que no g2d encontrou-se concentração de 15% de Ti, 9,61% de Cr, 13,14 e 17% de Nb, 5,11 e 7,04% de Sn, 3,49 e 3,78% de Ta, 1,47 e 1,52% de Pb no g2d. Os demais resultados podem ser encontrados na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Resultados analíticos de inclusões silicáticas de rochas do maciço Mangabeira por microsonda eletrônica. Rocha: g1c = biotita granito (granito Mangabeira); g2d = Li-siderofilita granito róseo; TAG = topázio-albita granito. Amostra: nome da amostra. Número: número da análise da inclusão. n. a. = não analisado. Hospedeiro das análises: 1 a 9 (quartzo azul), 10 a 17 (albita), 18 a 20 (quartzo). Os resultados são dados em porcentagem (%). Resultados com (*) mostram composição química semelhante à muscovita.

Rocha	g1c	g1c	g1c	g1c	g1c	g1c	g1c	g1c	g1c	g1c	g1c	g1c
Amostra	CF1	CF1	CF1	CF1	CF1	CF1	CF1	CF1	CF1	CF1	CF1	CF1
Análise	1*	2*	3*	4*	5*	6	7	8	9	10*	11	12*
SiO ₂	45,15	42,98	72,45	39,31	45,52	65,79	63,22	73,26	73,92	45,36	68,43	45,89
Na ₂ O	0,14	0,20	0,55	0,21	0,00	10,70	6,45	4,95	4,09	0,07	7,54	1,06
K ₂ O	10,09	9,89	n.a.	8,97	8,49	0,31	n.a.	0,08	0,03	9,57	2,07	9,44
CaO	0,03	0,05	0,00	0,23	0,24	0,20	0,58	0,05	0,06	0,11	0,07	0,16
Al ₂ O ₃	23,00	27,71	n.a.	24,69	20,37	19,02	n.a.	19,74	19,98	28,45	20,71	27,57
FeO	5,71	6,46	15,92	6,53	6,66	0,03	0,00	0,01	0,01	6,41	0,23	6,30
P ₂ O ₃	0,01	0,01	0,00	n.a.	n.a.	0,04	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl	0,16	0,14	0,03	0,12	0,10	0,01	0,08	0,01	0,00	0,04	0,00	0,08
Total de óxidos	84,28	87,45	88,94	80,05	81,38	96,11	70,32	98,12	98,08	90,00	99,05	90,50
Sr	n.a.	n.a.	0,00	n.a.	n.a.	n.a.	0,02	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ba	0,04	0,00	n.a.	n.a.	n.a.	0,01	n.a.	0,05	0,00	0,03	0,00	0,00
Zn	0,27	0,31	n.a.	0,05	0,00	0,08	n.a.	0,01	0,00	0,18	0,00	0,08
As	0,00	0,01	n.a.	0,00	0,00	0,07	n.a.	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00
Nb	0,07	0,03	n.a.	0,00	0,04	0,04	n.a.	0,03	0,00	0,22	0,00	0,00
Sn	0,05	0,03	n.a.	0,01	0,00	0,00	n.a.	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01
In	0,00	0,00	n.a.	0,00	0,00	0,00	n.a.	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
Ta	n.a.	n.a.		0,03	0,00	n.a.		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
U	n.a.	n.a.	0,00	n.a.	n.a.	n.a.	0,01	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
La	n.a.	n.a.	0,03	n.a.	n.a.	n.a.	0,00	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ce	n.a.	n.a.	0,16	n.a.	n.a.	n.a.	0,00	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Nd	n.a.	n.a.	0,06	n.a.	n.a.	n.a.	0,00	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sm	n.a.	n.a.	0,02	n.a.	n.a.	n.a.	0,00	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Eu	n.a.	n.a.	0,03	n.a.	n.a.	n.a.	0,02	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Gd	n.a.	n.a.	0,00	n.a.	n.a.	n.a.	0,00	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
S	0,12	0,14	0,44	0,13	3,18	0,05	0,03	0,00	0,00	0,05	0,02	0,09
Pb	0,01	0,00	n.a.	0,00	0,00	0,00	n.a.	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,08	n.a.	0,05	0,09	0,00	n.a.	0,01	0,00	0,02	0,03	0,07
Mg	n.a.	n.a.	0,00	0,15	0,16	n.a.	0,00	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ti	n.a.	n.a.	n.a.	0,41	0,25	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Cr	1,10	0,23	n.a.	1,63	1,16	1,07	n.a.	n.a.	n.a.	0,12	0,28	0,56
H	n.a.	n.a.	1,91	n.a.	n.a.	n.a.	1,58	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th	n.a.	n.a.	0,04	n.a.	n.a.	n.a.	0,09	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Y	n.a.	n.a.	0,00	n.a.	n.a.	n.a.	0,00	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Tabela 3.1. (continuação) Resultados analíticos de inclusões silicáticas de rochas do maciço Mangabeira por microsonda eletrônica. Rocha: g1c = biotita granito (granito Mangabeira); g2d = Li-siderofilita granito róseo; TAG = topázio-albita granito. Amostra: nome da amostra. Número: número da análise da inclusão. n. a. = não analisado. Hospedeiro das análises: 1 a 9 (quartzo azul), 10 a 17 (albita), 18 a 20 (quartzo). Os resultados são dados em porcentagem (%). Resultados com (*) mostram composição química semelhante à muscovita.

Rocha	g1c	g1c	g1c	g1c	g1c	g2d	g2d	g2d	TAG	TAG
Amostra	CF1	CF1	CF1	CF1	CF1	CF3	CF3	CF3	CF2	CF2
Análise	13*	14*	15*	16	17*	18	19	20	21	22
SiO ₂	43,05	45,40	41,91	89,05	47,36	53,81	47,86	43,03	76,00	68,70
Na ₂ O	0,66	0,38	0,42	0,46	0,29	0,00	0,00	0,92	0,10	0,35
K ₂ O	9,90	9,00	9,50	3,05	10,37	13,90	4,11	3,47	2,85	4,60
CaO	0,06	0,11	0,07	0,02	0,04	3,49	1,26	1,25	0,56	2,29
Al ₂ O ₃	30,27	28,62	27,92	6,25	35,08	17,65	0,00	0,00	2,71	2,53
FeO	3,33	4,97	4,33	1,44	2,63	0,05	6,21	6,28	1,82	0,96
P ₂ O ₃	0,05	0,08	0,04	0,02	0,06	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Cl	0,12	0,20	0,15	0,01	0,11	0,01	0,11	0,09	0,06	0,06
Total de óxidos	87,45	88,75	84,34	100,30	95,93	88,92	59,54	55,05	84,09	79,48
Sr	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ba	0,00	0,11	0,15	0,00	0,01	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Zn	0,13	0,01	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00
As	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,06	0,03
Nb	0,02	0,07	0,00	0,00	0,00	0,01	13,14	17,00	0,00	0,01
Sn	0,00	0,06	0,00	0,04	0,05	0,00	5,11	7,04	0,02	0,07
In	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00
Ta	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,00	3,78	3,49	0,00	0,04
U	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
La	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ce	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Nd	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sm	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Eu	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Gd	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
S	0,14	0,20	0,17	0,06	0,08	0,02	0,00	0,00	0,08	0,04
Pb	0,01	0,00	0,05	0,02	0,00	0,07	1,47	1,52	0,00	0,02
Mn	0,02	0,03	0,02	0,02	0,05	0,00	0,40	0,45	0,14	0,05
Mg	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
Ti	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,01	15,54	15,42	0,06	0,13
Cr	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	9,61	0,00	0,00	0,23	0,67
H	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Y	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

3.5. DISCUSSÃO

O estudo de líquidos silicáticos em rochas plutônicas comparado ao de rochas extrusivas pode ser considerado ainda relativamente incipiente e certamente mais desafiador, devido às características morfológicas das inclusões, ao fato de serem raras em rochas plutônicas e à tendência de estarem cristalizadas (Bodnar & Student, 2006). De acordo com Roedder (1984) uma das maiores dificuldades no estudo dessas inclusões naquelas rochas é

seu reconhecimento. A identificação dessas inclusões é difícil, uma vez que algumas podem ser muito semelhantes a minerais mal formados.

Como exemplo, pode-se citar o trabalho realizado por Eadington & Nashar (1978), que propôs origem magmática para um batólito na Nova Inglaterra (EUA) baseado em análises de *melt inclusions*. Após novos estudos no mesmo local, Audétat *et al.*, (2000a) concluíram que aquelas inclusões estudadas eram restos de minerais que foram substituídos durante a greisenização da rocha, enquanto que as verdadeiras *melt inclusions* estavam completamente cristalizadas.

A identificação dessas inclusões nas rochas do maciço Mangabeira foi acompanhada de intenso trabalho petrográfico e comparação com trabalhos sobre o assunto na literatura internacional. Os erros no reconhecimento foram comuns e diversas inclusões minerais foram primeiramente identificadas como *melt inclusions*. Para a definição dos tipos de inclusões observadas foram utilizadas análises de microsonda eletrônica, a fim de se reconhecer a composição química dessas inclusões e definir o tipo de inclusão observada (se minerais ou silicáticas).

3.5.1. Morfologia das inclusões do maciço Mangabeira

Baseado na petrografia e comparando-se com trabalhos realizados, procurou-se descrever as inclusões vítreas em cada litologia e definir suas respectivas assembleias. De acordo com Bodnar & Student (2006), essas assembleias definem grupos de inclusões que foram aprisionadas simultaneamente e que, conseqüentemente, infere-se terem a mesma temperatura e pressão no momento do aprisionamento e serem formadas de um fluido de igual composição, desde que não tenham sofrido alteração após o seu aprisionamento.

Embora esse conceito seja baseado principalmente em resultados físico-químicos, também se consideram as semelhanças petrográficas. Este foi o principal critério utilizado para a definição das assembleias no maciço Mangabeira, porém não foram descartados os resultados das análises de microsonda eletrônica para auxiliar nessa definição.

De acordo com os dados petrográficos, nos granitos g1c e g2d, o fato de as inclusões não ocorrerem em grupos, mas sim aleatoriamente em diversos grãos dentro da rocha, podem sugerir que essas não pertencem à mesma assembleia. Dessa forma, apenas para as inclusões do topázio-albita granito podem ser interpretadas como constituindo assembleia. Nas outras duas litologias essa definição pode gerar dúvidas, embora sejam morfolologicamente

semelhantes entre si. Em cada rocha estudada os grupos de inclusões diferiram morfológicamente uns dos outros.

A comparação das inclusões deste trabalho com de outras rochas mostram semelhanças petrográficas. Günther *et al.*, (2001) observou um conjunto de inclusões silicáticas em granito do *Pluton Rio del Medio*, Novo México (EUA; Figura 3.5 A), formadas por uma quantidade de líquido magmático cristalizado e bolhas de vapor, assim como as do biotita granito e as do topázio-albita granito. Rickers *et al.*, (2006) descrevem inclusões semelhantes às aquelas encontradas no biotita granito (g1c) com diversos minerais-precipitados (Figura 3.5 B). À semelhança da inclusão da Figura 3.3 L, Michaud *et al.*, (2000) apresentam inclusão silicática em olivina de andesito com óxido precipitado na inclusão (Figura 3.5 C).

Inclusões silicáticas cristalizadas morfológicamente semelhantes às encontradas no topázio-albita granito foram observadas em grãos de ortopiroxênio de websteritos no oeste da Hungria por Bali *et al.*, (2008; Figura 3.5 E). Aquelas inclusões consistiam de ripas de quartzo aprisionado junto a vidros silicáticos e bolhas de CO₂. Wallianos *et al.* (1999) também encontraram inclusões semelhantes em cristais de quartzo em granitos do Cinturão Estanífero Andino (Figura 3.5 D).

As inclusões do Li-siderofilita granito apresentam morfologia muito semelhante às aquelas na literatura (Figura 3.2 B), onde se descreve inclusões cristalizadas como geralmente opacas, com massas de cristais escuras e bordas não nítidas (Student & Bodnar, 2004). Rapien *et al.*, (2003) reafirmam a dificuldade geralmente existente para se distinguir entre inclusões cristalizadas e sólidos aprisionados no hospedeiro.

Em relação ao momento de formação, Bodnar & Student (2006) relatam que a maioria das inclusões é considerada como primária quando associadas a linhas de crescimento dos minerais ou, quando em distribuição aleatória dentro dos grãos (denominadas inclusões azonais), não apresentam evidências de fraturamento ou dissolução de minerais. De acordo com os dados petrográficos, as inclusões dos granitos g1c e TAG podem ser consideradas como primárias. Contudo, o mesmo não pode ser afirmado para aquelas do Li-siderofilita granito, visto que algumas inclusões apresentaram fraturas que as intersectaram.

Quanto ao tamanho, relativamente grande para inclusões em rochas plutônicas, alguns podem ser os motivos: por serem azonais, uma vez que essas tendem a ser maiores que as inclusões zonais (Student & Bodnar, 2004); por terem sido formadas a partir de magmas ricos em água, capazes de promover o crescimento das inclusões durante o resfriamento (Student & Bodnar, 1999). Baixa taxa de resfriamento poder levar à cristalização de grandes inclusões (Frezzotti, 2001).

De acordo com Frezzotti (2001), a existência de grandes bolhas em inclusões silicáticas ocorre devido à saturação da fusão em voláteis. Roedder (1992) afirma que a imiscibilidade fusão-voláteis é reconhecidamente um importante processo em muitos sistemas hidrotermais-magmáticos. Nas inclusões do depósito Mangabeira, a saturação e a imiscibilidade fusão-voláteis são observadas por meio da existência de inclusões silicáticas e fluidas nos mesmos grãos. Estudos realizados por Webster & Thomas (2006) mostram que depósitos estaníferos são geralmente ricos em voláteis.

A interseção de fraturas nas inclusões silicáticas do granito g2d com ocorrência de inclusões fluidas ao redor daquelas (Figuras 3.2 A e C) reflete a alteração por fluidos hidrotermais que atingiu as rochas do maciço Mangabeira (Frezzotti, 1992; Lenharo *et al.*, 2002; Student & Bodnar, 2004). Estudos realizados em depósitos de cobre pórfiro (Student & Bodnar, 2004) mostraram que inclusões silicáticas formadas em depósitos minerais com intensa atividade hidrotermal são geralmente alteradas por esses fluidos. Essas características indicam que essas inclusões sofreram evasão do seu material e que os resultados de análises químicas provavelmente não refletem a sua composição original.

Outro fator que pode causar a perda do material em inclusões é a decompressão ocorrida na rocha. Após o aprisionamento do magma no interior da inclusão, ocorre uma queda na pressão externa devido à ascensão do pluton. Essa decompressão gera uma degaseificação de fluidos e cristalização de minerais-filhos dentro da inclusão.

Quando a inclusão é rica em água e a decompressão é muito rápida, a pressão no interior da inclusão poderá se tornar suficientemente elevada para decrepita-la. Uma vez que esses processos ocorrem em altas temperaturas, o resultado da expulsão de água da inclusão original é a formação de pequenas inclusões fluidas ao redor da cavidade das inclusões silicáticas.

Em relação às inclusões do granito Mangabeira (g1c), embora visualmente pareçam ter preservado o seu material aprisionado, os resultados das análises na platina *Vernadsky* durante o aquecimento dessas inclusões indicam a provável perda de seu material antes de seu aquecimento. Contudo, cabe ressaltar que, diferentemente das inclusões do granito g2d, essas não apresentavam características de terem perdido seu material, tais como a ocorrência de fraturas e inclusões fluidas ao redor das silicáticas.

As feições morfológicas do topázio-albita granito observadas na Figura 3.2 sugerem que os grãos de topázio aciculares cresceram a partir de um líquido magmático aprisionado e que posteriormente cristalizou esse topázio. A presença de um cristal na porção vítrea da inclusão (Figura 3.3 L) sugere eventual aprisionamento do material ou, pontualmente,

alterações na concentração do líquido silicático. As Figuras 3.3 F e G sugerem que o crescimento dos cristais foi posterior à formação das bolhas, uma vez que aqueles chegam a comprimir as bolhas contra a parede da inclusão.

O fato de as inclusões dessa rocha se apresentarem perfeitamente intactas sugere que o líquido silicático pode refletir a composição magmática à época da formação da inclusão. O aquecimento dessas inclusões na platina Linkam até temperatura de 520°C sem qualquer alteração morfológica descarta a hipótese dessas inclusões silicáticas serem na verdade inclusões fluidas, visto que a temperatura de homogeneização máxima encontradas nessas foram inferiores à 450 °C.

3.5.2. Aquecimento das *melt inclusions* e análises de microsonda eletrônica

Para Frezzotti (2001) um estudo completo de inclusões silicáticas engloba diversas análises químicas, tais como de LA-ICP-MS, microtermometria de alta temperatura, microsonda iônica, microsonda eletrônica, transformada de Fourier (FTIR), entre outros. Entretanto, para realizar a coleta de dados químicos e de temperatura, deve-se observar se os dados são úteis para atingir as metas da pesquisa, ou seja, se as inclusões selecionadas apresentam representatividade geoquímica.

O fato de inclusões silicáticas em rochas intrusivas serem geralmente completamente cristalizadas requer aquecimento para serem homogeneizadas antes das análises em microsonda eletrônica (Thomas *et al.*, 2005) a fim de que os resultados representem de fato a composição da inclusão. Entretanto, as análises de microsonda eletrônica deste trabalho foram realizadas antes do aquecimento das inclusões. Essas análises auxiliaram na distinção de inclusões silicáticas de inclusões minerais.

Porém, os resultados obtidos a partir das análises na platina *Vernadsky* (à pressão atmosférica), que apontaram para a perda do material, confirmou a interpretação de que o material presente nas inclusões não é exatamente o líquido magmático aprisionado, mas contém parte desse líquido. Tal afirmação é válida para o granito Mangabeira e o Li-siderofilita granito, sendo necessária a confirmação para o topázio-albita granito com o aquecimento de amostras em platina de alta temperatura.

Portanto, as concentrações obtidas não necessariamente refletem a concentração presente nos fluidos magmáticos aprisionados nas inclusões silicáticas. Os três motivos principais para essas conclusões são: (i) as inclusões analisadas eram heterogêneas devido à

cristalização e/ou devitrificação do material, o que se reflete nas composições muito discrepantes quando comparados aos resultados de análise de rocha total; (ii) perda de material evidenciado pela ocorrência de inclusões fluidas ao redor das mesmas; (iii) perda de material durante o aquecimento. Os resultados da Tabela 3.1 cuja composição são semelhantes à composição de muscovita são interpretados como possível análise desse mineral cristalizado dentro da inclusão silicática, visto que essas não foram aquecidas antes das análises por microsonda eletrônica, ou análise de um mineral localizado na superfície da lâmina ao invés de análise da inclusão propriamente dita, o que é comum no caso de análise por microsonda eletrônica.

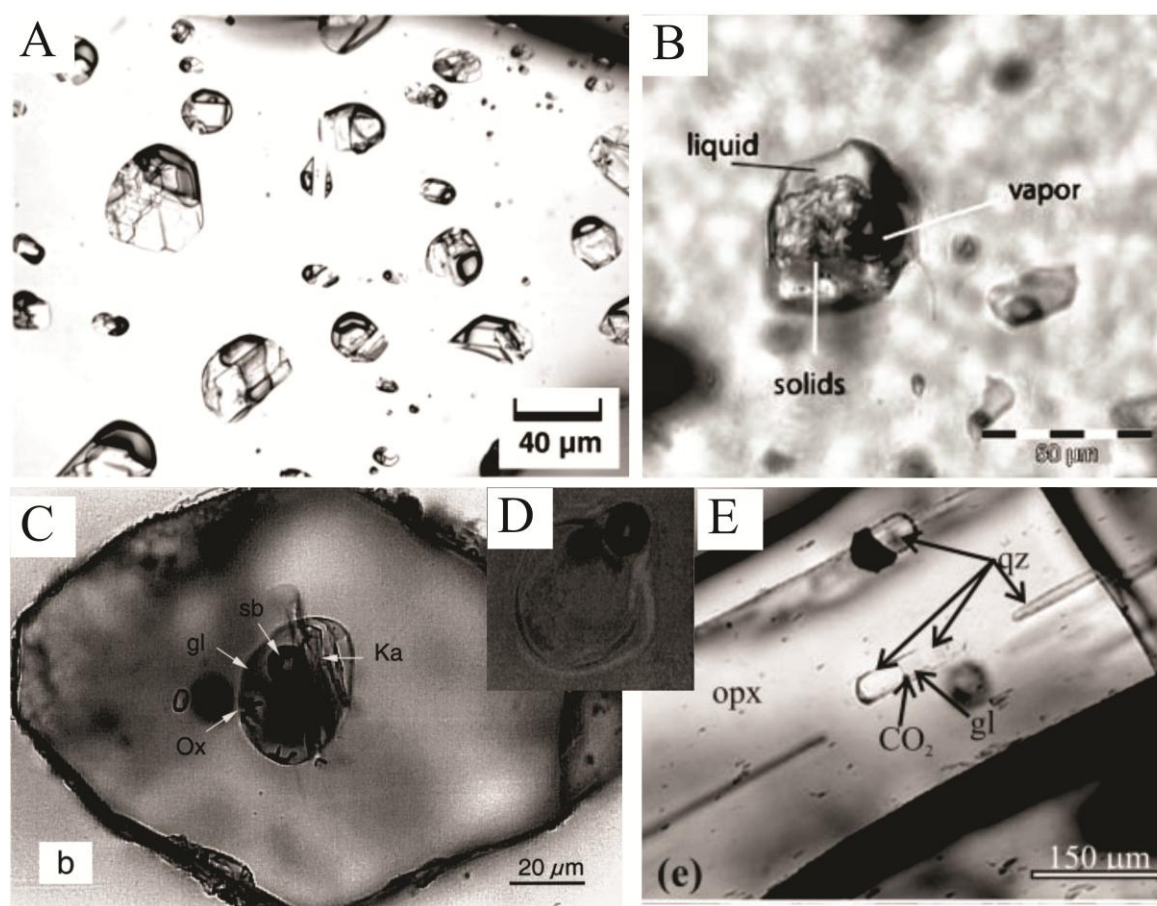


Figura 3.5. Exemplos de inclusões silicáticas de diversos locais e que guardam semelhanças com inclusões silicáticas desse trabalho. “A”: Günther *et al.*, (2001). “B”: Rickers *et al.*, (2001). “C”: Michaud *et al.*, (2000). “D” e “E”: Wallianos *et al.*, (1999) e Bali *et al.*, (2008), respectivamente. Essas inclusões são semelhantes às encontradas no TAG.

Nesse contexto, apenas algumas análises obtidas possuem valores que podem se aproximar dos valores esperados para o líquido magmático aprisionado, as que possuem SiO₂ próximo de 70%. Os valores anômalos de Sn, Ta, Nb, Ti e Fe de duas análises do granito g2d

(análises 19 e 20) podem dever-se a minerais capturados na inclusão e podem não ser representativas da composição do líquido silicático.

As temperaturas de 865 a 925°C obtidas para a homogeneização das *melt inclusions* do granito g1c são aqui consideradas muito elevadas para representar a cristalização do granito Mangabeira, considerando o tipo de magmatismo. Conforme observado por Lowenstern (2003), diversos experimentos resultaram em temperaturas de homogeneização superior à temperatura estimada de cristalização das rochas. Roedder (1979) alertou para a equivocada interpretação das elevadas temperaturas de homogeneização de inclusões silicáticas como sendo a temperatura de cristalização das rochas.

CAPÍTULO 4

PETROGRAFIA, MICROTERMOMETRIA E ANÁLISE POR LA-ICP-MS DE INCLUSÕES FLUIDAS

4.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentam-se os resultados do estudo de inclusões fluidas de amostras de três rochas do maciço Mangabeira: o Li-siderofilita granito róseo (g2d), o topázio-albita granito contendo zinnwaldita (TAG) e o topazito, com ênfase nas composições químicas de inclusões fluidas obtidas por LA-ICP-MS. Os estudos foram feitos em inclusões bifásicas (L+V) e trifásicas (L+V+S) aquosas dessas três litologias. As temperaturas de fusão do gelo e de dissolução da halita obtidas do estudo microtermométrico foram utilizadas no processamento dos dados do LA-ICP-MS para definição do sódio como padrão interno. Os dados petrográficos e microtermométricos de inclusões fluidas apresentados são uma compilação de resultados deste trabalho e de Pontes (2000).

A interpretação dos dados considera a premissa de Sorby (1858), que afirma que inclusões fluidas em minerais representam a porção de líquido, gases e fusões aprisionadas de onde o cristal tem crescido e poderia ser usado para estabelecer o ambiente em que a rocha poderia ter se formado.

4.2. DESCRIÇÃO PETROGRÁFICA

Estudos de inclusões fluidas foram realizados em quartzo, topázio, feldspato e cassiterita em quatro tipos de rochas: Li-siderofilita granito róseo (g2d), topázio-albita granito (TAG), topazito e Li-muscovita greisen. Estudos em cassiterita foram realizados apenas no greisen e esse mineral contém os três grupos de inclusões primárias estudados. Contudo, apenas inclusões naquelas três primeiras rochas foram analisadas no LA-ICP-MS e são aqui descritas. Os resultados microtermométricos são uma compilação desse trabalho com Pontes (2000) e Moura *et al.*, (2004), onde encontram-se descrição detalhada e a interpretação dos dados das inclusões fluidas para as três últimas rochas.

Quartzo ou topázio são os minerais hospedeiros dessas inclusões. As características das inclusões na mesma rocha são as mesmas, independente do mineral hospedeiro.

Os seguintes tipos de inclusões fluidas foram descritos:

- (1) bifásicas líquido + vapor (L+V): presentes nos quatro tipos de rochas (Figura 4.1 A e B). São divididas em primárias (tipo 1a) e secundárias (tipo 1b). O Li-siderofilita granito tem inclusões do tipo 1a aproximadamente arredondadas, escuras, com grau de preenchimento entre 0,6 e 0,9 e tamanho de 5 a 35 μm . As inclusões do tipo 1b estão presentes nas fraturas, têm formato oblato a arredondado, são incolores, com grau de preenchimento entre 0,3 e 0,8 e tamanho entre 6 e 20 μm . As inclusões do tipo 1a no topázio-albita granito e no topazito ocorrem como grupos isolados, com formato oblato a arredondado, escuras, com grau de preenchimento de 0,7 a 0,95 e tamanho entre 5 a 20 μm . Eventualmente, apresentam sólidos anisotrópicos aprisionados. Inclusões do tipo 1b ocorrem em fraturas nos três minerais estudados, são predominantemente incolores, com grau de preenchimento de 0,7 a 0,95 e tamanho entre 5 a 15 μm , com formato irregular ou arredondado (Pontes, 2000). O volume da fase gasosa (Vg) varia entre 10 a 30% para todas as rochas.
- (2) Trifásicas líquido + líquido + vapor (L+L+V): hospedadas em quartzo no topázio-albita granito e no topazito, sendo mais comum nesta última rocha. Como inclusões primárias, ocorrem em grupos intragranulares isolados ou associados às inclusões do tipo 1a. São classificadas como inclusões aquocarbônicas (tipo 2a). Inclusões secundárias (tipo 2b) estão presentes em fraturas de quartzo do topazito. Morfológicamente são escuras, com tamanhos entre 5 e 30 μm , com grau de preenchimento entre 0,7 e 0,9 no quartzo do topázio-albita granito e do topazito, e 0,4 a 0,7 nos grãos de cassiterita (Pontes, 2000).
- (3) Trifásicas líquido + vapor + sólido (L+V+S): no Li-siderofilita granito essas inclusões estão presente nos grãos de quartzo, são incolores, irregulares a arredondadas e variam entre 5 e 40 μm . O volume da fase sólida (Vs) é em geral entre 10 e 20%. No topázio-albita granito correm como inclusões isoladas em grãos de feldspato, topázio e quartzo (Figura 4.1 C e D) e são interpretadas como inclusões primárias saturadas (tipo 3a; Pontes, 2000). O grau de preenchimento é de aproximadamente 0,7. Têm aproximadamente 5 μm de diâmetro, são

arredondadas e geralmente escuras. Nas duas rochas apresentam razão constante V:L:S.

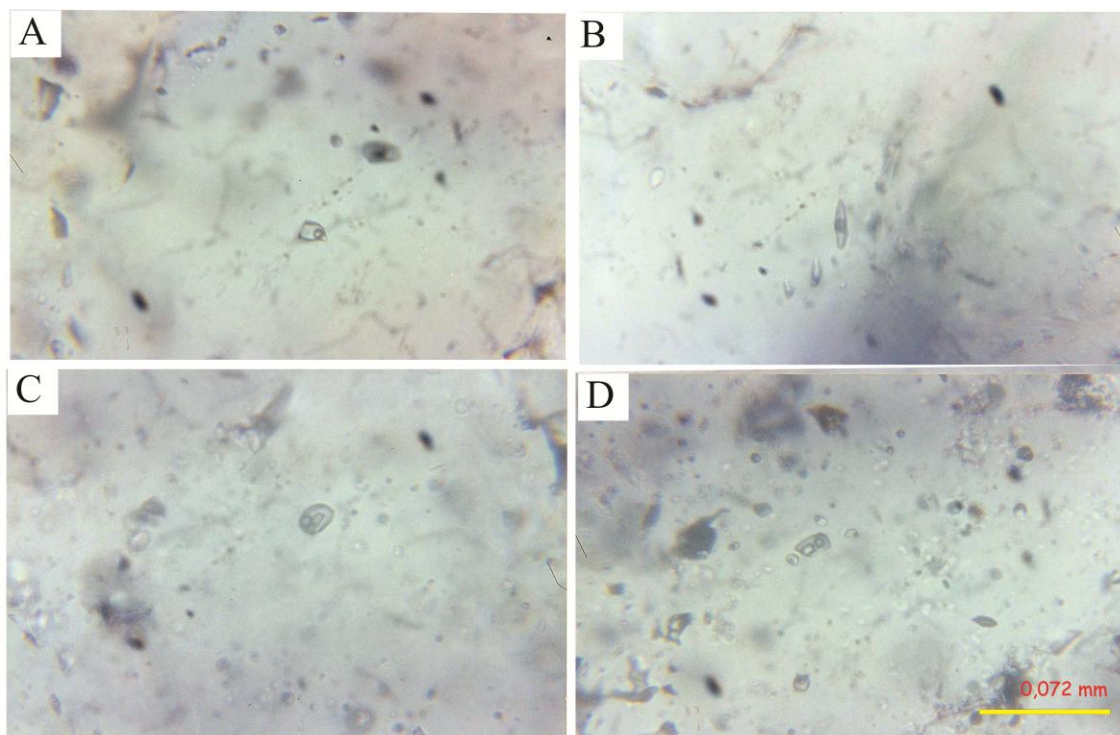


Figura 4.1. Inclusões fluidas analisadas neste trabalho. A: inclusão fluida bifásica primária, hospedada em quartzo; B: inclusões fluidas bifásicas secundárias, hospedadas em quartzo; C e D: inclusão fluida trifásicas primárias hospedadas em quartzo.

4.3. RESULTADOS DO ESTUDO MICROTERMOMÉTRICO

A temperatura do eutético (Figura 4.2) variou entre -20 e -24°C nas inclusões primárias do Li-siderofilita granito (g2d) e de -20 a -23°C para as secundárias (Tabela 4.1). No topázio-albita granito, essa variação esteve entre -20 e -25 e -20 a -24°C para os grupos 1a e 1b, respectivamente. As inclusões trifásicas tiveram eutético variando de -21 a -25°C . Para o topazito, a temperatura eutética esteve entre -20 e -24°C .

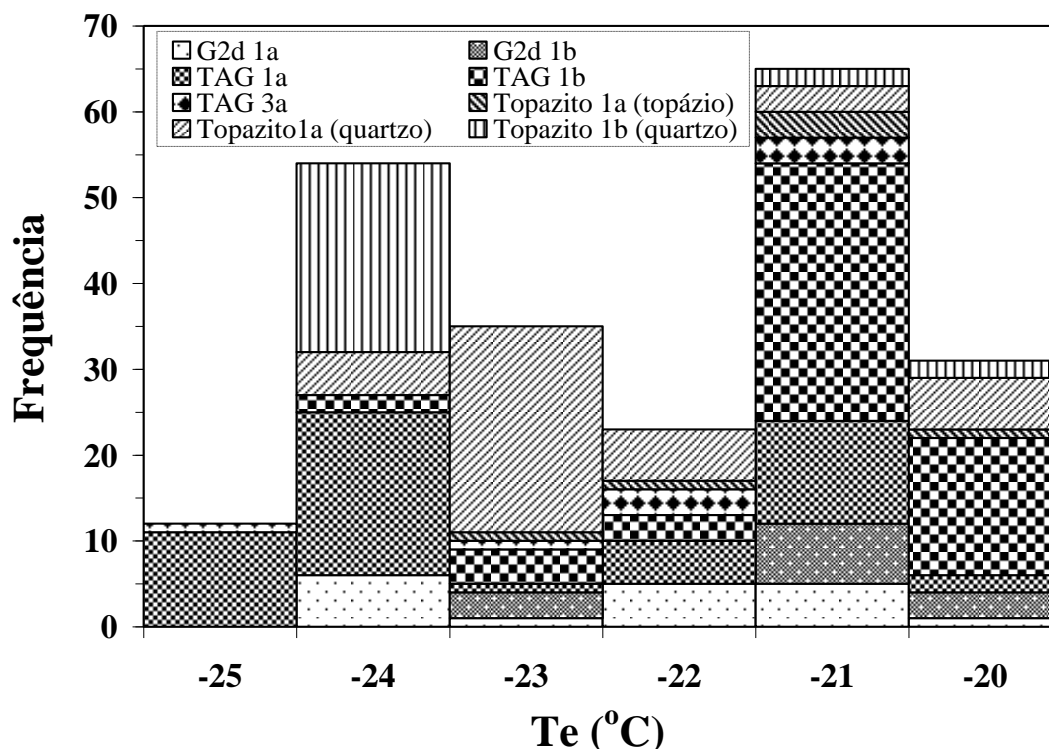


Figura 4.2. Temperatura do eutético das inclusões fluidas do maciço Mangabeira.

Inclusões bifásicas do granito g2d tiveram a temperatura de fusão do gelo variando de -6 a -13°C, e -2 a -7°C, para primárias (tipo 1a) e secundárias (tipo 1b), respectivamente (Figura 4.3). Esses valores correspondem à salinidade de 9,2 a 16,9%, e 3,4 a 10,5% em peso de $\text{NaCl}_{\text{equiv.}}$, respectivamente (Figura 4.4), de acordo com equações propostas por Bodnar (1993).

As temperaturas de fusão do gelo das inclusões do topázio-albita granito variam de -2,0 a -17,0°C para bifásicas primárias (equivalente a 3,4 e 20,2% em peso de $\text{NaCl}_{\text{equiv.}}$), com moda entre -11,0 e -15,0°C, e 0,0 a -16,0°C (0 a 19,5% $\text{NaCl}_{\text{equiv.}}$), com moda entre -3,0 e -10,0°C para bifásicas secundárias (5,0 a 14,0% em peso de $\text{NaCl}_{\text{equiv.}}$). As temperaturas de dissolução da halita das inclusões do TAG estão entre 325 e 401°C, representando concentração entre 40 a 48,5% em peso de $\text{NaCl}_{\text{equiv.}}$. A temperatura de fusão do gelo para inclusões bifásicas primárias do topazito variaram entre 0,0 e -17,0°C (moda entre -5 a -11°C), referente a 0,0 e 20,2% em peso de $\text{NaCl}_{\text{equiv.}}$, enquanto que as secundárias tiveram resultado entre 0,0 e -14,4°C (equivalente a 0,0 e 18,12% em peso de $\text{NaCl}_{\text{equiv.}}$).

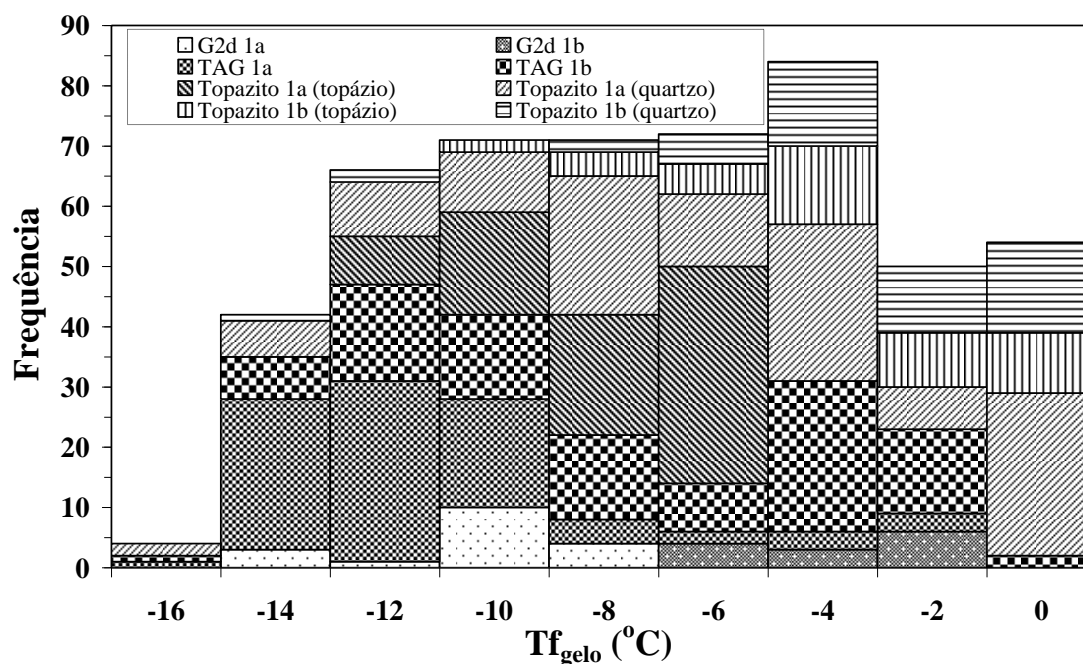


Figura 4.3. Temperatura de fusão do gelo das inclusões fluidas do maciço Mangabeira.

Para as inclusões tipo 2 (aquocarbônicas), foi utilizada a temperatura de fusão do clatrato (Collins, 1979) para a estimativa da salinidade. A temperatura de fusão do clatrato variou entre $-2,5$ a 10 °C, com os menores valores concentrados nas inclusões 2a e 2b do topazito. A variação esteve entre 0 e 6% em peso de $\text{NaCl}_{\text{equiv.}}$ para inclusões primárias (2a) e 14 a 15% em peso de $\text{NaCl}_{\text{equiv.}}$ para secundárias (2b). O gás é predominantemente CO_2 puro, baseado em análises de Raman e na temperatura de fusão do CO_2 (T_{fCO_2}). Alguns resultados com T_{fCO_2} menores que $-56,6$ °C apontam para inclusões que possam ter outros gases dissolvidos, como o CH_4 (Moura *et al.*, 2004).

A temperatura de homogeneização total das inclusões do Li-siderofilita granito (g2d) variaram entre 410 e 470 °C, e 147 a 235 °C para primárias (tipo 1a) e secundárias (tipo 1b), respectivamente. Em relação ao granito g2d, o topázio-albita granito apresentou valores relativamente menores para ambas as famílias de inclusões, sendo 281 a 442 °C e 129 a 211 °C, para primárias (1a) e secundárias (1b), respectivamente, enquanto as inclusões bifásicas primárias do topazito apresentaram homogeneização total entre 202 e 350 °C, com moda entre 250 e 300 °C. As temperaturas de homogeneização das inclusões trifásicas do TAG correspondem à temperatura de dissolução da halita, entre 325 e 401 °C (Figura 4.5).

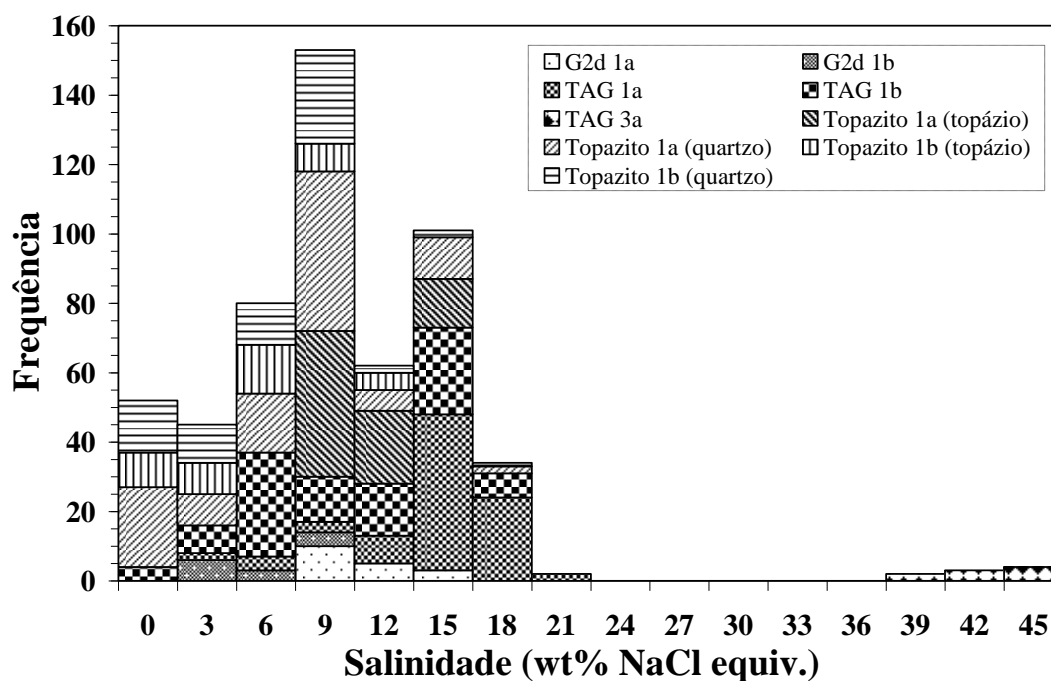


Figura 4.4. Salinidade das inclusões fluidas do maciço Mangabeira.

Tabela 4.1. Quadro resumo das características das inclusões fluidas analisadas por LA-ICP-MS. Abreviações: T_e (temperatura do eutético), $T_{f_{gelo}}$ (temperatura de fusão do gelo), T_h (temperatura de homogeneização), T_s (temperatura de dissolução da halita).

Tipo de inclusão	Mineral hospedeiro	Dados microtermométricos
Tipo 1 (L+V)		
1a	Quartzo (granito g2d, TAG, topazito) e topázio (topazito)	$T_e = -24$ a -20°C (granite g2d); -20 e -25°C (TAG); -20 a -24°C (topazito); $T_{f_{gelo}} = -13$ a -6°C (granite g2d); -17 a -2°C (TAG); $T_h = 410$ a 470°C (granite g2d); 281 a 442°C ; 202 a 350°C (topazito)
1b	Quartzo (granito g2d e TAG)	$T_e = -20$ a -23°C (granite g2d); -20 a -24°C (TAG); $T_{f_{gelo}} = -7$ a -6°C (granite g2d); -16 a 0°C (TAG); $T_h = 147$ a 235°C (granite g2d); 129 a 211°C
Tipo 3 (L+V+S)		
3a	Quartzo (TAG)	$T_e = -21$ a -25°C ; $T_s = 325$ a 401°C ; T_h (L) = 325 a 401°C

4.3.1 Interpretação dos dados

Os valores de temperatura do eutético permitem modelar as inclusões fluidas do tipo 1 pelo sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}(-\text{KCl})$, com possível adição de outros cátions divalentes, exceto Ca e Mg. O sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ é proposto para as inclusões fluidas do tipo 3 e para a fase aquosa das inclusões do tipo 2.

Observa-se no gráfico “Relação entre salinidade e temperatura de homogeneização” (Figura 4.6) que as inclusões primárias do Li-siderofilita granito (g2d) e do topázio-albita granito apresentam sobreposição nos valores de temperatura de homogeneização. Entretanto, inclusões do TAG são levemente mais salinas que as do mesmo grupo no granito g2d. Quanto às inclusões secundárias, ambas as rochas apresentam intervalo semelhante de temperatura de homogeneização, mas inclusões do topázio-albita granito mostram maior espalhamento na salinidade. As inclusões primárias do topázio têm valores médios de temperatura de homogeneização (entre 200 e 350°C, aproximadamente) e salinidade em geral entre 0 e 17% de $\text{NaCl}_{\text{equiv.}}$.

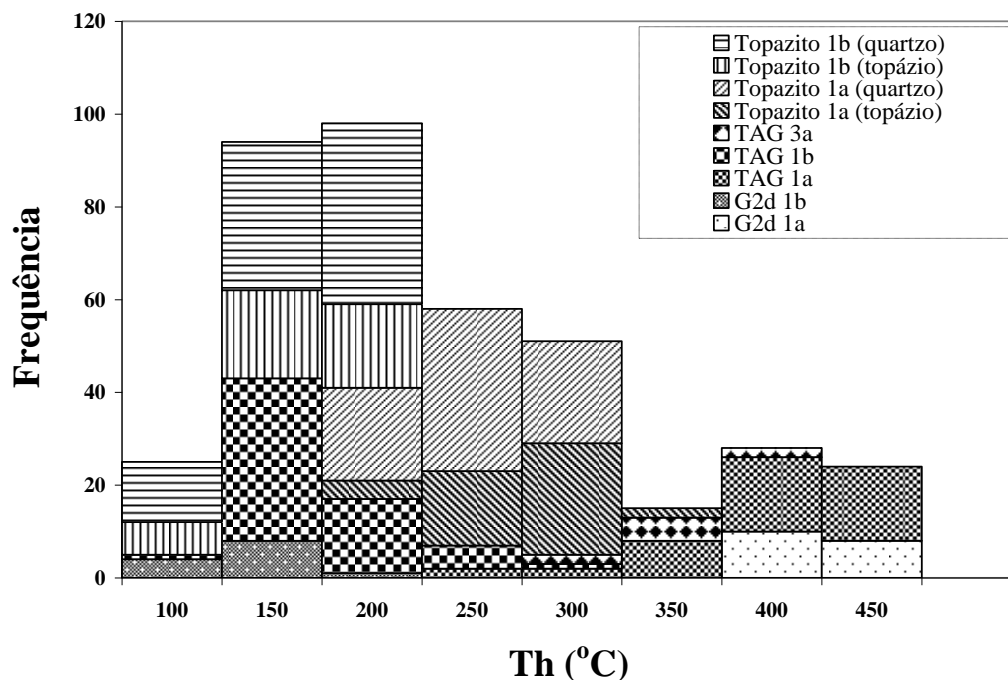


Figura 4.5. Temperatura de homogeneização das inclusões fluidas do maciço Mangabeira.

Para as inclusões primárias das três litologias, observa-se certa correlação entre a temperatura de homogeneização e a salinidade, exceto para algumas análises do topázio e as inclusões secundárias dos granitos g2d e TAG.

4.4. ANÁLISES EM LA-ICP-MS

Inclusões fluidas em quartzo e topázio, primárias e secundárias aquosas, bifásicas (L+V) e trifásicas (L+V+S), conforme definidas por Roedder (1984) e Sheperd *et al.*, (1985), foram selecionadas para análise por LA-ICP-MS. Em grãos de quartzo, catorze inclusões bifásicas primárias (1a) do Li-siderofilita granito (g2d) e dezesseis inclusões bifásicas secundárias (1b); dezessete inclusões 1a, sete 1b, sete inclusões trifásicas primárias (3a) no topázio-albita granito e catorze inclusões 1a no topázio. Seis inclusões 1a em topázio também foram analisadas nessa última rocha.

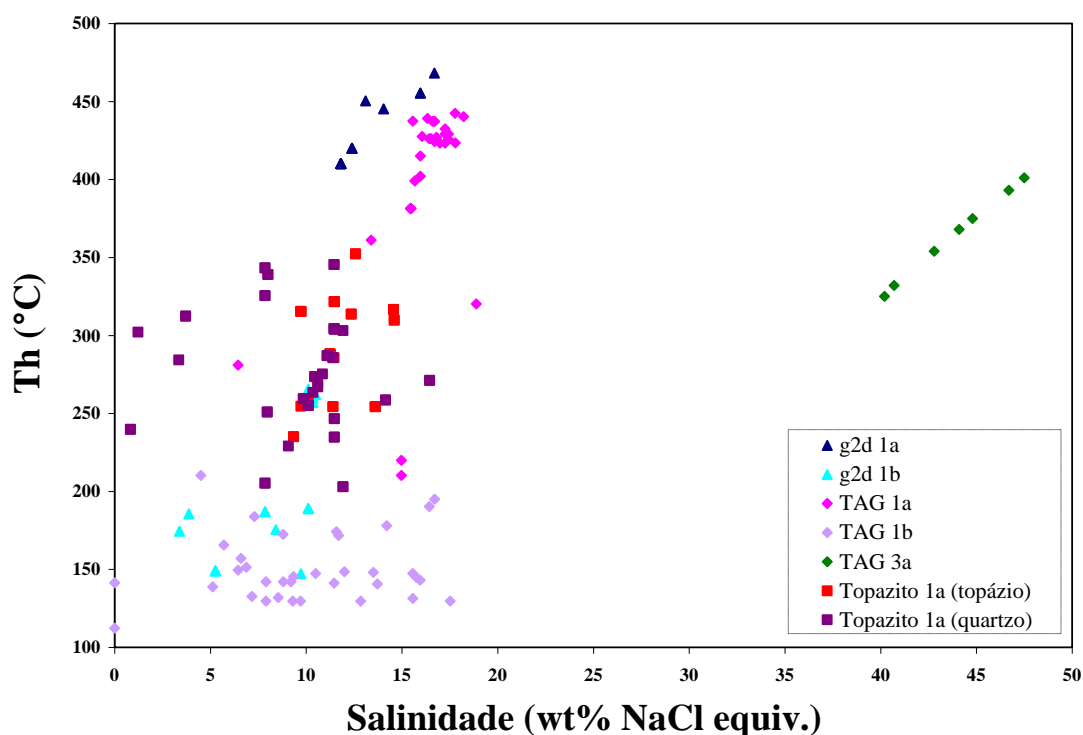


Figura 4.6. Relação entre salinidade e temperatura de homogeneização dos grupos das inclusões fluidas do maciço Mangabeira analisadas no LA-ICP-MS.

A abertura do feixe do laser dependeu do tamanho das inclusões, e variou entre 5 e 44 μm . A fim de evitar microexplosões e perda precipitada do material, essa abertura foi feita em

duas ou três etapas, começando com o diâmetro do feixe bem menor que o tamanho da inclusão.

Os elementos maiores analisados foram sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca) e ferro (Fe). Entre os menores e traços estão zinco (Zn), arsênio (As), estrôncio (Sr), bário (Ba), nióbio (Nb), tântalo (Ta), índio (In), tungstênio (W), estanho (Sn), lantânio (La), cério (Ce), európio (Eu) e itérbio (Yb). Silício (Si) foi também monitorado, entretanto, seu valor não foi acrescentado na tabela (exceto para análises dos hospedeiros), visto ser esse elemento abundante nos dois minerais (quartzo e topázio) analisados.

4.4.1. Descrição dos dados

Os resultados e os gráficos das análises de LA-ICP-MS são apresentados nos Anexo 3 e 4, respectivamente. Análises com valores abaixo do limite de detecção (LDD) são apresentadas com o sinal “<x”, sendo x o valor desse limite. Em negrito estão os elementos com interferência, e são, portanto, desconsiderados, sendo apresentados apenas para contabilização do número de interferências por elemento.

Os resultados do programa utilizado para a quantificação dos dados, o AMS (*Analysis Management System*), são dados em ppm. Nos gráficos os valores dos elementos maiores foram transformados em porcentagem em peso (%), a fim de serem comparados aos resultados de química de rocha total, enquanto estes resultados foram recalculados do valor de óxido para o elemento puro ($\text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}$, por exemplo).

As figuras 4.7 a 4.10 mostram todas as análises efetuadas. Os valores circulados correspondem a resultados com interferência, e foram acrescentados apenas para observação.

Os elementos maiores incluídos para a análise são os que provavelmente estão em maior concentração na inclusão, sendo requeridos para o cálculo do padrão interno, enquanto que os elementos traços/menores analisados são de interesse na caracterização e diferenciação dos fluidos hidrotermais responsáveis pela formação desses depósitos. A lista de analitos foi minimizada a fim de maximizar o número de varreduras de massas selecionadas para um dado intervalo de tempo.

4.4.2. Hospedeiros

Segundo Longerich *et al.*, (1996), para se atingir o benefício máximo das análises por LA-ICP-MS, especialmente quando a amostra é heterogênea ou apresenta muitas fases, é importante adquirir e examinar visualmente os sinais como uma função do tempo. Na interpretação dos gráficos, para considerar que determinado elemento pertence à inclusão (e não ao hospedeiro, ou seja interferência espectroscópica), a intensidade de seu sinal deve aumentar apenas dentro do intervalo da inclusão, que, no caso de inclusões fluidas, corresponde ao intervalo de aumento da intensidade do sódio.

Doze análises de controle foram realizadas em grãos de quartzo. Os resultados e os gráficos podem ser encontrados nos Anexos 3 e 4, respectivamente. Zinco, índio, európio e itérbio não apresentaram valores acima do LDD. Contudo, a partir dos resultados nota-se que apenas ferro e potássio poderiam ter contribuído com concentração considerável para a inclusão, sendo as concentrações mais elevadas 0,15% e 0,19%, respectivamente. A maioria dos resultados para os elementos menores foi menor que 1 ppm.

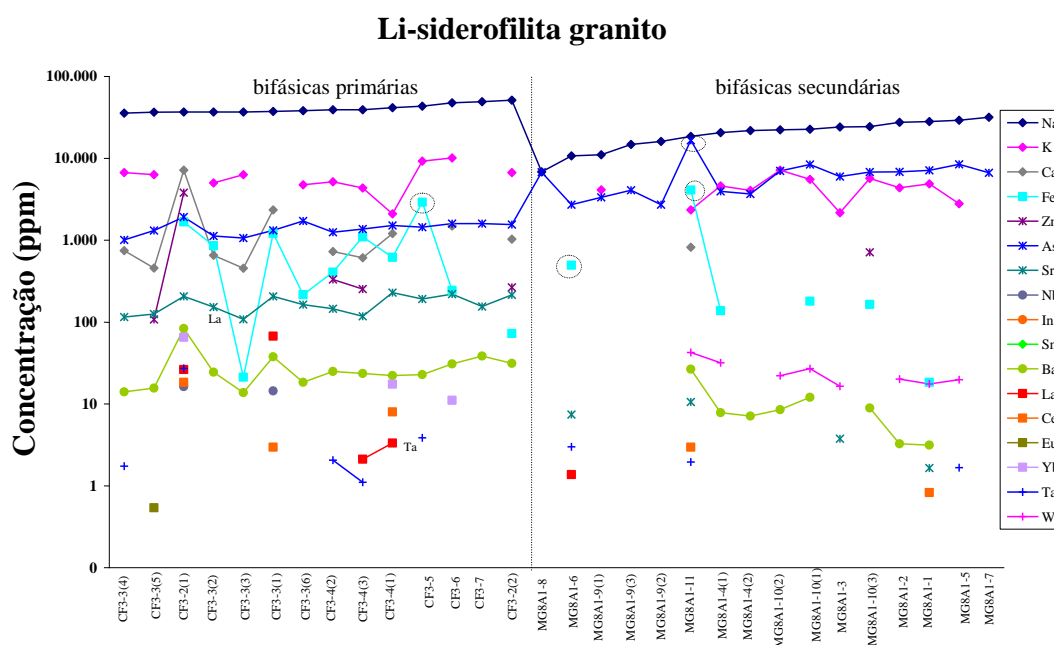


Figura 4.7. Resultados das análises de dezesseis elementos das inclusões fluidas bifásicas primárias e secundárias do Li-siderofilita granito (g2d).

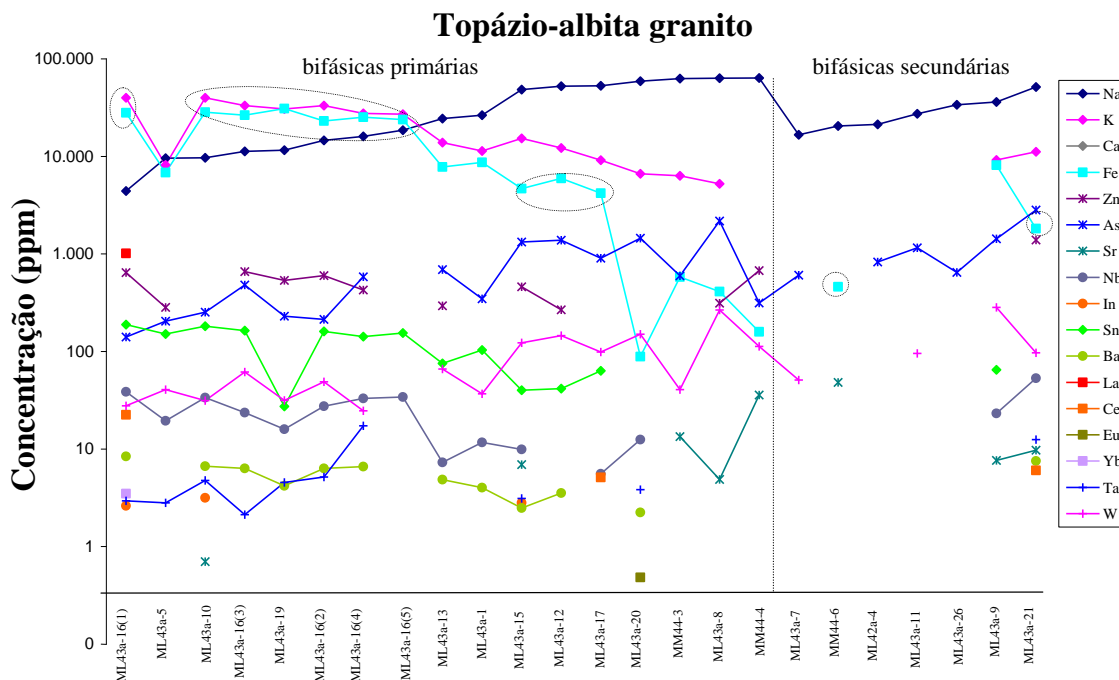


Figura 4.8. Resultados das análises de dezessete elementos das inclusões fluidas bifásicas primárias e secundárias do topázio-albita granito (TAG).

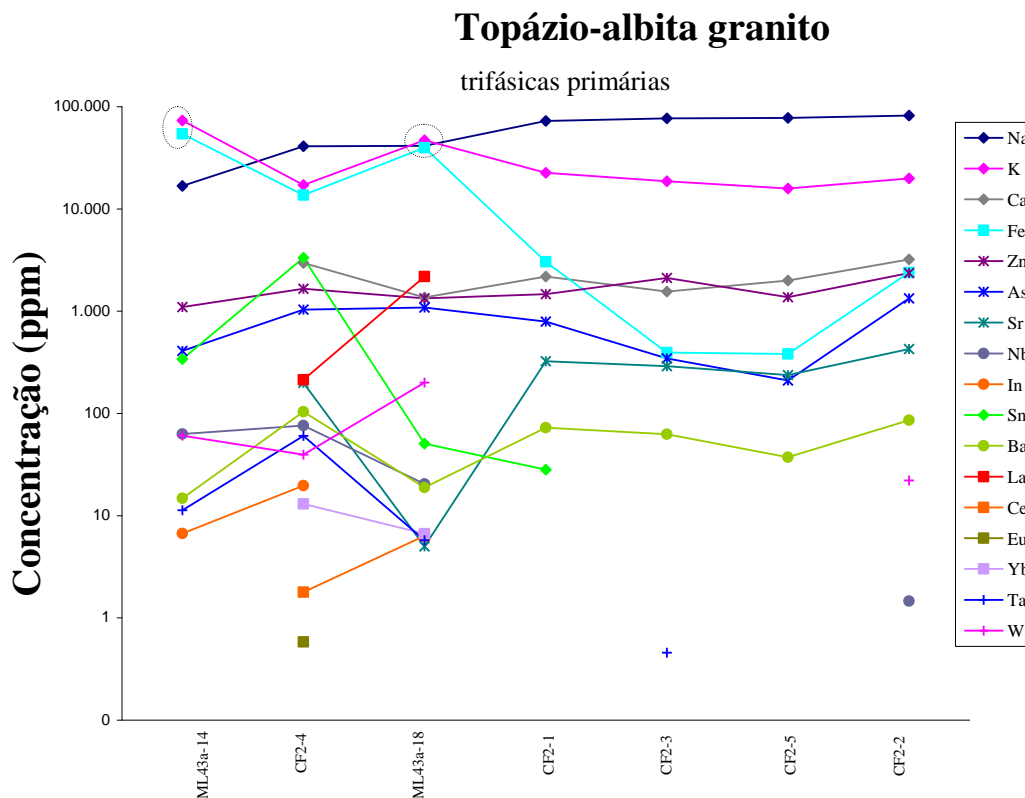


Figura 4.9. Resultados das análises de dezessete elementos das inclusões fluidas trifásicas primárias do topázio-albita granito (TAG).

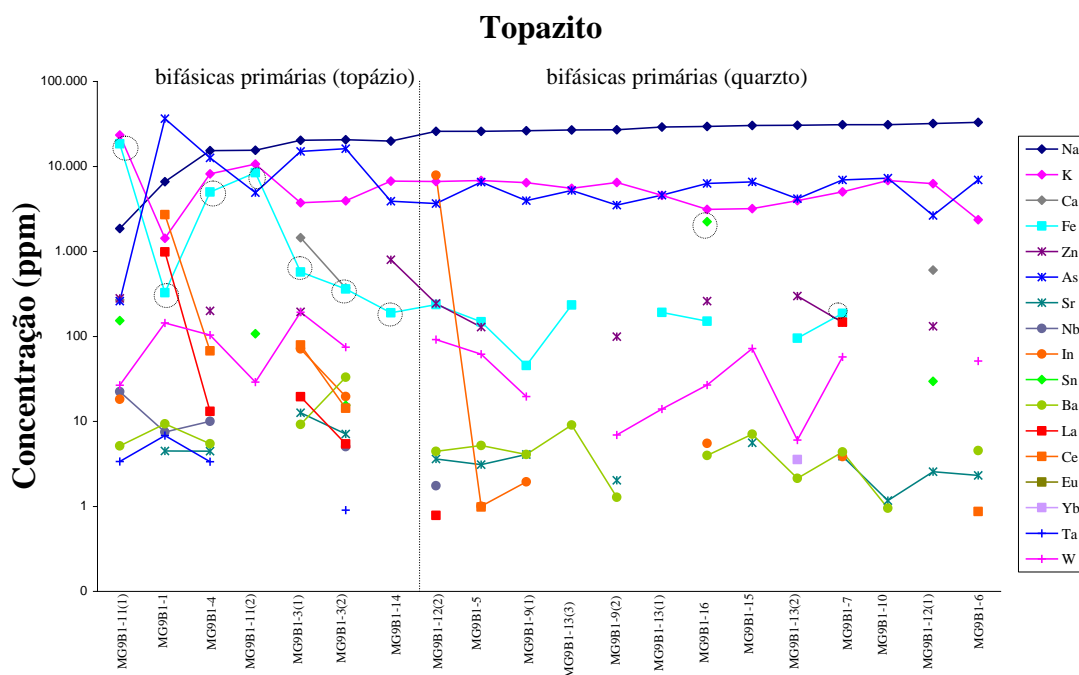


Figura 4.10. Resultados das análises de dezessete elementos das inclusões fluidas bifásicas primárias do topazito.

4.4.3. Elementos maiores

Foram realizadas análises de silício, sódio, potássio, cálcio e ferro. Entretanto, como o silício é o elemento principal no quartzo e também compõe a química do topázio, a quantificação desse elemento na inclusão é acompanhada de muitos erros, não sendo, portanto, considerada na quantificação dos elementos maiores nas inclusões. Os resultados das análises por LA-ICP-MS podem ser encontrados no Anexo 3 deste trabalho.

4.4.3.1. Sódio

O sódio é, na maioria das inclusões analisadas, o elemento mais abundante e está presente em todas as inclusões. Algumas inclusões apresentaram razão $K/Na > 1,0$. Em geral, inclusões primárias são mais sódicas que secundárias.

No Li-siderofilita granito, inclusões primárias têm entre 35.000 a 51.500 ppm de sódio, enquanto que nas secundárias esses valores decrescem para 6.500 a 32.000 ppm. No topázio-albita granito a presença de potássio imprime maior variação na quantidade de sódio, que é de 4.400 a 63.500 ppm nas bifásicas primárias e 16.500 a 51.000 ppm nas secundárias. Inclusões trifásicas dessa rocha variam de 16.500 a 82.000 ppm (Tabela 4.2).

As inclusões do topazito variam entre 15.000 e 32.000 ppm, com exceção das análises MG9B1-1 e MG9B1-11(1), com 6.600 e 1.855 ppm, respectivamente. Nos grãos de quartzo, as inclusões são mais sódicas que aquelas nos grãos de topázio.

Comparando-se os valores de sódio das inclusões com a rocha total (Anexo 2), os resultados das análises de rocha do granito g2d situam-se entre os valores obtidos para as inclusões primárias e secundárias, porém com maior teor de potássio. A média dos resultados para o topázio-albita granito é a mesma para rocha total e inclusões, entretanto, estas últimas apresentam maior espalhamento dos pontos no gráfico. Quanto ao topazito, embora as inclusões nos grãos de quartzo apresentem valores de sódio maiores que os hospedados no topázio, ambos os grupos de inclusões são mais sódicos que a rocha total (Figura 4.11).

4.4.3.2. Potássio

No granito g2d, o potássio não está presente em todas as inclusões, uma vez que três inclusões primárias e cinco secundárias não registraram esse elemento acima do limite de detecção (LDD). Seu valor varia entre 2.090 a 10.090⁵ ppm e 2.150 a 7.150 ppm, nas primárias e secundárias, respectivamente.

O topázio-albita granito apresenta uma relação inversamente proporcional entre potássio e sódio (Figura 4.11), apresentando valores entre 5.200 a 40.000 ppm para as bifásicas primárias. Apenas duas inclusões secundárias apresentaram potássio acima do LDD (ML43a-9 e ML43a-21, com aproximadamente 10.000 ppm). Nas trifásicas, esse elemento variou entre 15.700 e 73.300 ppm. No topazito, a variação esteve entre 1.400 a 23.400 ppm, sendo a média 6.500 ppm.

Das oitenta e uma análises obtidas, nove sofreram interferência nos resultados.

4.4.3.3. Cálcio

Dos elementos maiores analisados, o cálcio é o mais raro. É mais abundante nas inclusões primárias do Li-siderofilita granito, com teores entre 450 e 7.150 ppm (Figura 4.12). Entretanto, somente uma inclusão secundária dessa litologia apresentou cálcio acima do LDD (MG8A1-11; 820 ppm). No topázio-albita granito, apenas inclusões trifásicas registraram cálcio, entre 1.360 e 3.200,00 ppm. No topazito quatro inclusões registraram cálcio entre 260 e 1.450 ppm (MG9B1-3(1), MG9B1-3(2), MG9B1-11(1) e MG9B1-12(1)).

⁵ A variação de potássio e ferro inclui os valores com interferência.

Tabela 4.2. Concentração dos principais elementos analisados por LA-ICP-MS em inclusões fluidas selecionadas. Potássio e ferro incluem os resultados com interferência. G2d: Li-siderofilita granito; TAG: topázio-albita granito. Os números entre parênteses correspondem aos isótopos analisados. Os resultados estão em ppm.

	G2d	TAG	Topazito
Na (23)	1a = 35.000 a 51.500 1b = 6.500 a 32.000	1a = 4.400 a 63.500 1b = 16.500 a 51.000 3a = 16.500 a 82.000	1a = 1.855 a 32.000
K (39)	1a = 2.090 a 10.090 1b = 2.150 a 7.150	1a = 5.200 a 40.000 1b = ≈ 10.000 3a = 15.700 e 73.300	1a = 1.400 a 23.400
Ca (40)	1a = 450 e 7.150 1b = 820	3a = 1.360 e 3.200,00	1a = 260 e 1.450
Fe (56)	1a = 21 a 2.900 1b = 18 a 4.100	1a = 88 a 30.900 1b = 450 a 8.120 3a = 380 a 54.200	1a = 45 e 18.400
Zn (66)	1a = 107 a 3.805 1b = 711	1a = 267 e 674 1b = 1.388 3a = 1.097 a 2.364	1a = 194 a 795
As (75)	1a = 1.007 a 1.913 1b = 2.711 a 8.415	1a = 140 a 2.172 1b = 604 a 2.819 3a = 209 e 1.332	1a = 259 a 36.494
Sr (88)	1a = 108 e 228 1b = 1,65 a 10,6	1a = 0,698 a 35,7 1b = 7,62 a 48,1 3a = 4,99 a 425	1a = 1,17 a 12,6
Nb (93)	1a = 16,2 e 14,4	1a = 5,52 e 38,5 1b = 23,1 e 53,2 3a = 1,46 e 75,8	1a = 1,75 a 22,3
In (115)		1a = 27,3 e 188 1b = 64,6 3a = 28,1 e 3.329	1a = 15,4 e 152
Sn (120)		1a = 2,61 e 3,15 3a = 6,67 e 19,7	1a = 1 a 71,2
Ba (138)	1a = 13,7 e 83,4 1b = 3,14 e 26,5	1a = 2,24 e 8,38 1b = 7,52 3a = 14,8 e 103	1a = 0,954 a 33,1
Ta (181)	1a = 1,10 a 27,0 1b = 1,66 a 2,99	1a = 2,13 a 17,2 1b = 12,5 3a = 0,456 a 60,3	1a = 0,904 a 6,78
W (182)	1b = 16,4 e 42,5	1a = 24,6 e 265 1b = 50,8 a 313 3a = 22,1 a 200	1a = 6,90 a 192

4.4.3.4. Ferro

Foi o elemento que sofreu mais interferências. Vinte e cinco análises (acima do limite de detecção) tiveram seu valor alterado por esse motivo. Proporcionalmente, o ferro foi o elemento maior com maior variação nos resultados. No Li-siderofilita granito, inclusões primárias apresentaram entre 21 a 2.900 ppm, enquanto que as secundárias, entre 18 a 4.100 ppm (Figura 4.13).

Nas inclusões bifásicas primárias do TAG, a concentração desse elemento variou de 88 a 30.900 ppm, e nas secundárias, 450 a 8.120 ppm. Nas trifásicas, o resultado esteve entre 380 a 54.200 ppm e no topazito, entre 45 e 18.400 ppm.

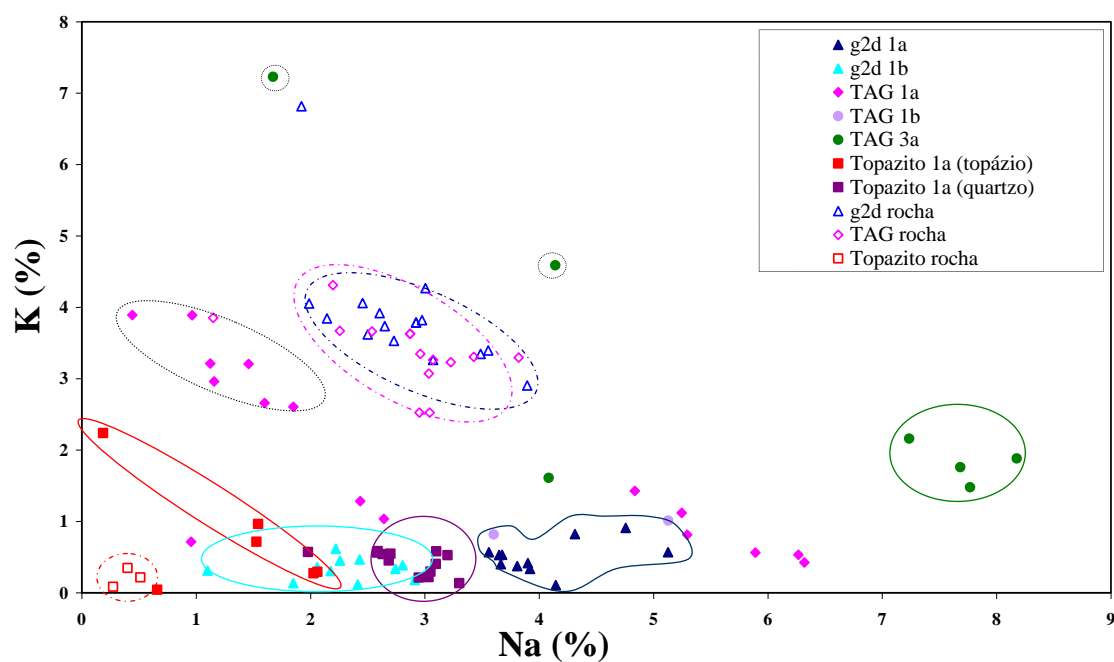


Figura 4.11. Relação entre Na e K para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Inclusões com círculos negros tracejados são resultados com interferências. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo *et al.*, (2002).

4.4.3.5. Sódio *versus* Potássio, Cálcio ou Ferro

Desconsiderando os valores com interferência, a razão K/Na para inclusões primárias bifásicas variam de 5×10^{-2} a $2,14 \times 10^{-1}$, $8,3 \times 10^{-2}$ a $9,04$ e $1,84 \times 10^{-1}$ a $6,9 \times 10^{-1}$ para as rochas g2d, TAG e topazito, respectivamente. Em inclusões secundárias, essa razão varia de 9

$\times 10^{-2}$ a $3,74 \times 10^{-1}$, e $2,17 \times 10^{-1}$ a $2,54 \times 10^{-1}$ para as rochas g2d e TAG, respectivamente. Nas inclusões trifásicas do TAG essa razão está entre 0,20 e 4,37.

Nenhuma inclusão do granito g2d apresentou maior proporção de potássio sobre sódio. Entretanto, das vinte e cinco análises que registraram potássio no topázio-albita granito, nove (todas primárias, bifásicas ou trifásicas) apresentam razão $K/Na > 1,0$ e uma no topazito (MG9B1-11(1)) com razão $K/Na = 12,59$. Esses resultados serão discutidos no item 4.5 – Discussões.

O gráfico da Figura 4.11 apresenta o aumento de sódio e potássio na seguinte ordem: topazito, granito g2d, topázio-albita granito. Entretanto, para as inclusões primárias bifásicas do topázio-albita granito, há relação inversamente proporcional de sódio e potássio. A mesma correlação negativa ocorre para as análises de rocha total do g2d e do TAG, sendo que para estes dois grupos de análises há sobreposição nos valores.

Nota-se ainda no gráfico que, para a maioria dos grupos de inclusões, o intervalo de variação entre sódio e potássio é menor que 3%. Entretanto, para o topázio-albita granito esse intervalo é de até 7% para sódio e 3% para potássio.

A razão Ca/Na nas inclusões bifásicas primárias do g2d varia de $1,2 \times 10^{-2}$ a $1,95 \times 10^{-1}$ e para o topazito $1,8 \times 10^{-2}$ a $1,44 \times 10^{-1}$. A única inclusão secundária do granito g2d que apresentou cálcio (MG8(A)1-11) tem razão Ca/Na de $4,43 \times 10^{-2}$. Inclusões trifásicas do TAG variam em até cinquenta vezes mais sódio que cálcio.

Comparando inclusões fluidas com análises de rocha total, a tendência geral é um maior espalhamento dos valores de cálcio na rocha total, enquanto que para as inclusões, há maior variação no intervalo do sódio, enquanto o cálcio é relativamente constante (Figura 4.12).

Para inclusões fluidas primárias, a razão Fe/Na esteve entre 1×10^{-3} e $4,6 \times 10^{-2}$, 2×10^{-3} e 6,33, e 2×10^{-3} a $2,8 \times 10^{-2}$ para g2d, TAG e topazito, respectivamente (valores com interferência não foram considerados). As bifásicas secundárias variaram entre 7×10^{-3} a $4,7 \times 10^{-2}$ e $3,5 \times 10^{-2}$ a $2,2 \times 10^{-1}$ para o Li-siderofilita granito e o topázio-albita granito, respectivamente. Inclusões trifásicas do TAG resultaram em valores entre 5×10^{-3} e 4,3. Observando as Figuras 4.8 e 4.9 nota-se que sete inclusões primárias do TAG (ML43a-16(1), -16(2), -16(3), -16(4), -16(5), -10 e -19) têm razão $Fe/Na > 1,0$. Para essas mesmas inclusões, a razão $Fe/K \approx 0,83$.

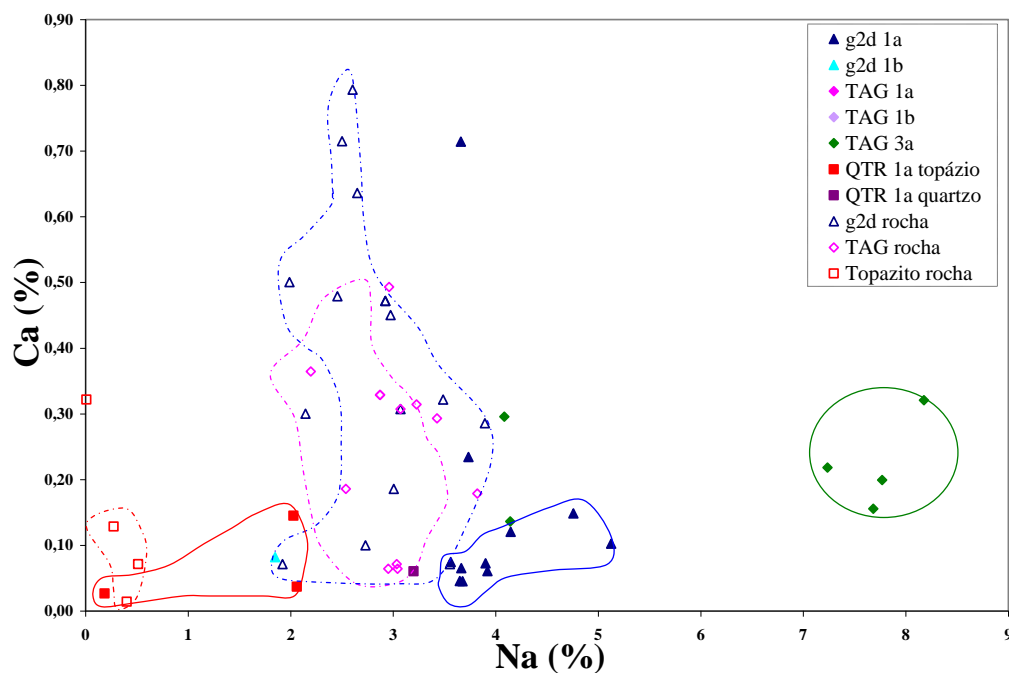


Figura 4.12. Relação entre Na e Ca para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo *et al.*, (2002).

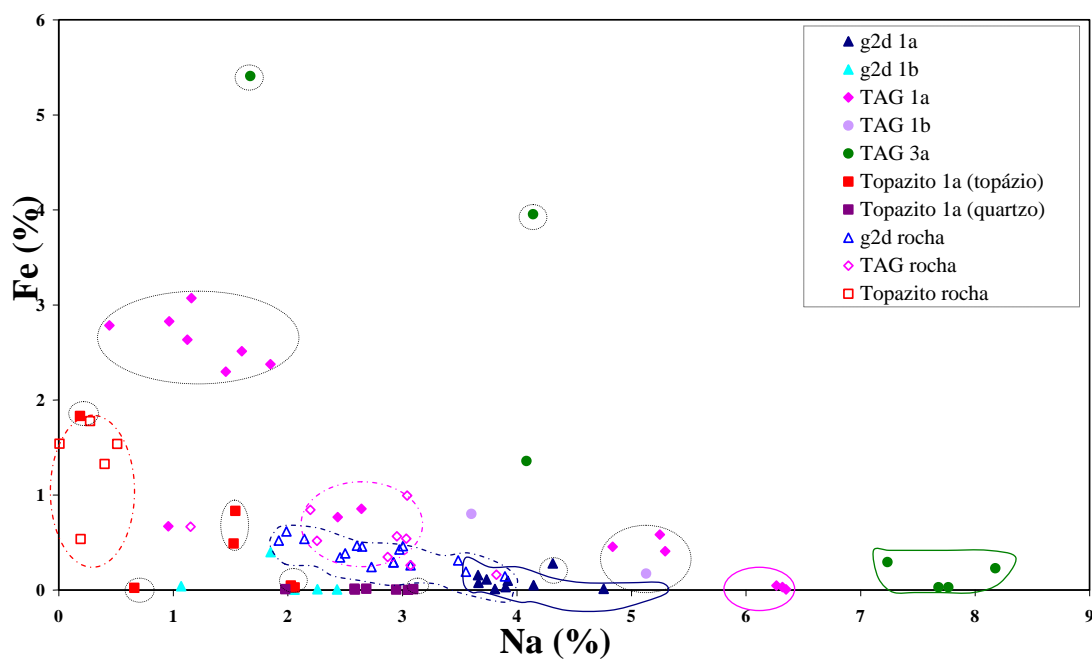


Figura 4.23. Relação entre Na e Fe para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Inclusões com círculos negros tracejados são resultados com interferências. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo *et al.*, (2002).

4.4.4. Elementos menores

A escolha dos elementos analisados foi baseada na química da rocha total, nos objetivos do trabalho e na viabilidade de analisar determinados elementos no equipamento utilizado.

4.4.4.1. Zinco

Cinco inclusões primárias do granito g2d apresentaram zinco acima do limite de detecção, com valores entre 107 a 330 ppm (Figura 4.14). A inclusão CF3-2(1) apresentou valor bem acima da média, de 3.805 ppm. Das inclusões secundárias, apenas a MG8(A)1-10(3) apresentou zinco, com concentração de 711 ppm.

No topázio-albita granito, as bifásicas primárias variaram entre 267 e 674 ppm de Zn. De forma semelhante às secundárias do g2d, apenas uma inclusão (ML43a-21) registrou esse elemento, porém com concentração mais elevada, 1.388 ppm. A variação nas inclusões trifásicas foi de 1.097 a 2.364 ppm.

No topazito, metade das inclusões analisadas registrou zinco acima do LDD. Enquanto nos grãos de topázio as inclusões variaram entre 194 e 279 ppm, no quartzo esses valores chegaram a 795 ppm.

4.4.4.2. Arsênio

Seguido do sódio, o arsênio é o elemento que mais ocorre acima do limite de detecção nas inclusões do maciço Mangabeira. É presente em todas as inclusões do Li-siderofilita granito, embora na amostra MG8(A)1-11 haja interferência na análise (16.514 ppm). Para as inclusões primárias, o arsênio varia de 1.007 a 1.913 ppm, enquanto nas secundárias o valor fica entre 2.711 e 8.415 ppm, com média de 6.306 ppm.

As inclusões bifásicas primárias e secundárias do topázio-albita granito registraram concentração em intervalos relativamente próximos, de 140 a 2.172 ppm e 604 a 2.819 ppm, respectivamente, sendo as últimas levemente mais ricas em arsênio. Os valores nas inclusões trifásicas foram um pouco mais baixos, entre 209 e 1.332 ppm (média de 740 ppm).

A concentração do arsênio no topazito contrasta com todos os resultados acima, visto ter valores bem superiores, sendo de 4.911 a 36.494 ppm (média de 14.200 ppm) e 2.650 a

7.259 ppm (média de 4.800 ppm) para análises em topázio e quartzo, respectivamente. Há exceção para uma análise em topázio (MG9B1-11(1)), com valor de 259 ppm. Com esses dados, pode-se dizer que o arsênio em algumas análises torna-se um elemento maior, visto estar acima de 1% (10.000 ppm).

Ao comparar a evolução desse elemento entre as rochas analisadas, as inclusões do granito g2d e do topazito seguem um *trend* que aponta para o aumento de arsênio e decréscimo de sódio. Por outro lado, observando as inclusões do topázio-albita granito, estas apresentam um *trend* oposto, com aumento de arsênio à medida que o sódio também aumenta. Há sobreposição entre as concentrações das inclusões primárias do topazito e as secundárias do Li-siderofilita granito (Figura 4.15).

No geral, inclusões secundárias são mais ricas em arsênio que inclusões primárias. Embora haja poucas análises de arsênio em rocha total, é possível observar que as rochas são aproximadamente quinhentas vezes empobrecidas nesse elemento quando comparas às inclusões fluidas.

4.4.4.3. Estrôncio

O estrôncio está presente em todas as inclusões primárias do Li-siderofilita granito, com variação entre 108 e 228 ppm (Figura 4.16). Comparando-as com as inclusões secundárias, nessas há uma queda brusca na concentração, uma vez que as quatro inclusões que apresentaram estrôncio acima do limite de detecção variaram entre 1,65 a 10,6 ppm.

No topázio-albita granito, apenas cinco inclusões bifásicas primárias obtiveram resposta desse elemento (0,698 a 35,7 ppm) e três secundárias (7,62 a 48,1 ppm). Nas trifásicas, a variação esteve entre 198 e 425 ppm, com exceção da amostra ML43a-18, com 4,99 ppm de estrôncio. Nos grãos de topázio do topazito, a concentração de estrôncio foi levemente mais elevada quando comparada às inclusões em quartzo (4,46 a 12,6 contra 1,17 a 5,60 ppm, respectivamente).

4.4.4.4. Bário

O bário está presente em todas as inclusões primárias do Li-siderofilita granito. Sua concentração varia entre 13,7 e 83,4 ppm (Figura 4.17). Nas secundárias, a variação fica entre

3,14 e 26,5 ppm. É possível observar que nas inclusões primárias do granito g2d e do topazito esse elemento apresenta certa proporção com o estrôncio, com razão Sr/Ba em torno de seis (Figura 4.18).

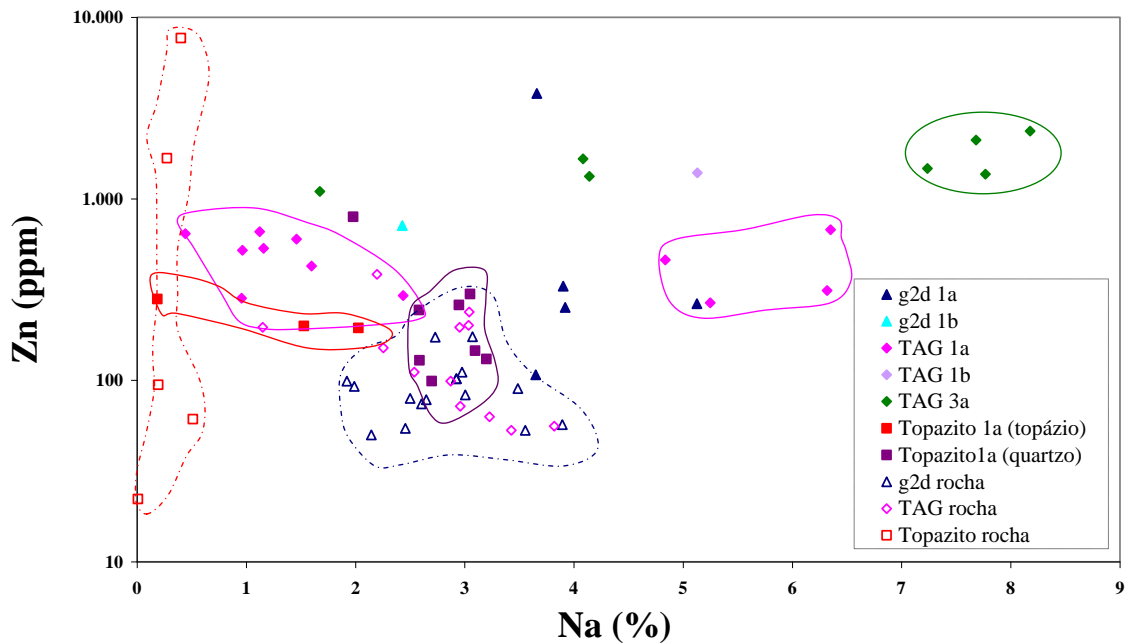


Figura 4.14. Relação entre Na e Zn para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo *et al.*, (2002).

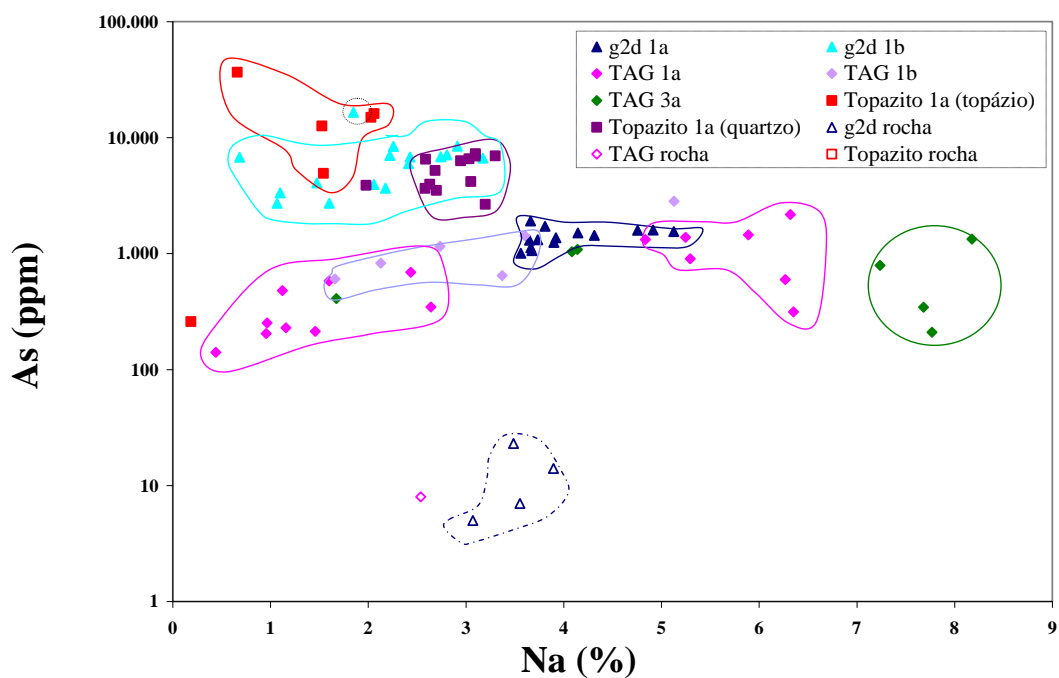


Figura 4.15. Relação entre Na e As para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Inclusões com círculos negros tracejados são resultados com interferências. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo *et al.*, (2002).

Nas inclusões bifásicas do TAG, esse elemento é encontrado com valores até dez vezes menores que no granito g2d, sendo que as primárias variam entre 2,24 e 8,38 ppm e uma secundária apresentou concentração de 7,52 ppm (ML43a-21). Para as trifásicas, a variação foi entre 14,8 e 103 ppm.

Ao comparar-se as bifásicas primárias do topazito e do TAG, o bário permaneceu relativamente constante, com os valores em topázio de 5,13 a 9,33 ppm e para os grãos de quartzo, 0,954 a 9,04 ppm de bário. A inclusão MG9B1-3(2) apresentou valor um pouco mais elevado, 33,1 ppm (Figura 4.17)

4.4.4.5. Nióbio

O nióbio é um elemento relativamente raro nos fluidos do maciço, pois poucas inclusões apresentaram esse elemento acima do limite de detecção. De todas as análises no granito g2d, apenas duas inclusões primárias contêm nióbio (CF3-2(1) e CF3-3(1), com 16,2 e 14,4 ppm, respectivamente).

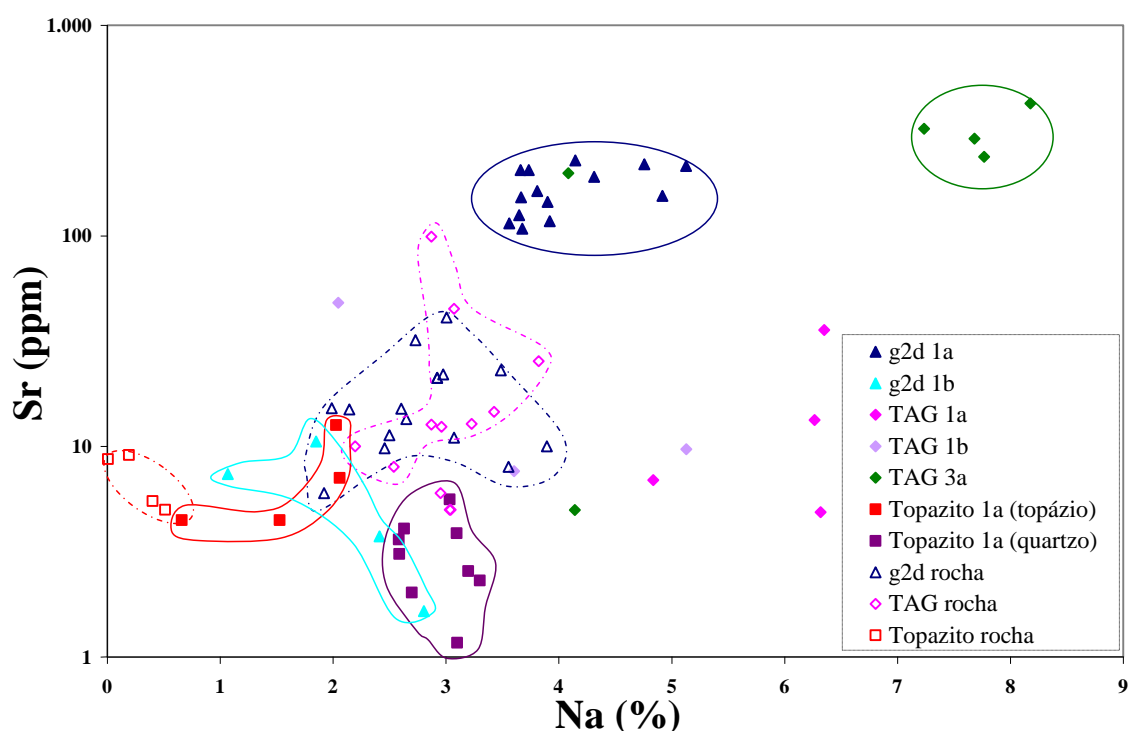


Figura 4.16. Relação entre Na e Sr para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo *et al.*, (2002).

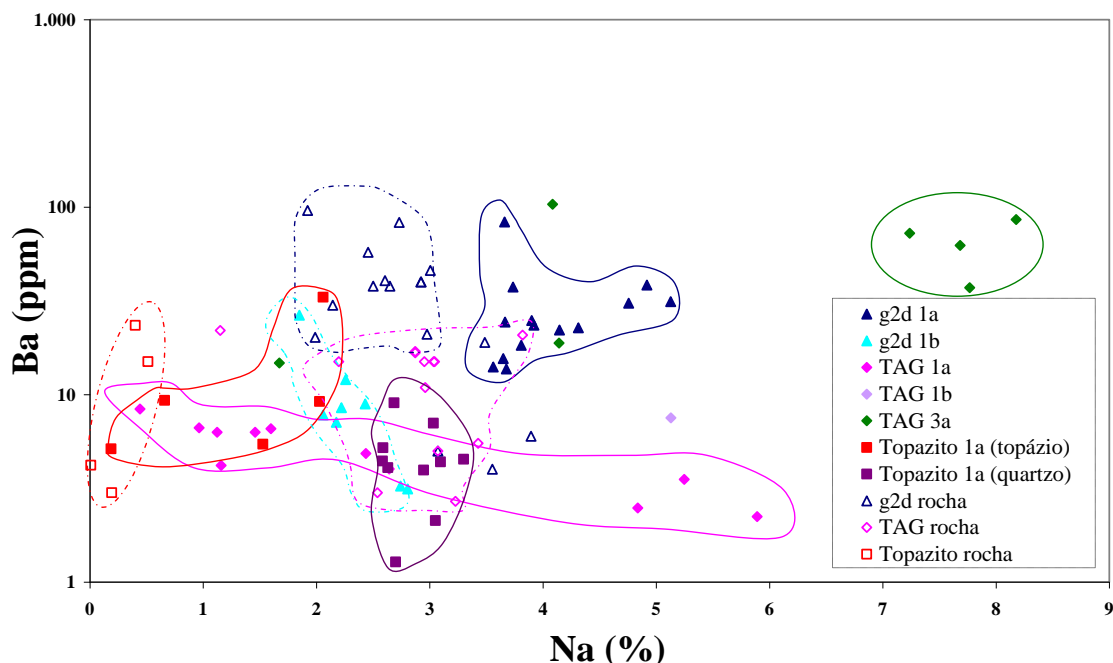


Figura 4.17. Relação entre Na e Ba para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo *et al.*, (2002).

A concentração aumenta nas inclusões do topázio-albita granito, com treze inclusões primárias apresentando concentração de nióbio acima do limite de detecção, entre 5,52 e 38,5 ppm e duas secundárias (23,1 e 53,2 ppm). Nas trifásicas a concentração varia entre 1,46 e 75,8 ppm.

Nas inclusões do topazito, a concentração de nióbio diminui novamente, variando entre 1,75 a 22,3 ppm, com uma análise em quartzo e quatro em topázio com resultados acima do limite de detecção, indicando preferência desse elemento pelo topázio.

Ao observar as inclusões primárias do TAG e do topazito, o gráfico da Figura 4.19 mostra que a tendência do nióbio é estar em maior concentração nas inclusões menos sódicas, apresentando correlação negativa entre esses dois elementos, embora devido às poucas análises com resultados acima do limite de detecção, o mesmo não possa ser confirmado para os outros grupos de inclusões analisadas.

4.4.4.6. Tântalo

Semelhantemente ao nióbio, tântalo aparece em poucas inclusões do Li-siderofilita granito. Das inclusões analisadas, cinco primárias e três secundárias têm concentração acima do limite de detecção do instrumento, de 1,10 a 27,0 ppm e 1,66 a 2,99 ppm, respectivamente (Figura 4.20).

A concentração de tântalo cresce em direção ao topázio-albita granito, com valores entre 2,13 a 17,2 ppm para inclusões primárias, e 0,456 a 60,3 ppm para as trifásicas. Apenas uma inclusão secundária apresentou tântalo acima do LDD (ML43a-21; 12,5 ppm).

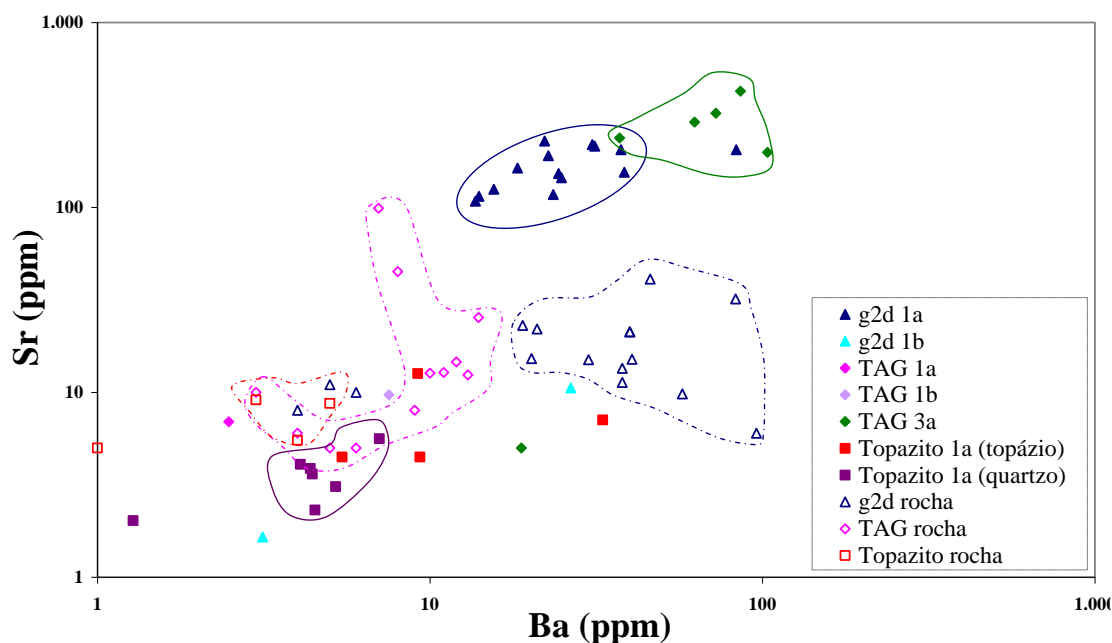


Figura 4.18. Relação entre Ba e Sr para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo *et al.*, (2002).

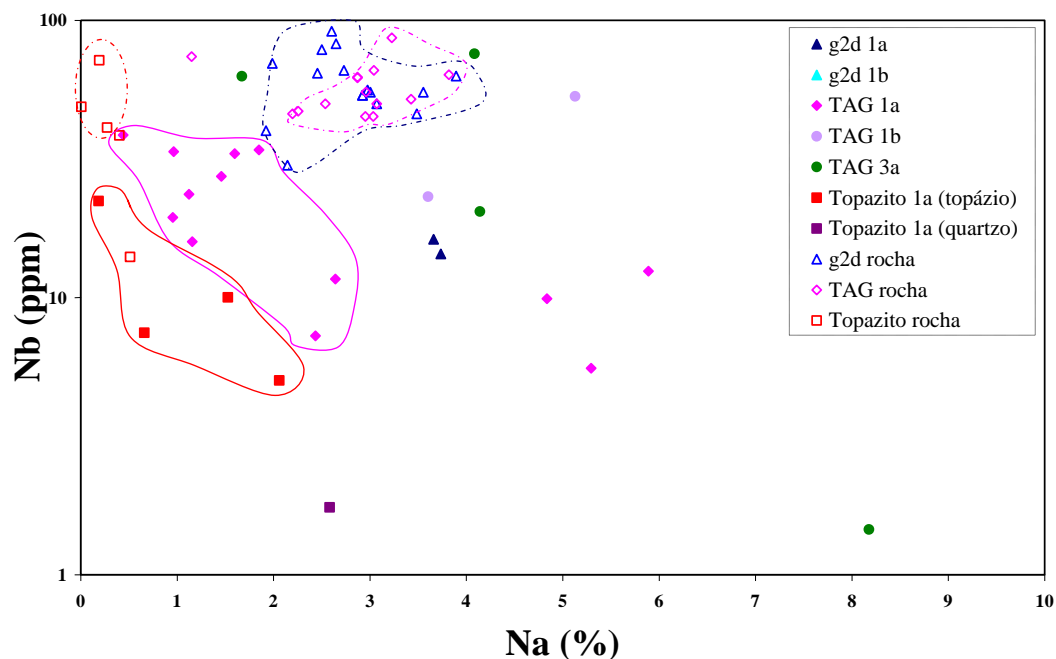


Figura 4.19. Relação entre Na e Nb para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo *et al.*, (2002).

Nas inclusões do topazito, os valores desse elemento voltam a decrescer, variando entre 0,904 a 6,78 ppm nas inclusões em topázio, enquanto que nenhuma análise em quartzo registrou esse elemento.

De acordo com a Figura 4.20, tântalo não apresenta tendência na concentração dos diversos grupos de inclusões analisadas. Para bifásicas primárias do g2d e do TAG, a variação de tântalo, em geral entre 1 e 10 ppm é independente do valor de sódio nas inclusões. No geral, inclusões primárias tendem a apresentar mais nióbio e tântalo quando comparadas às secundárias da mesma litologia.

A Figura 4.21 relaciona a concentração entre nióbio e tântalo. A alta concentração de Nb, Y, e F nos granitos g2 permitem classificá-los como granitos tipo NYF, segundo a classificação de Cerny (1991). A concentração dos fluidos reflete essa característica visto que, embora as concentrações desses dois elementos sejam menores que em análise de rocha, a relação entre eles permanece Nb>Ta.

4.4.4.7. Tungstênio

No granito g2d, apenas inclusões secundárias apresentaram tungstênio acima do limite de detecção. A concentração variou entre 16,4 e 42,5 ppm (Figura 4.22). As inclusões primárias do topázio-albita granito variam entre 24,6 e 265 ppm, enquanto as secundárias de 50,8 a 313 ppm. Inclusões trifásicas têm valores semelhantes às primárias, de 22,1 a 200 ppm. Nessa rocha, tungstênio e arsênio mantêm proporção dos elementos com razão As/W próximo a dez (Figura 4.23).

No topazito apenas quatro inclusões em quartzo não resultaram em tungstênio acima do LDD. No topázio a variação esteve entre 26,5 e 192 ppm e em quartzo entre 6,90 e 91,5 ppm.

4.4.4.8. Estanho

Inclusões primárias e secundárias do Li-siderofilita granito não apresentam estanho acima do limite de detecção. Esse elemento é detectado pelo espectrômetro a partir das bifásicas primárias do topázio-albita granito, com valores entre 27,3 e 188 ppm. Somente uma inclusão secundária apresenta concentração acima do LDD (ML43a-9; 64,6 ppm). Quatro inclusões trifásicas tiveram resposta desse elemento, com concentração entre 28,1 e 339 ppm. A inclusão CF2-4 apresenta valor discrepante das outras do mesmo grupo, com 3.329 ppm.

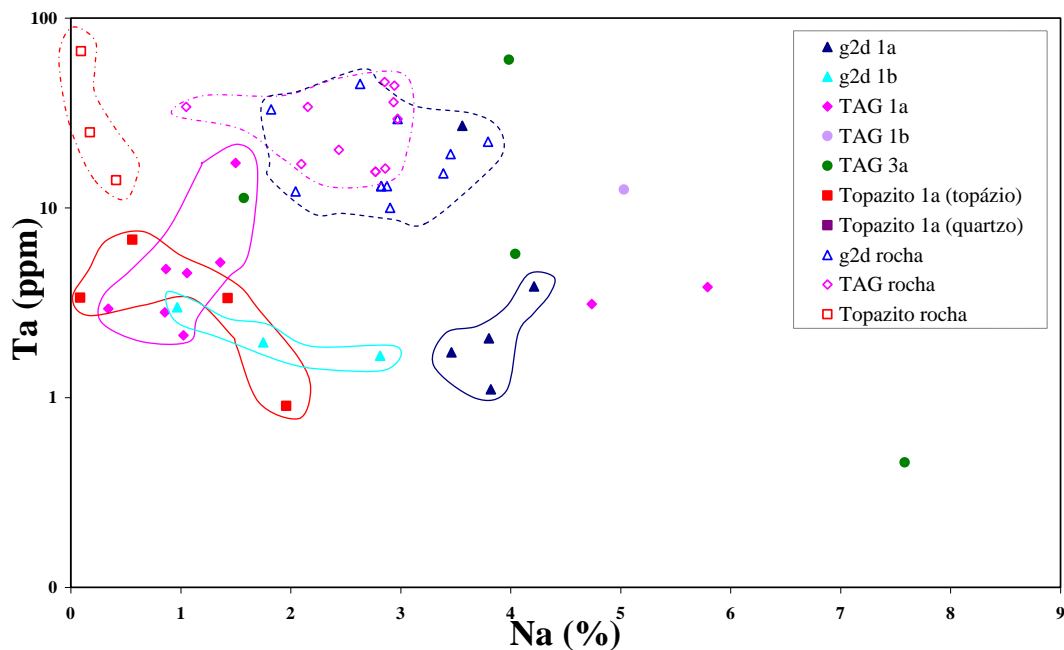


Figura 4.20. Relação entre Na e Ta para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo *et al.*, (2002).

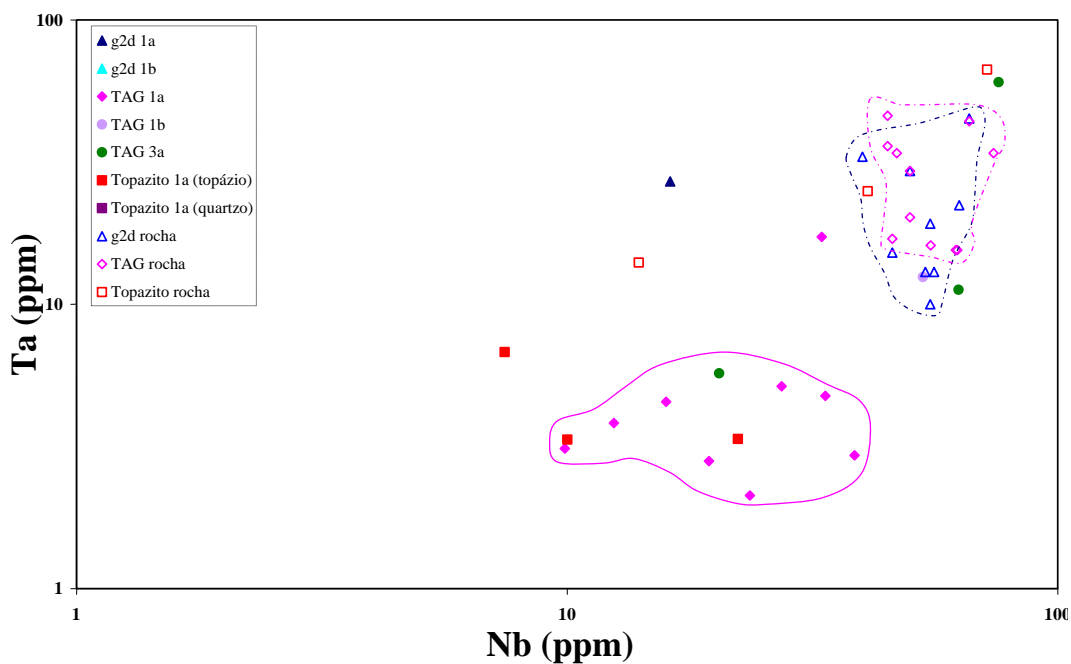


Figura 4.21. Relação entre Nb e Ta para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo *et al.*, (2002).

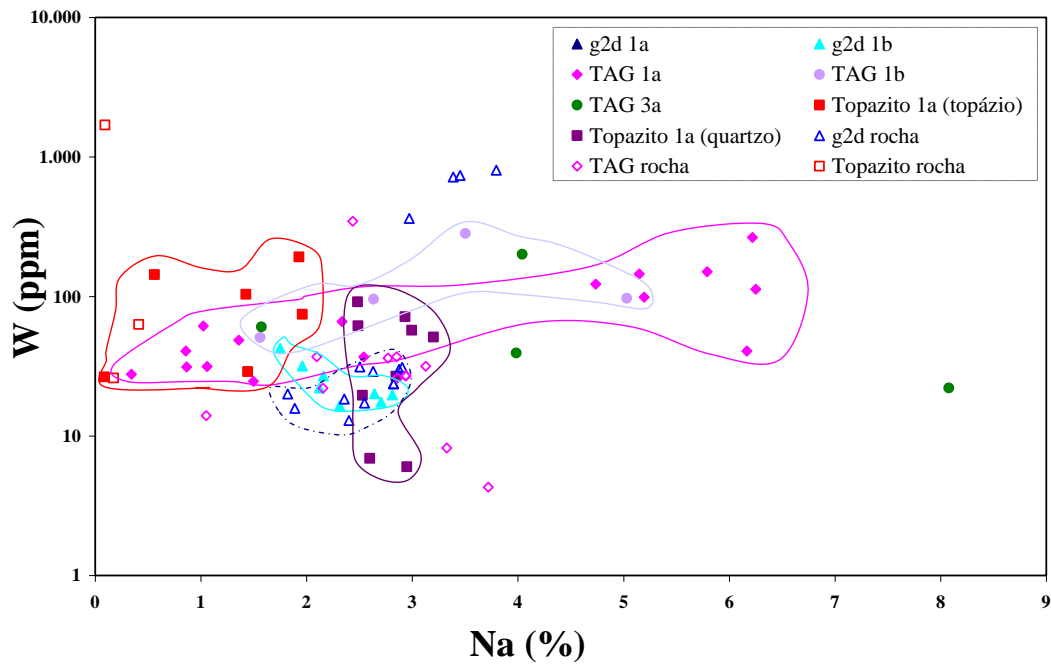


Figura 4.22. Relação entre Na e W para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo *et al.*, (2002).

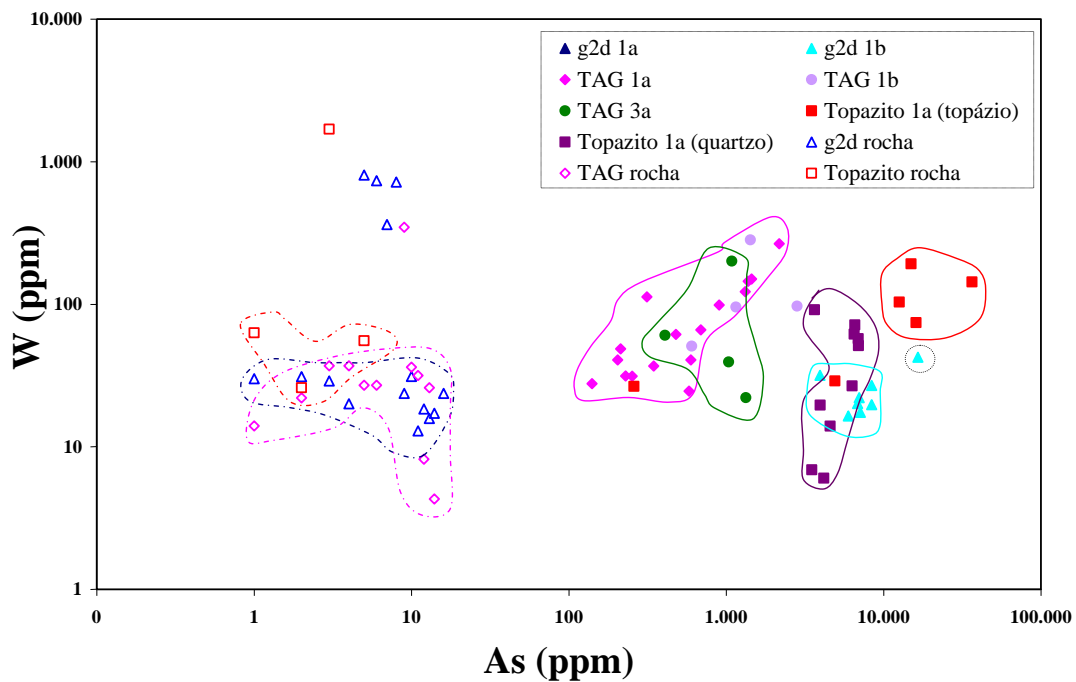


Figura 4.23. Relação entre As e W para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Inclusões com círculos negros tracejados são resultados com interferências. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo *et al.*, (2002).

No topazito, apenas cinco inclusões (três em topázio e uma em quartzo) registraram estanho, sendo que a concentração variou entre 15,4 e 152 ppm. O resultado da análise MG9B1-16 apresenta interferência.

A Figura 4.24 apresenta a relação entre Na e Sn. Nota-se que, embora as inclusões do granito g2d não tenham registrado estanho, a rocha total contém entre 6 e 428 ppm desse elemento, sendo na maioria das análises a concentração de até 100 ppm.

Há relativo aumento de concentração nas análises de rocha total no topázio-albita granito, com variação entre 24,9 e 280 ppm. Contudo, a média de estanho nessa rocha é cerca de 150 ppm, pouco superior à média da concentração nas inclusões, que é de 115 ppm nas bifásicas e 139 ppm nas trifásicas (desconsiderando o resultado da análise CF2-4). Há tendência de um leve aumento de estanho com o decréscimo de sódio nas inclusões dessa rocha.

No topazito, a concentração na rocha total (máximo de 18.204 ppm) é até cinquenta vezes mais elevada que nas inclusões (entre 15,4 e 152 ppm).

Observa-se que no topazito, embora haja mais análises em grãos de quartzo (quinze) que em grãos de topázio (seis), três inclusões em topázio contra uma em quartzo (o maior valor é interferência) apresentaram estanho acima do limite de detecção. Estudo realizado por Müller *et al* (2001) em inclusões hospedadas em grãos de quartzo de depósito estanífero mostrou que o limite de detecção para Sn nesse mineral geralmente é alto. Isso fica comprovado quando se vê o LDD entre os dois minerais. O LDD para o topázio é de até 15 ppm (exceto para a inclusão MG9B1-11(2)), enquanto que para o quartzo cinco análises apresentaram LDD maior que 30 ppm (máximo de 74 ppm).

4.4.4.9. Índio

No maciço Mangabeira, o índio é encontrado em concentrações econômicas (Moura & Botelho, 2000). Semelhantemente ao estanho, o índio não ocorre acima do limite de detecção em nenhuma das inclusões do Li-siderofilita granito, aparecendo em três inclusões primárias do topázio-albita granito, entre 2,61 e 3,15 ppm (Figura 4.25). Ausente nas secundárias do TAG, a concentração também aparece acima do LDD em duas inclusões trifásicas, com concentrações de 6,67 e 19,7 ppm (CF2-4 e ML43a-14, respectivamente).

Nas inclusões do topazito, a concentração varia de 18,1 a 71,2 ppm em topázio e 1,00 a 5,49 ppm em quartzo. Exceção faz-se para a inclusão MG9B1-12(2), com 7.845 ppm de índio.

Foram realizadas apenas cinco análises de rocha total (quatro no Li-siderofilita granito e uma no topázio-albita granito; Anexo 2). Dessa forma, qualquer comparação pode não ser verdadeira para o depósito.

4.4.4.10. Elementos terras raras – La, Ce, Eu, Yb

Os elementos terras raras analisados foram lantânio, cério, európio e itérbio. Os três primeiros são classificados como terras raras leves, enquanto o último como terra rara pesado. Entre estes, o mais raro nas análises é o európio, presente em apenas uma inclusão 1a do granito g2d (CF3-3(5); 0,539 ppm) e duas inclusões do topázio-albita granito, uma bifásica primária (ML43a-20; 0,482 ppm) e outra trifásica primária (CF2-4; 0,580 ppm). Dessa forma, observa-se que inclusões secundárias não apresentam qualquer concentração de európio, assim como as primárias do topazito.

Em relação aos outros terras raras analisados, no Li-siderofilita granito o lantânio varia de 2,11 a 67,1 ppm para as inclusões primárias e 1,37 para a única inclusão secundária que registrou esse elemento (MG8A1-6). O cério resultou em concentração de 2,96 a 18,4 ppm, e 0,823 e 2,96 ppm nas bifásicas primárias e secundárias, respectivamente; o itérbio de 11,05 a 65,2 ppm nas primárias.

Nas inclusões primárias do topázio-albita granito, a inclusão ML43a-16(1) apresentou concentração de 1.012 ppm de lantânio, 22,4 ppm de cério, 3,49 ppm de itérbio; a inclusão ML43-17, 5,09 ppm de cério; e a ML43a-20, 0,482 ppm de európio. A única secundária que apresentou teor de elemento terra rara foi a inclusão ML43a-21, com 6,03 ppm de cério. Nas trifásicas, lantânio, cério e itérbio variam de, respectivamente, 212 a 2.173 ppm, 1,78 a 6,32 ppm e 6,65 a 13,6 ppm. Apenas uma inclusão apresentou európio (CF2-4; 0,580 ppm).

Concentração elevada de lantânio é encontrada em duas inclusões: ML43a-16(1) e ML43a-1, com respectivamente 1.012 e 2.173 ppm. É possível que houvesse algum precipitado de elementos terras raras não observado durante a petrografia das inclusões. Descarta-se a hipótese de monazita, visto que o cério não apresenta valores altos, o que seria de se esperar para esse mineral.

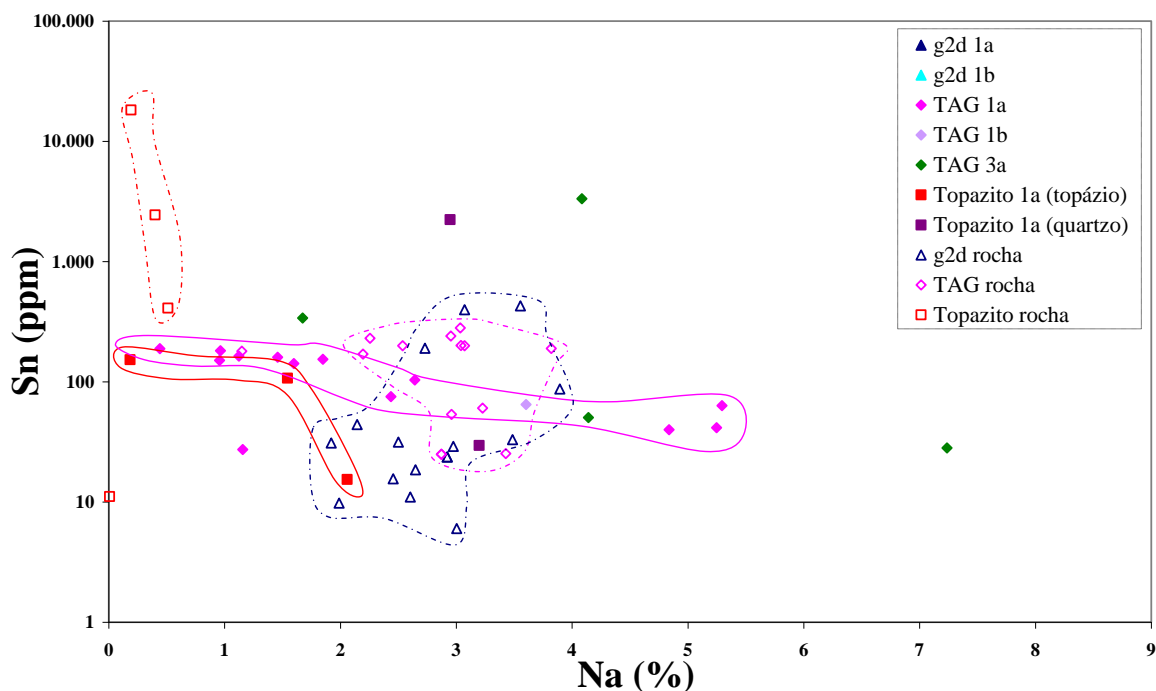


Figura 4.24. Relação entre Na e Sn para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo *et al.*, (2002).

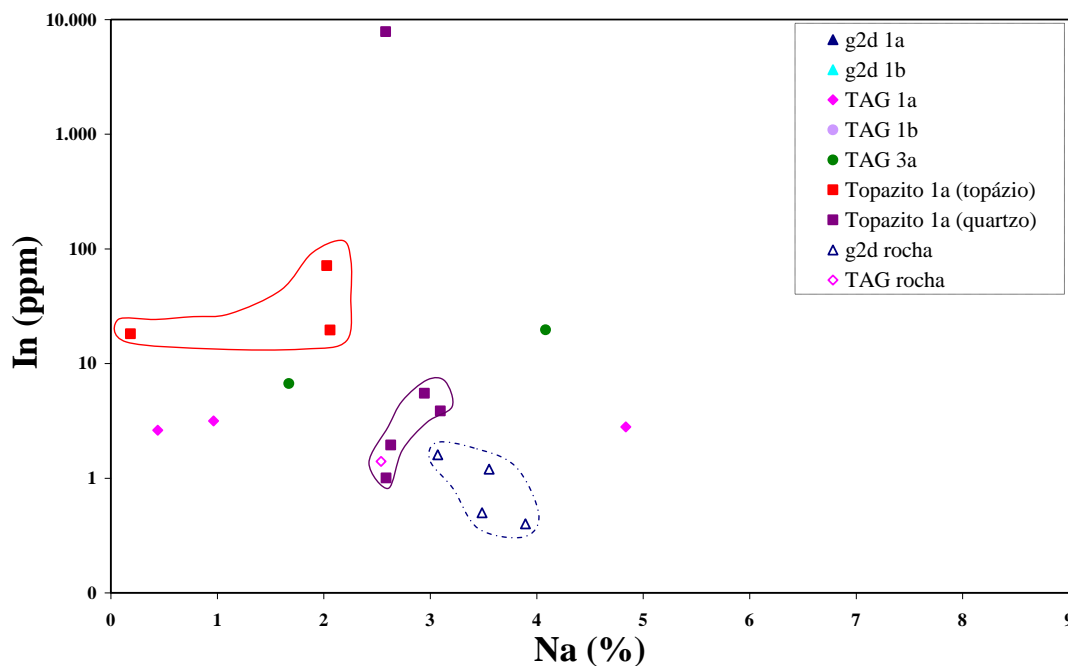


Figura 4.25. Relação entre Na e In para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo *et al.*, (2002).

No topazito apenas uma inclusão hospedada em quartzo constatou a presença de itérbio (MG9B1-13(2); 3,55 ppm). Em topázio esse elemento esteve abaixo do limite de

detecção. Nas quatro inclusões em topázio que contêm cério e lantânio (MG9B1-1, -(1), -3(2), -4) aquele elemento tem maior concentração que estes.

4.5. DISCUSSÕES

4.5.1. Interferências nas análises

Onze análises em grãos de quartzo apresentaram microexplosões no início da ablação (análises CF3-1, -3 e -4; MG8A1-4, -5, -6, -7, -8, -10 e -11; MM44-1; Anexo 3) liberando prematuramente inclusões fluidas, fazendo com que houvesse perda de material, conforme descrito por Günther *et al.*, (1998). Entretanto, apenas duas comprometeram os resultados e foram descartadas (CF3-1 e MM44-1).

As análises mostraram que ferro e potássio poderiam ser os principais contribuidores de elementos nos intervalos das inclusões, por estarem presente ou na estrutura ou como microinclusões no mineral (Figura 4.26). De fato, ferro foi o principal contribuinte, pois após as microexplosões no início da ablação do material o ferro diminuiu lentamente, o que indica maior concentração desse elemento no hospedeiro. O potássio presente no hospedeiro não causou interferência nas análises das inclusões.

Ressalta-se, entretanto, que a interferência do ferro não se deveu apenas por estar presente nos grãos de quartzo. Os resultados no topázio-albita granito com razão K/Na > 1,0 são interpretados como tendo contribuição de minerais ricos em ferro e potássio que foram ablacionados juntamente com as inclusões, fazendo com que a concentração desses elementos, em muitas análises, fosse superior a de sódio. Tal fato é corroborado por que em algumas análises o sinal de ferro e potássio aumenta antes mesmo do início da inclusão (ML43a-10, por exemplo). Descarta-se também a possibilidade desses elementos pertencerem à própria inclusão baseada nos resultados microtermométricos, onde esse sistema é modelado como H₂O-NaCl(-KCl), sendo Na > K ou Fe.

Outra interpretação para o aumento do sinal de elementos fora do intervalo das inclusões é a existência de interferência poliatômica com o gás argônio durante a análise. Contudo, a ocorrência desses elementos no mineral hospedeiro descarta essa hipótese. Embora esse tipo de interferência possa atingir alguns isótopos, tais como ³⁹K, ⁵⁶Fe, ⁷⁵As, Zn,

(Hill *et al.*, 1992; Falker *et al.*, 1995; Fryer *et al.*, 1995; Durrant, 1999; Gunther *et al.*, 2001; Flem *et al.*, 2002; Graupner, *et al.*, 2005), se esse fosse o caso, a interferência teria um sinal contínuo durante a análise e seria identificada nas análises no mineral hospedeiro, além de ocorrer em diversas análises e não somente em algumas.

A fim de comparação dos resultados, algumas inclusões fluidas em topázio do topázio foram analisadas. A existência de clivagem nesse mineral não impediu a análise das inclusões nesse hospedeiro sendo que apenas a análise MG9B1-4 apresentou microexplosão.

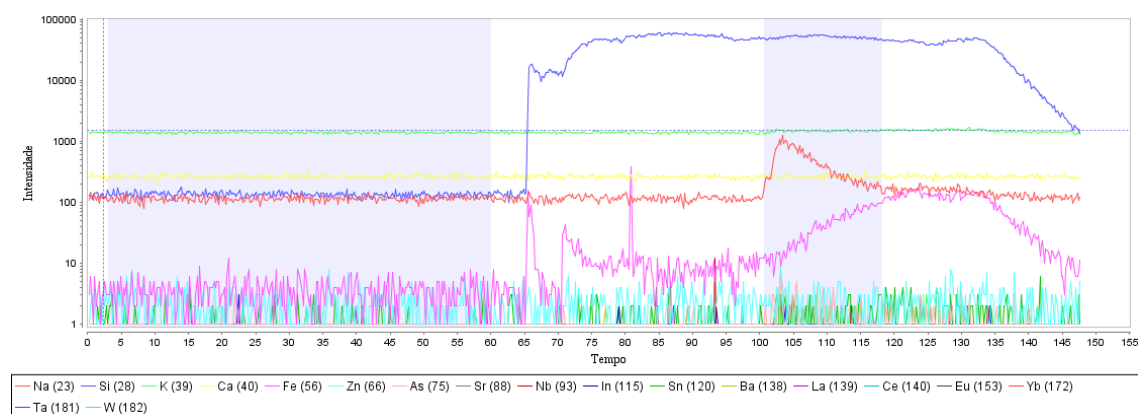


Figura 4.26. Espectro da análise ML43a-17. O gráfico mostra interferência de ferro, evidenciado pelo aumento da intensidade do sinal do elemento fora do intervalo da inclusão.

4.5.2. Interpretação dos gráficos

Alguns gráficos apresentam mais de uma inclusão, o que foi observado quando da existência de mais de um pico de sódio em cada gráfico. Em nível de análise dos dados, essas inclusões foram consideradas como pertencentes ao mesmo grupo e o valor de temperatura de fusão do gelo inseridas no AMS para o cálculo dessas inclusões foi o mesmo.

Para se observar se os dados eram discrepantes, calculou-se a concentração dos elementos integrando-se o intervalo com todas as inclusões e separadamente cada intervalo. Os gráficos das análises são encontrados no Anexo 4. Na Tabela 4.1 há dois exemplos de resultados separados e integrados. A escolha por apresentar os resultados em intervalos separados permite maior representatividade, visto que alguns elementos com concentrações próximos ao limite de detecção poderiam ter sua concentração “diluída” no intervalo integrado.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.3 observa-se que a concentração dos elementos é semelhante tanto para resultados separados quanto integrados. Nota-se que para o

lantânio na análise CF3-4 e o itérbio na MG9B1-13, a concentração acima do limite de detecção ocorreu apenas em uma inclusão. Nos resultados integrados, esses elementos não mais apareceram acima do LDD devido à diluição da concentração. Isso ocorre porque os resultados estão muito próximos ao limite de detecção (2,05 e 3,32 ppm para La e Yb, respectivamente), podendo, a depender do intervalo selecionado, estar ou não acima desse valor.

Tabela 4.3. Duas análises de inclusões com intervalos separados e integrados. Os resultados em ambos os intervalos são semelhantes, mostrando que a escolha pelo intervalo (se separado ou integrado) não altera significativamente a concentração dos isótopos analisados. Os números entre parênteses correspondem aos isótopos analisados. Os resultados estão em ppm.

Rocha	g2d	g2d	g2d	topazito	topazito	topazito	topazito
Amostra	CF3	CF3	CF3	MG9B1	MG9B1	MG9B1	MG9B2
Número	4 (2)	4 (3)	Sinal integrado	13 (1)	13 (2)	13(3)	Sinal integrado
Intervalo (em segundos)	132,00-139,00	140,00-184,72	132,00-184,72	134,21-141,00	141,701-159,00	160,00-169,74	134,21-169,74
Na (23)	39.012	39.204	39.215	29.058	30.496	26.847	29.551
K (39)	5.154	4.337	4.456	4.552	3.956	5.519	4.357
Ca (40)	726	608	622				
Fe (56)	405	1.092	975	191	95	233	141
Zn (66)	330	252	258		298		335
As (75)	1.246	1.366	1.346	4.580	4.173	5.208	4.464
Sr (88)	144	117	122				
Nb (93)							
In (115)							
Sn (120)							
Ba (138)	24,9	23,5	23,6		2,13	9,04	3,13
La (139)		2,11					
Ce (140)							
Eu (153)							
Yb (172)					3,54		
Ta (181)	2,05	1,10	1,36				
W (182)				13,97	6,02		7,92

4.5.3. Estanho e índio

Botelho & Moura (1998) relatam que a concentração de índio está sempre associada à assembleia sulfeto-cassiterita e que nas rochas greisenizadas da ZGP o conteúdo de índio pode atingir até 1% em greisens que contenham yanomamita e que estão diretamente relacionados ao enriquecimento de estanho. Moura *et al.*, (2007) afirmam que a mineralização de estanho e índio do maciço Mangabeira hospeda-se principalmente no Li-fengita-quartzo greisen e no topázio-zinwaldita greisen. Para esses autores, o topazito e o granito g2d

greisenizado e albitizado são os locais de potencial concentração econômica de índio no depósito.

Estudos realizados por Seward *et al.*, (2000) descrevem o comportamento de cloreto de índio em soluções hidrotermais entre 25-350°C e condições de pressão saturado em vapor. Nesse estudo, os autores apontam para a importância do papel do cloreto de índio na migração do elemento nesse tipo de sistema.

Zhang *et al.*, (2007) afirma que depósitos de índio são apenas formados quando o fluido carreador desse elemento também carrega outros elementos formadores de minério. Os autores concluem que fluidos formadores de minérios ricos em índio apenas ocorrem se no fluido há presença abundante de estanho, independente da assembleia mineral formada (Anderson, 1953; Yi *et al.*, 1995; Botelho & Moura, 1998; Benzaazoua *et al.*, 2003).

De acordo com os dados, estanho e índio estão intimamente relacionados no maciço Mangabeira, uma vez que a ausência ou presença de um é acompanhada pela ausência ou presença do outro.

Embora uma baixa concentração de estanho tenha sido detectada nas análises de rocha total (entre 6 e 428 ppm; Anexo 2) do Li-siderofilita granito e nos fácies greisenizados haja formação de cassiterita, as inclusões não mostram existência de estanho no fluido dessa rocha. O mesmo acontece para o índio, onde a presença do elemento na química de rocha total não é refletida pela ocorrência nas inclusões fluidas analisadas.

As análises de inclusões no topázio-albita granito e no topazito mostram que estanho e índio estão presentes nos fluidos dessas rochas, com maior concentração de Sn na primeira e In na segunda. Esses resultados são refletidos na mineralogia da rocha, visto que o TAG não apresenta minerais de índio, tal como o topazito, apenas cassiterita com concentração de até 0,3% desse elemento (Freitas, 2000).

O enriquecimento de índio em ambiente oxidante ocorre devido a características geoquímicas semelhantes entre estanho e índio, onde esses elementos formam compostos e são transferidos em conjunto (Zhang *et al.*, 2007).

Zhang *et al.*, (2007) notou que em depósitos ricos em índio, há correlação entre esse elemento e o estanho, com variação nas inclusões fluidas de 1,9 a 4,1 e 7 a 55 ppm, respectivamente. Em depósitos pobres em índio, essa correlação não existe e a concentração varia de 0,03 a 0,09 e 0,4 a 2,0 ppm para In e Sn, respectivamente. Tal fato indica que o estanho provavelmente apresenta um papel importante no transporte e enriquecimento de índio. Esses autores ainda afirmam que a correlação entre índio e estanho nos fluidos é maior

que na rocha total. Tal fato, entretanto, não pode ser averiguado por falta de mais análises de In em rocha.

De acordo com os dados obtidos do ICP-MS, os fluidos do Li-siderofilita parecem terem tido pouca ou nenhuma contribuição na mineralização de estanho e índio hospedados nos greisens dessa rocha. Foram os fluidos do topázio-albita granito, em contato com o Li-siderofilita granito, os responsáveis pela formação do depósito no maciço Mangabeira.

Ainda no topázio-albita granito um resultado elevado de estanho na inclusão CF2-4 chamou atenção. Essa concentração (3.569 ppm) é muito superior às outras análises. Em observação aos gráficos de intensidade dos sinais, há duas sugestões para explicar a elevada concentração: o estanho está presente em algum mineral precipitado (ou aprisionado) na inclusão, não observado na petrografia; ou esse resultado representa de fato a concentração do estanho no fluido. Para a primeira hipótese, é necessário o mineral precipitado/aprisionado também ser constituído pelos outros elementos que acompanham o estanho, sendo essa a única análise em que todos os elementos aparecem acima do limite de detecção. Uma vez que na mineralogia da rocha não há mineral composto por todos os elementos analisados e suas concentrações aparecem em todo o intervalo da inclusão, provavelmente esses elementos estejam na fase líquida da inclusão e não como mineral aprisionado/precipitado.

4.5.4. Estanho e tungstênio

Em geral, depósitos de estanho são polimetálicos (associados a metais bases tais como As, Pb, Zn, Cu, Nb, In, W, etc.; Fu *et al.*, 1993; Williamson *et al.*, 1997; Dietrich *et al.*, 2000; Moura & Botelho, 2000; Minghai *et al.*, 2007; Murao *et al.*, 2007). Entre esses metais, o tungstênio é um dos minérios comumente associados ao estanho (Mangas & Arribas, 1988; Gaans *et al.*, 1995; Audétat *et al.*, 2000b; Vallance *et al.*, 2001; Somarian & Ashley, 2004; Haapala & Lukkari, 2005; Heinrich, 2007). Embora o índio apresente interesse econômico no depósito Mangabeira (Botelho & Moura, 1998), os dados de inclusões fluidas desse maciço mostram concentração de tungstênio nos fluidos muito superior à concentração de índio (Figura 4.22 e 4.23).

Em estudo realizado por Audétat *et al.*, (2000b) sobre zonação em depósitos de metais base, os autores consideraram a concentração de estanho e tungstênio nos dois tipos de depósitos monometálicos (apenas Sn e apenas W). Eles observaram que inclusões fluidas salinas de depósitos de W são mais ricas em W, Ce e Bi quando comparadas a depósitos de

estanho, sendo que esses três elementos são os mais característicos de depósitos de tungstênio, uma vez que são tipicamente hospedados pela assembleia wolframita + monazita + bismuto nativo. Inclusões de depósito estaníferos apresentam menor razão W/Sn (≈ 1), enquanto que em depósitos de tungstênio essa razão é ≈ 10 . Entretanto, a concentração absoluta de estanho é similar para ambos os depósitos.

Os resultados de estanho e tungstênio no maciço Mangabeira mostram que em algumas análises esse elemento é até quatro vezes mais concentrado que o primeiro. Assim como o estanho e o índio, tungstênio não ocorre nas inclusões primárias do granito g2d, porém, algumas inclusões secundárias apresentam esse elemento acima do limite de detecção. Tal fato pode apontar para afinidade entre o tungstênio e esses dois elementos. No TAG e no topazito o tungstênio é abundante em todos os grupos de inclusões analisadas.

O fato de o tungstênio ser mais abundante até mesmo que o índio, um elemento de valor econômico no depósito, sugere a adição de tungstênio na lista de Botelho & Moura (1998) de elementos com possibilidade de concentrações subeconômicas no maciço (tais como F, Be, Ta, In e terras raras). Essa sugestão não leva em consideração a abundância e/ou concentração de wolframita no depósito.

Audétat *et al.*, (2000b) relatou a presença de zonação em depósitos polimetálicos, onde os depósitos de estanho são hospedados mais ao centro do granito, enquanto que depósitos de tungstênio são hospedados nas bordas desses.

4.5.5. Estanho e arsênio

A presença de arsênio em quase todas as inclusões analisadas é compatível com diversos outros depósitos de estanho (Audétat *et al.*, 2000b). Embora a proporção entre esses elementos seja inversa nas inclusões bifásicas primárias do topázio-albita granito e do topazito (Figura 4.27), a concentração desse elemento nas inclusões do maciço Mangabeira permanece relativamente constante entre as inclusões primárias do Li-siderofilita granito e do topázio-albita granito, porém com aumento significativo nas inclusões do topazito. Esse aumento foi o responsável pela precipitação de diversos arseniatos, tais como farmocosiderita, segnitita, chenevixita e goudeita, e outros arseniatos raros de Bi, Ba e Sn (Moura *et al.*, 2007).

Assim como a concentração de estanho (e índio) aumenta do g2d para o topazito, há também crescimento de arsênio. A mineralogia das rochas aponta para a ocorrência dos arseniatos nos locais onde há presença de estanho e índio, ou seja, no topazito e nos greisens.

Dessa forma, a ocorrência abundante desse elemento dentro do maciço aponta para o arsênio como bom indicador da ocorrência de estanho e índio nesse depósito.

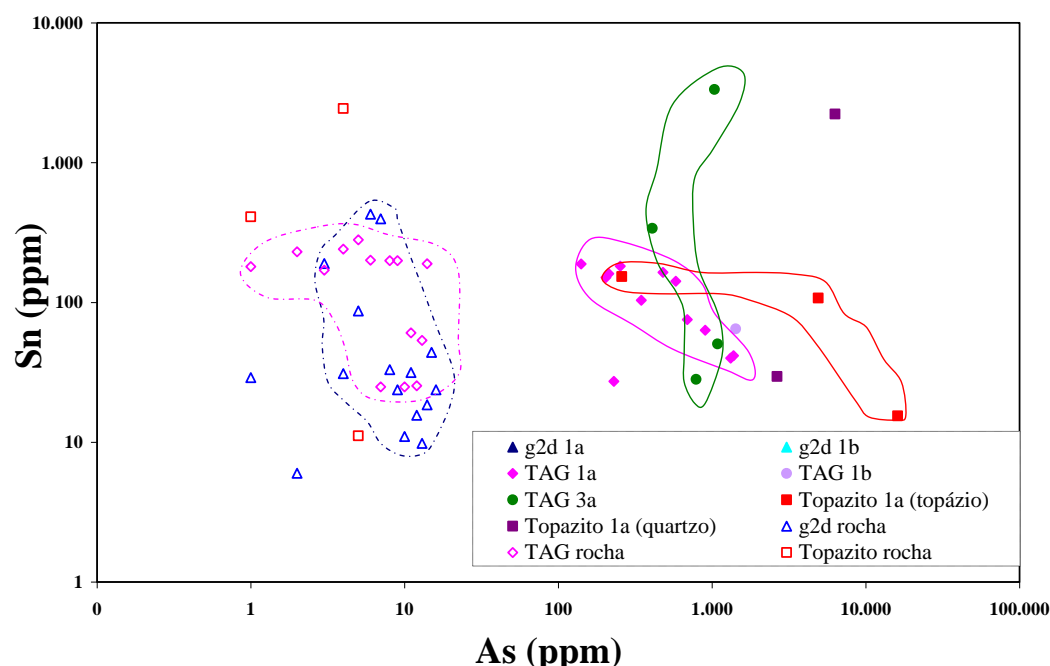


Figura 4.27. Relação entre As e Sn para rochas e inclusões fluidas. Símbolos fechados representam a composição nas inclusões fluidas enquanto que símbolos abertos em análise de rocha total. Os resultados de análises de rocha foram retirados de Botelho (1992), Moura (1993), Freitas (2000) e Lenharo *et al.*, (2002).

4.5.6. Salinidade e concentração de estanho

A concentração de estanho nas inclusões do maciço Mangabeira variou entre 15,4 a 339 ppm, exceto para a inclusão CF2-4 (3.569 ppm). Esses resultados são compatíveis com valores encontrados em fluidos estaníferos do depósito Zinnwald, na Alemanha (40-500 ppm; Graupner *et al.*, 2005); Yankee Lode, na Austrália (4,9 a 590 ppm; Audétat *et al.*, 2000b); e Hunani, na Bolívia (44 a 381 ppm; Müller *et al.*, 2001).

Pal *et al.*, (2006) realizaram estudo que apontou para o contraste entre as características das inclusões fluidas em pegmatitos estaníferos e não estaníferos. De acordo com os autores, pegmatitos estaníferos apresentavam mistura de inclusões de alta salinidade e temperatura com inclusões de baixa salinidade e baixa temperatura. Estudos dessas inclusões apontam origem magmática para as primeiras, enquanto essas últimas teriam origem meteórica. Entretanto, pegmatitos não estaníferos contêm um dos dois diferentes fluidos (de

alta ou de baixa salinidade), tendo o fluido evoluído por simples resfriamento. Audétat *et al.*, (1998) obtiveram resultado semelhante no depósito de Yankee Lode, Austrália.

Embora as inclusões do Li-siderofilita não apresentem concentração de estanho acima do LDD, fluidos de alta salinidade/temperatura do topázio-albita granito foram os responsáveis pela existência do estanho, enquanto que a mistura dos dois grupos de fluidos (alta e baixa salinidade/temperatura; Figuras 4.4 a 4.6) contribuiu para a precipitação de cassiterita.

Os estudos de Pal *et al.*, (2006), apontam para salinidade entre 20-30% de $\text{NaCl}_{\text{equiv.}}$ nas inclusões salinas. As inclusões estaníferas mais salinas do maciço Mangabeira têm salinidade entre 40 e 48,5% de $\text{NaCl}_{\text{equiv.}}$. De acordo com Heinrich (1990), fluidos transportadores de estanho variam entre 20 e 40% de $\text{NaCl}_{\text{equiv.}}$.

4.5.7. Índio e zinco

Estudo realizado por Cook *et al.*, (2011) sobre particionamento de índio entre minerais relata a importância da roquesita como portador de índio em ambientes de baixa concentração de zinco. Quando zinco está presente em concentrações consideráveis, índio tem preferência pelo retículo cristalino da esfalerita quando comparado à formação de roquesita. Ainda segundo esses autores, roquesita não seria encontrada em minérios em que esfalerita e calcopirita sejam abundantes. A relação In/Zn na esfalerita pode ser um indicador aproximado de se a roquesita pode estar ou não presente na paragénese da rocha.

O zinco é um elemento abundante nos fluidos do maciço Mangabeira (Figura 4.14). Na maioria das inclusões, sua concentração está entre 100 e 1.000 ppm. Esse intervalo é até dez vezes superior às concentrações de índio encontradas nas análises. No topazito, o mineral mais rico em zinco é a esfalerita, que concentra índio na sua estrutura e apresenta lamelas de roquesita, interpretadas como formadas devido à saturação de índio na estrutura da esfalerita.

Embora os fluidos do maciço contenham alta concentração de zinco, as esfaleritas sejam ricas em índio (Moura, 1993) e a roquesita seja um mineral minério desse elemento, a restrição locacional desses minerais os descartam como principais portadores de índio nesse depósito. Porém, de acordo com os resultados, essa restrição locacional da esfalerita se deve a algum outro fator que não a concentração de zinco no fluido.

4.5.8. Particionamento dos elementos – fase vapor e fase saturada

A partir do fim dos anos 90, diversos estudos foram realizados apontando a importância da fase vapor no transporte de metais em sistemas hidrotermais (Heinrich *et al.*, 1992; Heinrich *et al.*, 1999; Audétat *et al.*, 2000b; William-Jones & Heinrich, 2005). De acordo com este último estudo, a separação de fase vapor de baixa salinidade de um líquido hipersalino pode conduzir à significativo fracionamento de metais e seletivo enriquecimento de componentes formadores de minério. O início das análises de inclusões fluidas por LA-ICP-MS e outras técnicas tais como Emissão de Raio-X com Partículas induzidas (PIXE) e Fluorescência de Raio-X Síncrotron (SXRF) possibilitou o estudo do papel do vapor como meio de transporte de metais em sistemas hidrotermais formadores de minério (William-Jones & Heinrich, 2005).

Vários estudos apontam significativos fracionamentos específicos de elementos em sistemas magmáticos-hidrotermais em uma gama de pressões e temperaturas (Audétat *et al.*, 1998, 2000b; Heinrich *et al.*, 1999; Ulrich *et al.*, 2001; Audétat & Pettke, 2003; Kehayov *et al.*, 2003; Landtwing *et al.*, 2005; William-Jones & Heinrich, 2005). Uma vez que esses fracionamentos dependem de pelo menos duas importantes variáveis (P-T), os resultados nesta dissertação pode ser bem distintos desses resultados anteriores.

A Figura 4.28 apresenta o particionamento dos elementos, apontando sua preferência em relação à fase vapor e a fase saturada. Visto que apenas inclusões trifásicas do topázio-albita granito foram analisadas, somente nessa rocha a comparação pôde ser realizada.

Os valores foram calculados da razão entre a média dos elementos nas inclusões bifásicas primárias pela média nas inclusões trifásicas primárias. Para cada elemento, apenas inclusões com resultados acima do limite de detecção foram inseridas no cálculo, com exclusão de todas análises em que algum elemento maior apresentou interferência. Os resultados estão normalizados ao sódio.

Observando-se o gráfico, nota-se que elementos como K e Nb têm pouca preferência pela fase vapor, enquanto que esta fase favorece a concentração de As, Fe e W. Zn, Sr, Sn, Ba, Eu e Ta particionam para a fase salina. La, Ce e In apresentaram resultados muito baixos, pouco superiores a zero.

Sendo normalizado a sódio, o resultado desse elemento é 1. Cálcio não foi encontrado em nenhuma inclusão primária bifásica do topázio-albita granito acima do limite de detecção, o que evidencia total preferência desse elemento pela fase saturada. Heinrich *et al.*, (1992)

interpreta a preferência de arsênio pela fase vapor devido a complexação com enxofre. Pal *et al.*, (2006) demonstrou experimentalmente que o estanho tende a particionar para a fase saturada em um sistema fusão-fluido.

É importante ressaltar que embora se observe a preferência dos elementos por determinada fase, todos eles também apresentam concentração (menor) na outra fase considerada.

Compilação de dados feitos por William-Jones & Heinrich (2005) indicam que o valor do coeficiente de particionamento (K_d) não mostra relação com a salinidade da fase saturada ou com as condições físicas (pressão e temperatura) do aprisionamento. Essa falta de correlação indica que fatores químicos (isto é, hidratação e formação de complexos) ao invés de puramente fatores físicos (como densidade do fluido, por exemplo) exercem influência de primeira ordem no particionamento dos elementos na fase vapor e na fase saturada para diferentes metais.

Audétat *et al.*, (2000b) mostram que em depósitos de metais bases com estanho e tungstênio do *Mole Granite* (Austrália), K, Ba, Sr, Zn, Sn e Fe particionaram para a fase saturada, enquanto arsênio apresentou fracionamento para ambas as fases. Esses resultados são semelhantes aos aqui obtidos, exceto para K e Fe. Audétat & Pettke (2003) analisaram granitos estéreis dos plutons Rito del Medio e Canada Pinabete (Estados Unidos) e mostraram a preferência de Fe, K e Zn para a fase saturada e As para a fase vapor. Bodnar (2006) também aponta a preferência de arsênio para a fase vapor.

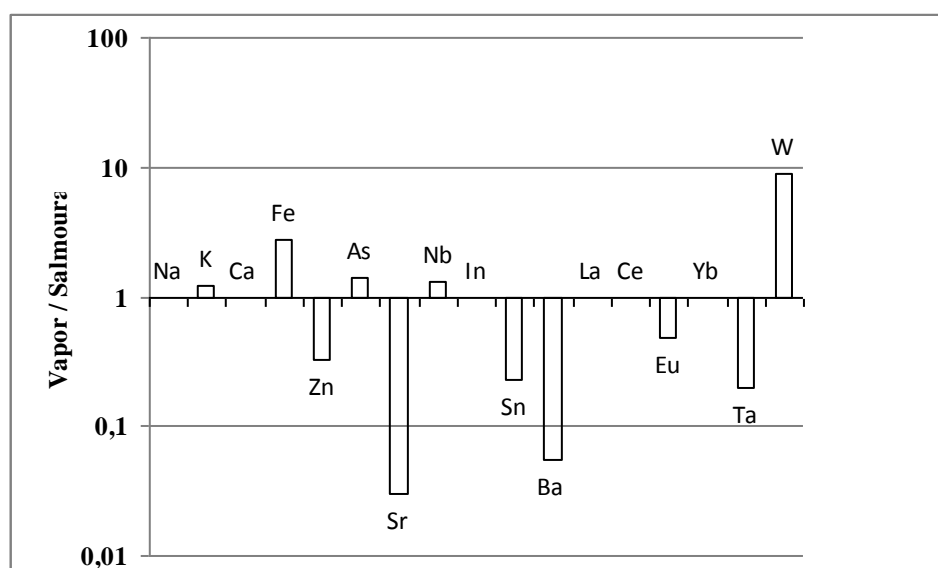


Figura 4.28. Particionamento dos elementos em inclusões fluidas do topázio-albita granito (TAG). Os valores foram normalizados a sódio.

Comparando os resultados dos elementos analisados nessa dissertação com aqueles dos trabalhos acima citados, arsênio, estrôncio, bário, estanho são os únicos elementos que têm a mesma preferência (o primeiro para a fase vapor e os outros para a fase salina).

Diferentemente do estanho, que prefere a fase saturada, o tungstênio mostrou alta preferência pela fase vapor. Uma vez que fluidos não saturados são mais leves que os saturados, esses fluidos podem ser transportados a maiores distâncias em relação ao centro do pluton. Assim, é possível que concentrações de tungstênio mais elevadas que aquelas encontradas nesses resultados sejam obtidas em análises de rochas mais periféricas ao pluton.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O presente trabalho compreendeu estudo inédito de *melt inclusions* e análise de inclusões fluidas por LA-ICP-MS do depósito de Sn-In Mangabeira. Os resultados obtidos contribuíram para a definição da evolução magmático-hidrotermal do depósito Mangabeira, além de permitir a introdução dessa metodologia de estudo de fluidos na UnB.

Três grupos de inclusões silicáticas foram identificados em três litologias do maciço Mangabeira. No biotita granito (g1c) e no topázio-albita granito, a identificação das inclusões foi facilitada pela ocorrência de bolhas de gás e minerais cristalizados. Nas inclusões do Li-siderofilita não ocorrem bolhas, porém as inclusões são escuras e apresentam-se devitrificadas. A ocorrência dessas inclusões silicáticas e de inclusões fluidas nos mesmos grãos mostraram que são contemporâneas.

As inclusões silicáticas do granito Mangabeira (g1c) e do topazito são primárias azonais, uma vez que não apresentaram evidências de fraturamento. Pequenas fraturas intersectam as inclusões do Li-siderofilita granito (g2d), porém não há evidências suficientes para classificá-las como primárias ou secundárias.

Entre essas inclusões encontra-se um grupo no topázio-albita granito. O topázio existente nessas foi interpretado como cristalizado durante o resfriamento da rocha. Essas inclusões foram aquecidas na platina Linkam até temperatura de 520°C e não apresentaram qualquer alteração em sua morfologia, o que sugerem que são magmáticas.

O tamanho dessas inclusões (até 70 μm) dá-se, provavelmente, pela elevada concentração de água no magma, que pôde ter promovido seu crescimento. A abundância de água no magma, embora não seja refletida pelo tamanho das bolhas presentes nas inclusões, também é corroborada pela evidência de decrificação antes mesmo do aquecimento dessas inclusões, ocasionado pela pressão interna devido à descompressão do pluton durante sua ascensão. Devido ao vazamento do material, o uso de instrumento de aquecimento em alta pressão foi descartado. O tamanho elevado pôde ter facilitado a cristalização dessas inclusões.

Quanto aos resultados de microsonda eletrônica, esses não necessariamente refletem a concentração presente nos fluidos magmáticos aprisionados nas inclusões silicáticas. Os três motivos principais para essas conclusões são: (i) as inclusões analisadas eram heterogêneas devido à cristalização e/ou devitrificação do material; (ii) perda de material evidenciado pela

ocorrência de inclusões fluidas ao redor das mesmas; (iii) perda de material durante o aquecimento. Considera-se que apenas as análises com teores de SiO₂ próximo de 70% podem se aproximar dos valores esperados para o líquido magmático aprisionado. Os valores anômalos de Sn, Ta, Nb, Ti e Fe no granito g2d podem dever-se a minerais capturados na inclusão e podem não ser representativas da composição do líquido silicático.

Considerando o tipo de magmatismo e o comportamento de *melt inclusions* durante o aquecimento, temperaturas de 865 a 925°C obtidas para a homogeneização das *melt inclusions* do granito g1c são consideradas muito elevadas para representar a cristalização do granito Mangabeira.

As análises obtidas no ICP mostraram a excelência dos parâmetros de análise, visto que a precisão foi elevada para a maioria dos elementos. A célula de colisão instalada no LA-ICP-MS foi capaz de remover espécies poliatômicas causadoras de interferências, pois nenhuma das análises apresentou esse tipo de interferência, até mesmo Fe, K e Ca.

O sódio mostrou-se o melhor elemento para ser utilizado como padrão interno nas análises por ICP, em decorrência da sua abundância em inclusões fluidas e da facilidade da obtenção de sua concentração equivalente por microtermometria. Seu uso no processamento dos dados corrigiu variações de intensidade absoluta do sinal da amostra em relação aos efeitos de matriz e aos parâmetros do laser, aprimorando a calibração do instrumento. A incerteza nas análises, que pode chegar a 50% com o uso dos resultados de ICP em valores absolutos baseados na concentração de sódio equivalente, foi minorada pelo recálculo das concentrações para valores absolutos de sódio.

As análises de LA-ICP-MS foram acompanhadas, a fim de que microexplosões não fossem interpretadas como inclusões e integradas aos resultados. A existência de clivagem no topázio não foi impedimento para análises de inclusões nesse mineral.

Não houve alteração nos resultados das análises não integradas nos gráficos em que mais de uma inclusão foi atingida. A escolha por não integrar esses dados permitiu maior representatividade nos resultados.

Os resultados das análises de sódio, com concentrações superiores nos fluidos analisados, 3,5 a 5,0%; 0,5 a 6,5%; e 0,2 a 2,0% para granito g2d, TAG e topazito, respectivamente, em relação às análises de rocha (2 a 4% para granito g2d e TAG e 0,5% para topazito) evidenciam que os fluidos hidrotermais relacionados ao magmatismo granítico mesoproterozoico do maciço Mangabeira foram preservados, mesmo após o evento Brasileiro que ocorreu na Faixa Brasília. O fato de que esses fluidos são mais ricos em sódio quando

comparados ao potássio também confirmam a relação genética dos fluidos analisados com os granitos evoluídos.

As análises de controle realizadas nos grãos de quartzo mostraram que, exceto zinco, índio, európio e itérbio, todos os elementos ocorreram no mínimo em uma análise acima do limite de detecção. O ferro foi o único elemento presente nos grãos de quartzo que interferiu nos resultados de inclusões fluidas, com concentrações de até 150 ppm, embora potássio também tenha apresentado valor elevado (até 190 ppm). Houve interferência do ferro também nas inclusões hospedadas em topázio.

As concentrações de potássio e de ferro nas inclusões primárias do topázio-albita granito foram prejudicadas pela ablação de minerais ricos nesses dois elementos e não observados durante os estudos petrográficos. De acordo com a mineralogia da rocha, esse mineral é provavelmente zinnwaldita ou alguma outra mica litinífera. Descarta-se a hipótese de interferência poliatômica para explicar esses resultados, uma vez que nesse tipo de interferência se esperaria um sinal contínuo durante a análise. Além disso, essa interferência também seria indicada nas análises dos hospedeiros e deveria ocorrer em diversas análises e não em algumas pontualmente. Provavelmente a interferência de ferro e potássio, aumentando a concentração desses elementos dentro do intervalo selecionado para a inclusão, deslocou a concentração de sódio para um valor menor que o real, causando um alargamento no *range* do sódio (0,5 a 6,5%) na maioria dos gráficos.

A abundância de zinco nos fluidos do maciço (até 3.800, 1.659 e 795 ppm para granito g2d, TAG e topazito, respectivamente) e o fato de a esfalerita hospedar até 6% de índio em sua estrutura evidenciam a potencialidade desse como mineral minério de índio.

Os resultados de estanho e índio mostram a forte correlação entre esses elementos no maciço Mangabeira. No Li-siderofilita granito (g2d), ambos estão ausentes nos dois grupos de inclusões analisadas. Concentrações de estanho em inclusões fluidas primárias no topázio-albita granito (TAG) são geralmente maiores que 40 ppm; e índio também ocorre acima do limite de detecção nessa rocha. A concentração de índio aumenta no topazito, chegando a 7.845 ppm, porém com média de 17 ppm. O fato de Sn e In possuírem características geoquímicas semelhantes e serem transportados em conjunto é observado nesses resultados. Outros estudos mostram que fluidos formadores de minérios ricos em índio ocorrem onde há presença abundante de estanho, independentemente da assembleia mineral formada, o que indica que Sn desempenha um papel importante no transporte do In.

Os dados obtidos sugerem que os fluidos do Li-siderofilita granito tiveram pouca ou nenhuma contribuição na mineralização de estanho e índio hospedados nos greisens dessa

rocha, que são as principais fontes desses elementos no depósito. Confirma-se assim que foram os fluidos da alteração hidrotermal do topázio-albita granito sobre o Li-siderofilita granito os responsáveis pela formação do depósito de Sn e In no maciço Mangabeira. O metassomatismo que atuou no topázio-albita granito remobilizou vários elementos, entre eles o índio, concentrando-os e formando o topazito. Essa concentração tornou o índio o segundo elemento de maior importância econômica no depósito.

Os resultados de concentração de estanho nos fluidos do depósito Mangabeira obtidos por LA-ICP-MS, entre 15,4 e 339 ppm (exceto a análise CF2-4: 3.329 ppm), mostram resultados muito semelhantes aos encontrados em outros depósitos estaníferos, tais como o depósito Zinnwald (Alemanha), Yankee Lode (Austrália) e Hunani (Bolívia).

No topázio-albita granito observaram-se dois tipos de fluidos distintos. Um de alta temperatura e salinidade (325 a 401°C e 40 a 48,5% de NaCl_{equiv.}, respectivamente), de origem magmática, e outro de baixa temperatura e salinidade (129 a 211°C e 0 a 19,5% de NaCl_{equiv.}), interpretado como de origem meteórica. A mistura desses dois fluidos é interpretada como a responsável pela mineralização de estanho no maciço.

Os resultados relativos ao particionamento dos elementos entre fase vapor e fase saturada mostraram que o estanho tem preferência pela fase saturada em detrimento da fase vapor.

O tungstênio, assim como Sn e In, foi incompatível e teve sua concentração mais elevada no topázio-albita granito (42, 282 e 191 ppm no granito g2d, TAG e topazito, respectivamente), onde sua presença é abundante. Os resultados mostram concentração de tungstênio até quatro vezes superior ao estanho em algumas análises. Visto que estudos apontam para zonação em depósitos polimetálicos, onde o estanho se concentra no centro do pluton e o tungstênio nas bordas, e que esses elementos apresentam preferência pela fase saturada e vapor, respectivamente, sugere-se provável maior concentração de tungstênio em regiões mais distantes do centro da intrusão. Sugere-se também a adição de tungstênio como elemento subeconômico no depósito Mangabeira. Essa sugestão, contudo, não leva em consideração a abundância e/ou concentração de wolframita no depósito.

A proporção entre nióbio e tântalo nas inclusões fluidas foi semelhante aos resultados de rocha, onde Nb>Ta, embora a concentração absoluta desses elementos seja menor nos fluidos. Esse resultado é corente com a origem magmático-hidrotermal dos fluidos e com a classificação desses granitos como do tipo NYF.

O arsênio apresenta elevada concentração (até 8.400, 2.800 e 36.500 ppm no granito g2d, TAG e topazito, respectivamente) em todas as rochas do maciço granítico Mangabeira,

com concentração acima de 3,5% no topazito. Os resultados elevados nessa rocha são refletidos em sua mineralogia, onde diversos arseniatos foram descritos na rocha metassomática estudada. O estudo de particionamento dos elementos entre fase vapor e fase saturada nas inclusões do topázio-albita granito aponta para a preferência do arsênio para a fase saturada, sendo esse resultado também encontrado em outros estudos. Portanto, o arsênio pode ser considerado bom indicador de mineralização no maciço Mangabeira.

As concentrações de bário, estrôncio, arsênio, tântalo e tungstênio das inclusões secundárias do Li-siderofilita granito estão na mesma faixa de valores das primárias do topazito. Esses resultados, juntamente com os demais obtidos neste trabalho e dados anteriores, indicam que os fluidos que alteraram o granito g2d são os mesmos que contribuíram para a formação do topazito, provavelmente derivados do topázio-albita granito.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDURIYIM, A. & KITAWAKI, H. 2006. Applications of Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) to gemology. *Gems & Gemology*, p. 98-118.

AESCHLIMAN, D. B.; BAJIC, S. J.; BALDWIN, D. P.; HOUK, R. S. 2003. Spatially-resolved analysis of solids by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: trace elemental quantification without matrix-matched solid standards. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 18, p. 872–877.

AGILENT TECHNOLOGY. 2005. ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – A Primer.

ANDERSON, J. S. 1953. Observations on the geochemistry of indium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 4, p. 225-240.

ANDERSON Jr., A. T. 1991. Hourglass inclusions: theory and application to the Bishop Rhyolitic Tuff. *American Mineralogist Journal*, v. 76, p. 530-547.

ANDERSON Jr., A. T.; DAVIS, A. M.; LU, F. 2000. Evolution of Bishop Tuff rhyolitic magma based on melt and magnetite inclusions and zoned phenocrysts. *Journal of Petrology*, v. 41, p. 449-473.

AUDÉTAT, A.; GÜNTHER, D.; HEINRICH, C. A. 1998. Formation of a magmatic-hydrothermal ore deposit: insights with LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions. *Science*, v. 279, p. 2091-2094.

AUDÉTAT, A.; GÜNTHER, D.; HEINRICH, C. A. 2000a. Magmatic-hydrothermal evolution in a fractionating granite: A microchemical study of the Sn-W-F-mineralized Mole Granite (Australia). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64 (19), p. 3373-3393.

AUDÉTAT, A.; GÜNTHER, D.; HEINRICH, C. A. 2000b. Causes for large-scale metal zonation around mineralized plutons: fluid inclusion LA-ICP-MS evidence from the Mole Granite, Australia. *Economic Geology*, v. 95(8), p. 1563-1581.

AUDÉTAT, A. & KEPPLER, H. 2004. Viscosity of Fluids in Subduction Zones. *Science*, v. 303, p. 513-516.

AUDÉTAT, A. & PETTKE, T. 2003. The magmatic-hydrothermal evolution of two barren granites: A melt and fluid inclusion study of the Rito del Medio and Canada Pinabete plutons in northern New Mexico (USA). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 67(1), p. 97-121.

BACON, C. R.; NEWMAN, S.; STOLPER, E. 1992. Water, CO₂, Cl, and F in melt inclusions in phenocrysts from three Holocene explosive eruptions, Crater Lake, Oregon. *American Mineralogist Journal*, v. 77, p. 1021-1030.

BALI, E.; ZAJACZ, Z.; KOVÁCS, I.; SZABO, C. S.; HALTER, W.; VASELLI, TÖRÖK, K.; BODNAR, R. J. 2008. A quartz-bearing orthopyroxene-rich websterite xenolith from the Pannonian Basin, Western Hungary: evidence for release of quartz-saturated melts from a subducted Slab. *Journal of Petrology*, v. 49(3), p. 421-429.

BARNES, L.; GARNER, E.; GRAMLICH, J.; MOORE, L.; MURPHY, T.; MACHLAN, L.; SHIELDS, W.; TATSUMOTO, M.; KNIGHT, R. 1973. Determination of lead, uranium and thallium in silicate glass standard materials by isotope dilution mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, v. 45, p. 880-885.

BENZAOUA, M.; MARION, P.; PINTO, A.; MIGEON, H.; WAGNER, F. E. 2003. Tin and indium mineralogy within selected samples from the Neves Corvo ore deposit (Portugal): a multidisciplinary study. *Minerals Engineering*, v. 16, p. 1291-1302.

BODNAR, R. J. 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, p. 683-684.

BODNAR, R. J. 2003. Reequilibration of fluid inclusions. In: SAMSON, I.; ANDERSON, A.; MARSHALL, D. (eds.). Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation. *Mineral Association of Canada, Short Course Series*, v. 32, p. 213-230.

BODNAR, R. J. 2006. Fluid and melt inclusion evidence for immiscibility in nature. *Goldschmidt Conference Abstracts*.

BODNAR, R. J.; STERNER, S. M.; HALL, D. L. 1989. SALTY: a FORTRAN program to calculate compositions of fluid inclusions in the system NaCl-KCl-H₂O. *Computers & Geosciences*, v. 15, p. 19-41

BODNAR, R.J. & STUDENT, J. J. 2006. Melt inclusions in plutonic rocks: petrography and microthermometry. In: WEBSTER, J. D. (ed.). Melt inclusions in Plutonic Rocks. *Mineral Association of Canada, Short Course Series*, v. 36, p.1-25.

BORISOV, O. V.; MAO, X.; RUSSOU, R. E. 2000. Effects of crater development on fractionation and signal intensity during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta, Part B*, v. 55, p. 1693-1704.

BOTELHO, N. F. 1992. Les ensembles granitiques subalcalins a peralumineux mineralisés en Sn et In de la sous-province Paranã, état de Goiás, Brésil. Université de Paris VI, Paris, *Thèse de Doctorat*, 344p.

BOTELHO, N. F. & MOURA, M. A. 1998. Granite ore-deposit relationships in Central Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 11(5), p. 427-438.

BOTELHO, N. F. & PIMENTEL, M. 1993. Geocronologia Rb-Sr das fases intrusivas do maciço granítico da Pedra Branca, Província Estanífera de Goiás. In: SBG, *Congresso Brasileiro de Geoquímica, Brasília*, Resumos Expandidos, v. 4, p. 253-254.

BOTELHO, N.F. & ROGER, G. 1990. Decouverte de mineraux d'indium dans la paragenese sulfuree du gite stannifere proterozoique de Mangabeira, Goias, Bresil. *C. R. Acad. Sci. Paris*, v. 310, p. 247-253.

BOTELHO, N. F. & TEIXEIRA, L. M. 1995. Caracterização química de minerais de terras raras e sua aplicação à petrologia dos granitos da Província Estanífera de Goiás. *V Congresso Brasileiro de Geoquímica e III Congresso de Geoquímica dos países de Língua Portuguesa, Niterói/RJ*. Resumos expandidos - publicado em CDROM.

BOTELHO, N. F.; ROGER, G.; D'YVOIRE, F.; MOELO, Y.; VOLFINGER, M. 1994. Yanomamite, $\text{InAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new indium mineral from topaz-bearing greisen in the Goiás Tin Province, Brazil. *European Journal of Mineralogy*, v. 6, p. 245-254.

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

COLLINS, P. L. F. 1979. Gas hydrates in CO_2 -bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity. *Economic Geology*, v. 74, p. 1435-1444.

COOK, N. J.; SUNDBLAD, K.; VALKAMA, M.; NYGÅRD, R.; CIOBANU, C. L.; DANYUSHEVSKY, L. 2011. Indium mineralisation in A-type granites in southeastern Finland: Insights into mineralogy and partitioning between coexisting minerals. *Chemical Geology*, v. 284, p. 62-73.

DANYUSHEVSKY, L. V.; MCNEILL, A. W.; SOBOLEV, A. V. 2002. Experimental and petrological studies of melt inclusions in phenocrysts from mantle-derived magmas: an overview of techniques, advantages and complications. *Chemical Geology*, v. 183, p. 5-24.

DIETRICH, A.; LEHMANN, B.; WALLIANOS, A. 2000. Bulk rock and melt inclusion geochemistry of Bolivian tin porphyry systems. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, v. 95(2), p. 313-326.

DONALDSON, C. H. & HENDERSON, C. M. B. 1988. A new interpretation of round embayments in quartz crystals. *Mineralogical Magazine*, v. 52, p. 27-33.

DURRANT, S. F. 1999. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 14, p. 1385-1403.

DUC-TIN, Q.; AUDÉTAT, A.; KEPPLER, H. 2007. Solubility of tin in (Cl, F)-bearing aqueous fluids at 700 °C, 140 MPa: A LA-ICP-MS study on synthetic fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 71, p. 3323-3335.

D'ORIANO, C.; DA PELO, S.; PODDA, F.; CIONI, R. 2008. Laser-Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS): setting operating conditions and instrumental performance. *Periodico di Mineralogia*, v. 77(3), p. 65-74.

EADINGTON, P. J & NASHAR, B. 1978. Evidence for the magmatic origin of quartz-topaz rocks from the New England Batholith, Australia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 67 (4), p. 433-438.

EGGINS, S.; KINSLEY, L. P. J.; SHELLY, J. G. M. 1998. Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS. *Applied Surface Science*, v. 129, p. 278-286.

FALKNER, K. K.; KLINKHAMMER, G. P.; UNGER, C. A.; CHRISTIE, D. M. 1995. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Geochemistry. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 23, p. 409-449.

FANDERLIK, I. (ed). 1991. Silica Glass and Its Application. *Elsevier Science Publishing Company*, 304p.

FAURE, F. & SCHIANO, P. 2005. Experimental investigation of equilibration conditions during forsterite growth and melt inclusion formation. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 236(3-4), p. 882-898.

FEDELE, L.; BODNAR, R. J.; DEVIVO, B.; TRACY, R. J. 2003. Melt inclusion geochemistry and computer modeling of trachyte petrogenesis at Ponza, Italy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, p. 21-33.

FLEM, B.; LARSEN, R. B.; GRIMSTVEDT, A.; MANSFELD, J. 2002. In situ analysis of trace elements in quartz by using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chemical Geology*, v. 18, p.237-247.

FREITAS, M. E. de. 2000. A evolução dos greisens e mineralização estanífera no Morro da Laranjinha, Maciço Granítico Mangabeira, GO. *Tese de Doutorado*, 161 p.

FREZZOTTI, M. L. 1992. Magmatic immiscibility and fluid phase evolution in the Mount Genis granite (southeastern Sardinia, Italy). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, p. 21-33.

FREZZOTTI, M. L. 2001. Silicate-melt inclusions in magmatic rocks: applications to petrology. *Lithos*, v. 55, p. 273-299.

FRIEDRICH-ALEXANDER UNIVERSITÄT. Imagem. Disponível em: <http://www.gzn.uni-erlangen.de/krustendynamik/ausstattung/laser-icp-ms/anwendung_en/>. Acesso em 22 de abril de 2010.

FRYER, B. J.; JACKSON, S. E.; LONGERICH, H. P. 1995. The design, operation, and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma-mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the Earth Sciences. *Canadian Mineral*, v. 13, p.31-44.

FU, M.; KWAK, T. A. P.; MERNAGH, T. P. 1993. Fluid inclusion studies of zoning in the Dachang tin polymetallic ore field, People's Republic of China. *Economic Geology*, v. 88, p. 283-300.

GAANS, P.F.M. van; VRIEND, S.P.; POORTER, R. P. E. 1995. Hydrothermal processes and shifting element association patterns in the W-Sn enriched granite of Regoufe, Portugal. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 55, p. 203-222.

GAETANI, G. A. & WATSON, E. B. 2000. Open system behavior of olivine-hosted melt inclusions. *Earth and Planetary Science Letter*, v. 183(1-2), p. 27-41.

GAGNON, J. E.; SAMSON, I. M.; FRYER, B. J. 2003. LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions. In: SAMSON, I.; ANDERSON, A.; MARSHALL, D. (eds.). *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation. Mineral Association of Canada, Short Course Series*, v. 32, p. 291-318.

GAGNON, J. E.; SAMSON, I. M.; FRYER, B. J.; WILLIAM-JONES, A. E. 2004. The composition and origin of hydrothermal fluids in a NYF-type granitic pegmatite, South Platte District, Colorado: evidence from LA-ICP-MS analysis of fluorite and quartz-hosted fluid inclusions. *The Canadian Mineralogist*, v. 42, p. 1331-1355.

GOLDSTEIN, R. H. & REYNOLDS, T. J. 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. *Society for Sedimentary Geology. Short Course*, v. 31, Tulsa, Oklahoma, 199 p.

GRAUPNER, T.; BRÄTZ, H.; KLEMD, R. 2005. LA-ICP-MS micro-analysis of fluid inclusions in quartz using a commercial Merchantek 266 nm Nd:YAG laser: a pilot study. *European Journal of Mineralogy*, v. 17, p. 93-102.

GÜNTHER, D.; AUDÉTAT, A.; FRISCHKNECHT, R.; HEINRICH, C. A. 1998. Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 13(4), p. 263-270.

GÜNTHER, D.; COUSIN, H.; MAGYAR, B.; LEOPOLD, I. 1997a. Calibration studies on dried aerosols for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 12, p. 165-170.

GÜNTHER, D.; FRISCHKNECHT, R.; HEINRICH, C. A. 1997b. Capabilities of an argon fluoride 193 nm excimer laser for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry microanalysis of geological materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 12, p. 939-944.

GÜNTHER, D.; HATTENDORF, B.; AUDÉTAT, A. 2001. Multi-element analysis of melt and fluid inclusions with improved detection capabilities for Ca and Fe using laser ablation with a dynamic reaction cell ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 16(9), p. 1085-1090.

GÜNTHER, D. & HEINRICH, C. A. 1999. Comparison of the ablation behaviour of 266 nm Nd:YAG and 193 nm ArF excimer lasers for LA-ICP-MS analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 14, p. 1369-1374.

HAAPALA, I. & LUKKARI, S. 2005. Petrological and geochemical evolution of the Kymi stock, a topaz granite cupola within the Wiborg rapakivi batholith, Finland. *Lithos*, v.80, p. 347–362.

HALTER, W. E.; HEINRICH C.; PETTKE, T. 2002a. Major to trace element analysis of melt inclusions by laser-ablation ICP-MS: methods of quantification. *Chemical Geology*, v. 183(1-4), p. 63-86.

HALTER, W.; PETTKE, T.; HEINRICH, C. A. 2002b. The origin of Cu/Au ratios in porphyry-type ore deposits. *Science*, v. 296(5574), p. 1844-1846.

HALTER, W.; PETTKE, T.; HEINRICH, C. A. 2004a. Laser ablation ICP-MS analysis of silicate and sulfide melt inclusions in an andesitic complex I: analytical approach and data evaluation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 147(4), p. 385-396.

HALTER, W.; HEINRICH, C. A.; PETTKE, T. 2004b. Laser ablation ICP-MS analysis of silicate and sulfide melt inclusions in an andesitic complex II: evidence for magma mixing and magma chamber evolution. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 147(4), p. 397-412.

HALTER, W. E.; HEINRICH, C. A.; PETTKE, T. 2005. Magma evolution and the formation of porphyry Cu–Au ore fluids: evidence from silicate and sulfide melt inclusions. *Mineralium Deposita*, v. 39, p. 845-863.

HANLEY, J. J.; MUNGAL, J. E.; PETTKE, T.; SPOONER, E. T. C.; BRAY, C. J. 2005. Ore metal redistribution by hydrocarbon-brine and hydrocarbon-halide melt phases, North Range footwall of the Sudbury Igneous Complex, Ontario, Canada. *Mineralium Deposita*, v. 40(3), p. 237-256.

HATTENDORF, B. & GÜNTHER, D. 2000. Characteristics and capabilities of an ICP-MS with dynamic reaction cell for dry aerosols and laser ablation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 15(9), p. 1125-1131.

HEINRICH, C. A. 1990. The Chemistry of Hydrothermal Tin(-Tungsten) Ore Deposition. *Economic Geology*, v. 85, p. 457-481.

HEINRICH, C. A. 2007. Fluid-fluid interactions in magmatic-hydrothermal ore formation. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, v. 65, p. 363-387.

HEINRICH, C. A.; RYAN, C. G.; MERNAGH, T. P.; EADINGTON, P. J. 1992. Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: A fluid inclusion study using PIXE microanalysis. *Economic Geology*, v. 87, p. 1566–1583.

HEINRICH, C.A.; GÜNTHER, D.; AUDÉTAT, A.; ULRICH, T.; FRISCHKNECHT, R. 1999. Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions. *Geology*, v. 27, p. 755–758.

HEINRICH, C. A.; PETTKE, T.; HALTER, W. E.; AIGNER-TORRES, M.; AUDÉTAT, A.; GÜNTHER, D.; HATTENDORF, B.; BLEINER, D.; GUILLONG, M.;

HORN, I. 2003. Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled-plasma mass-spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 67(18), p. 3473-3496.

HILL, S. J.; FORD, M. J.; EBDON, L. 1992. Investigations into the application of methane addition to the nebulizer gas in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the removal of polyatomic Interferences. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 7, p. 1157-1165.

HINTON, R.W.; HARTE, B.; WITT-EICKSCHEN, G. 1995. Ion probe measurements of National Institute of Standards and Technology Standard Reference Material SRM 610 glass, trace elements. *Analyst*, v. 120, p. 1315-1319.

HINTON, R. 1999. NIST 610, 611 and SEM 612, 613 multi-element glasses: constraints from element abundance ratios measured by microprobe techniques. *Geostandards Newsletter*, v. 23(2), p. 197-207.

JACKSON, S. E.; LONGERICH, H. P.; DUNNING, G. R.; FRYER, B. J. 1992. The application of laser-ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ trace-element determinations in minerals. *Canadian Mineral*, v. 30, p. 1049-1064.

JACOB, D. E. 2006. High Sensitivity Analysis of Trace Element-Poor Geological Reference Glasses by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 30(3), p. 221-235

JEFFRIES, T. E.; PEARCE, N. J. G.; PERKINS, W. T.; RAITH, A. 1996. Chemical Fractionation during infrared and ultraviolet laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry – Implications for mineral microanalysis. *Analytical Communications*, v. 33(1), p. 35-39.

JENNER, G. A.; FOLEY, S. F.; JACKSON, S. E.; GREEN, T. H.; FRYER, B. J.; LONGERICH, H. P. 1993. Determination of partition coefficients for trace elements in high pressure-temperature experimental run products by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, p. 5099-5103.

JUNG, L. (ed). 1992. High-purity natural quartz. Part 1: High-purity natural quartz for industrial use. *Library of Congress-in-Publication Data*, New Jersey, 538 p.

KEHAYOV, R.; BOGDANOV, K.; FANGER, L.; QUADT, A. von; PETTKE, T.; HEINRICH, C.A. 2003. The fluid chemical evolution of the Elatiste porphyry Cu-Au-PGE deposit, Bulgaria. In: ELIOPOULOS, D. G. (ed). Mineral exploration and sustainable development: *Rotterdam, Millpress*, p. 1173–1176.

KENT, A. J. R.; JACOBSEN, B.; PEATE, D. W.; WAIGHT, T. E.; BAKER, J. A. 2004. Isotope dilution MC-ICPMS rare earth element analysis of geochemical reference material NIST SRM 610, NIST SRM 612, NIST SRM 614, BHVO-2G, BHVO-2, BCR-2G, JB-2, WS-E, W2, AGV-1 and AGV-2. *Geostandard and Geoanalytical Research*, v. 28(3), p. 417-419.

KOCH, J. & GÜNTHER, D. Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements and remaining problems. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 387, p. 149-153.

KOTZEVA, B. G.; GUILLONG, M.; STEFANOVA, E.; PIPEROV, N. B. 2011. LA-ICP-MS analysis of single fluid inclusions in a quartz crystal (Madan ore district, Bulgaria). *Journal of Geochemical Exploration*, v. 108, p. 163-105.

KUHN, H. R.; GUILLONG, M.; GÜNTHER, D. 2004. Size-related vaporization and ionisation of laser-induced glass particles in the inductively coupled plasma. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 378(4), p. 1069-1074.

LANDTWING, M. R., HEINRICH, C. A.; PETTKE, T.; HALTER, W. E.; REDMOND, P. B.; EINAUDI, M. T.; KUNZE, K. 2005. Copper deposition during quartz dissolution by cooling magmatic-hydrothermal fluids: The Bingham porphyry. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 235, p. 229–243.

LEACH, A. M. & HIEFTJE, G. M. 2000. Methods for shot-to-shot normalization in laser ablation with an inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 15(9), p. 1121-1124.

LEE, C. T. A. 2006. Laser Ablation ICP-MS: data reduction. Disponível em: <<http://www.ruf.rice.edu/~ctlee/LASERABLATIONICP.pdf>>. Acesso em 04 de janeiro de 2011.

LENHARO, S. L. R.; MOURA, M. A.; BOTELHO, N. F. 2002. Petrogenetic and mineralization processes in Paleo- to Mesoproterozoic rapakivi granites: examples from Pitinga and Goiás, Brazil. *Precambrian Research*, v. 119, p. 277-299.

LIU, H. C.; MAO, X. L.; YOO, J. H.; RUSSO, R. E. 1999. Early phase laser induced plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation of silicon. *Spectrochimica Acta*, v. 52, p. 1607-1628.

LIVERTON, T. & BOTELHO, N. F. 2001. Fractionated alkaline rare-metal granites: two examples. *Journal of Asian Earth Sciences*, v. 19, p. 399-412.

LONGERICH, H. P.; JACKSON, S. E.; GÜNTHER, D. 1996. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Transient Signal Data Acquisition and Analyte Concentration Calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 11, p. 899-904.

LOWENSTERN, J. B. 2003. Melt inclusions come of age: volatiles, volcanoes, and Sorby's legacy. In: DE VIVO, B. & BODNAR, R. J. (eds) Melt inclusions in volcanic systems – methods, applications and problems. *Developments in Volcanology 5*, Elsevier Press, Amsterdam, p. 1-22.

MANGAS, J. & ARRIBAS, A. 1988. Hydrothermal fluid evolution of the Sn-W mineralization in the Parrilla ore deposit (Caceres, Spain). *Journal of the Geological Society*, v. 145, p. 147-155.

MANNING, D.A.C. & PICHAVANT, M. 1988. Volatiles and their bearing on the behaviour of metals in granitic systems. In: TAYLOR, R.P. & STRONG, D.F. (Eds.), *Recent Advances in the Geology of Granite-Related Mineral Deposits*, vol. 39, *Canadian Institute of Mining and Metallurgy*, p. 184-187.

MANLEY, C. R. 1996. Morphology and maturation of melt inclusions in quartz phenocrysts from the Badlands rhyolite lava flow, southwestern Idaho. *American Mineralogist*, v. 81, p. 158-168.

MARINI, O. & BOTELHO, N. F. 1986. A província de granitos estaníferos de Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 16, p. 119-131.

MARINI, O. J.; BOTELHO, N. F.; ROSSI, P. 1992. Elementos terras raras em granitóides da Província Estanífera de Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 22, p. 61-72.

MESSERLY, J. D. 2008. Current developments in laser ablation - inductively coupled plasma – mass spectrometry for use in geology, forensics, and nuclear nonproliferation research. Iowa State University, United States of America. *Doctor of Philosophy*. 124p.

MICHAUD, V.; CLOCCHIATTIA, R.; SBRANA, S. 2000. The Minoan and post-Minoan eruptions, Santorini (Greece), in the light of melt inclusions: chlorine and sulphur behavior. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 99, p. 195–214.

MINGHAI, C.; JINGWEN, M.; TING, L.; PIRAJNO, F.; HUILAN, H. 2007. The origin of the Tongkeng-Changpo tin deposit, Dachang metal district, Guangxi, China: clues from fluid inclusions and He isotope systematics. *Miner Deposita*, v. 42, p. 613–626

MOORE L.J.; MOODY, J.; BARNES, I.; GRAMLICH, J.; MURPHY, T.; PAULSEN, P.; SHIELDS, W. 1973. Trace determination of rubidium and strontium in silicate glass standard reference materials. *Analytical Chemistry*, v. 45, p. 2384-2387.

MOURA, M. A. 1993. A zona greisenizada principal do Maciço Estanífero Mangabeira (GO): geologia, petrologia e ocorrência de índio (In). *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, 214 p.

MOURA, M. A. & BOTELHO, N. F. 1994a. Distribuição do índio (In) na zona greisenizada principal do Maciço Estanífero Mangabeira. In: *Simpósio de Geologia do Centro-Oeste*, Resumo Expandido, Brasília, SBG, v. 4, p. 37-39.

MOURA M.A. & BOTELHO N.F. 1994b. Estudo de micas litíferas e sua importância para a caracterização das rochas da Zona Greisenizada Principal do Maciço Estanífero Mangabeira, GO. *Boletim de Geociências do Centro-Oeste*, v. 17(1/2), p. 39-48.

MOURA, M.A. & BOTELHO, N.F. 2000. The topaz–albite granite and related rocks from the Sn–In mineralized zone of the Mangabeira granitic massif (GO, Brazil). *Revista Brasileira de Geociências*, v. 30, p. 270-273.

MOURA, M.A.; OLIVO, G.R.; KYSER, K.; BOTELHO, N.F; PONTES, R. 2004. The Proterozoic Mangabeira Sn–In mineralization, Central Brazil: geological and geochemical characterization . In: *Joint Annual Meeting of the Geological Association of Canada and Mineralogical Association of Canada*, v. 29, p. 218-218.

MOURA, M. A.; BOTELHO, N. F.; MENDONÇA, F. C de. 2007. The indium-rich sulfides and rare arsenates of the Sn–In-mineralized Mangabeira A-type granite, Central Brazil. *The Canadian Mineralogist*, v. 45, p. 485-496.

MÜLLER, B.; FRISCHKNECHT, R.; SEWARD, T. M.; HEINRICH, C. A.; GALLEGOS, W. C. 2001. A fluid inclusion reconnaissance study of the Huanuni tin deposit (Bolivia), using LA-ICP-MS micro-analysis. *Mineralium Deposita*, v. 36, p. 680-688.

MURAO, S.; DEB, M.; FURUNO, M. 2008. Mineralogical evolution of indium in high grade tin-polymetallic hydrothermal veins — A comparative study from Tosham, Haryana state, India and Goka, Naegi district, Japan. *Ore Geology Reviews*, v. 33, p. 490–504.

MUTCHLER, S.R.; FEDELE, L.; BODNAR, R.J. 2008. Analysis Management System (AMS) for reduction of laser ablation ICP-MS data. In: *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*, P. Sylvester (ed.). *Mineralogical Association of Canada*, Short Course v. 40, p. 318-327.

NEW MEXICO BUREAU OF GEOLOGY AND MINERALS RESEARCH. Texto. Disponível em: http://geoinfo.nmt.edu/labs/microprobe/geoc575/geoc575_quantitative_analysis.ppt. Acesso em 26 de abril de 2010.

NORMAN, M. D.; PEARSON, N. J.; SHARMA, A.; GRIFFIN, W. L. 1996. Quantitative analysis of trace elements in geological materials by laser ablation ICPMS: instrumental operating conditions and calibration values of NIST glasses. *Geostandard Newsletter*, v. 20, p. 247-261.

PADILHA, J. L. & LAGUNA, A. M. G. 1981. Geologia dos granitos da Pedra Branca, Mocambo, Mangabeira e Serra do Mendes – Goiás. In: *Simpósio de Geologia do Centro-Oeste*, Goiânia. Atlas..., Goiânia: SBG, p. 622-643.

PAL, D. C.; PANIGRAHI, M. K.; MISHRA, B. 2006. Contrasting fluid inclusion characteristics of staniferous and non-staniferous pegmatites of Southeast Bastar, Central India. *Journal of Asian Earth Sciences*, v. 28, p. 306–319.

PEARCE, N. J. G.; PERKINS, W. T.; WESTGATE, J. A.; GORTON, M. P.; JACKSON, S. E.; NEAL, C. R.; CHENERY, S. P. 1997. A Compilation of New and Published Major and Trace Element Data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 Glass Reference Materials. *Geostandards Newsletter*, v. 21(1), p. 115-144.

PETTKE, T.; HALTER, W.E.; WEBSTER, J. D.; AIGNER-TORRES, M.; HEINRICH, C. A. 2004. Accurate quantification of melt inclusion chemistry by LA-ICP-MS: a comparison with EMP and SIMS and advantages and possible limitations of these methods. *Lithos*, v. 78(4), p.333-361.

PETTKE, T.; AUDÉTAT, A.; SCHALTEGGER, U.; HEINRICH, C. A. 2005. Magmatic-to-hydrothermal crystallization in the W-Sn mineralized Mole Granite (NSW, Australia). Part II: Evolving zircon and thorite trace element chemistry. *Chemical Geology*, v. 220, p.237–247.

PETTKE, T. 2006. In situ Laser-Ablation-ICP-MS chemical analysis of melt inclusions and prospects for constraining subduction zone magmatism. In: WEBSTER, J. D. (ed) Melt inclusions in Plutonic Rocks. *Mineral Association of Canada. Short Course Series*, v. 36, p. 51-81.

PIMENTEL, M.M.; HEAMAN, L.; FUCK, R.A.; MARINI, O.J. 1991. U/Pb zircon geochronology of Precambrian tin-bearing continental type acid magmatism in central Brazil. *Precambrian Research*, v. 52, p. 321-335.

PIMENTEL, M.M.; FUCK, R.A.; BOTELHO, N.F. 1999. Granites and the geodynamic evolution of the Neoproterozoic Brasilia belt, central Brazil. *Lithos*, v. 46, p. 463-483.

PIMENTEL, M. M. & BOTELHO, N. F. 2001. Sr and Nd isotopic characteristics of 1.77-1.58 Ga rift-related granites and volcanics of the Goiás tin province, Central Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciência*, v. 73, p. 263-276.

PONTES, R.M. 2000. Gênese da rocha portadora de Índio (In) do maciço estanífero Mangabeira (GO) com base no estudo de inclusões fluidas. *Relatório de bolsa de Iniciação Científica. Universidade de Brasília*. 73 p.

PONTES, R.M.; MOURA, M.A.; BOTELHO, N.F.; BENY, C. 2001. Gênese do topazito do maciço granítico Mangabeira (GO), mineralizado em estanho (Sn) e índio (In), com base em inclusões fluidas. *Congresso Brasileiro de Geoquímica*, v. 8, p. 38.

POTTS, P.J.; THOMPSON, M.; WILSON, S.; WEBB, P. 2008. G-Probe-2 – An international proficiency test for microprobe laboratories. Submetido à *Geostandards and Geoanalytical Research*.

PUCHETA, F. N.; ZUCOLOTTO, M. E.; MARCIANO, V. R. P. da O.; FERREIRA, C. M.; CASSINO, F. S. L.; GANDINI, A. L. 2011. Estudo petrográfico e metalográfico dos meteoritos Bocaiúva e João Pinheiro aliado à técnica de MEV/EDS. *Revista Escola de Minas*, v. 64(2), p. 155-161.

QIN, Z.; LU, F.; ANDERSON Jr, A. T. 1992. Diffusive reequilibration of melt and fluid inclusions. *American Mineralogist*, v. 77, p. 565-576.

RAPIEN M. H.; BODNAR, R. J.; SIMMONS, S.; SZABÓ, C. S; WOOD, C. P.; SUTTON, S. R. 2003. Melt inclusion study of the embryonic porphyry copper system at White Island, New Zealand. *Society of Economic Geologists Special Publication*, v. 10, p. 41-59.

REED, M. J.; CANDELA, P.A.; PICCOLI, P.M. 2000. The distribution of rare earth elements between monzogranitic melt and the aqueous volatile phase in experimental

investigations at 800 degrees C and 200 MPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 140(2), p. 251-262.

RICKERS, K.; THOMAS, R.; HEINRICH, W. 2006. The behavior of trace elements during the chemical evolution of the H₂O-, B-, and F-rich granite–pegmatite–hydrothermal system at Ehrenfriedersdorf, Germany: a SXRF study of melt and fluid inclusions. *Miner Deposita*, v. 41, p. 229–245.

ROCHOLL, A. 1998. Major and trace element composition and homogeneity of microbeam reference materials Basalt glass USGS BCR-2G. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, v. 22, p. 33-45.

ROCHOLL, A.; DULSKI, P.; RACKEZ, I. 2000. New ID-TIMS, ICPMS and SMS data on the trace element composition and homogeneity of NIST certified reference material SRM 610-611. *Geostandard Newsletter. The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, v. 24, p. 261-274.

ROEDDER, E. 1979. Origin and significance of magmatic inclusions. *Bull. Minéral*, v. 102(5-6), p. 487-510.

ROEDDER, E. 1981. Origin of fluid inclusions and changes that occur after trapping. In: Short course in fluid inclusions: Applications to petrology. Hollister, L. S.; & Crawford, N. L., Eds., *Mineralogical Association of Canada*, Calgary, p. 103-137.

ROEDDER, E. 1984. Fluid inclusions. *Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy*, v. 12. 645 p.

ROEDDER, E. Fluid inclusions evidence for immiscibility in magmatic differentiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.56, p. 5-20, 1992.

ROSSI, P.; ANDRADE, G.F.; COCHERIE, A. 1992. The 1.58 Ga A-type granite of Serra da Mesa (GO): an example of ‘NYF’ fertile granite pegmatite. *Res. Expand. 37th Cong. Bras. Geol.*, SBG, São Paulo, p. 389-390.

RUSSO, R. E.; MAO, X.; JHANIS, H. L.; MAO, G. S. MAO. 2001. Laser ablation in analytical chemistry – A review. *Lawrence Berkeley National Laboratory* (University of California). 49p.

SABINE-BECKER, J.; ZORIY, M.; SUSANNE BECKER, J.; PICKHARDT, C.; DAMOC, E.; JUHACZ, G.; PALKOVITS, M.; PRZYBYLSKI, M. 2005. Determination of Phosphorus-, Copper-, and Zinc-Containing Human Brain Proteins by LA-ICPMS and MALDI-FTICR-MS. *Analytical Chemistry*, v. 77(18), p.5851-5860

SCOWEN, P.A.H.; ROEDDER, P.L.; HELZ, R.T. (1991) Reequilibration of chromite within Kilauea Iki lava lake, Hawaii. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 107, p. 8-20.

SEWARD, T. M.; HENDERSON, C. M. B.; CHARNOCK, J. M. 2000. Indium (III) chloride complexing and solvation in hydrothermal solutions to 350°C: an EXAFS study. *Chemical Geology*, v. 167, p. 117-127.

SHEPERD, T. J. & CHENERY, S. R. 1995. Laser ablation ICP-MS elemental analysis of individual fluid inclusions: an evaluation study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59(19), p. 3997-4007.

SHEPERD, T. J.; RANKIN, A. H.; ALDERTON, D. H. M. 1985. A practical guide to fluid inclusion studies. *Blackie*, 239p.

SHORTLAND, A.; ROGERS, N.; EREMIN, K. 2007. Trace element discriminants between Egyptian and Mesopotamian Late Bronze Age glasses. *Journal of Archaeological Science*, v. 34, p.781-789

SISSON, V. B.; LOVELACE, R. W.; MAZE W. B.; BERGMAN, S. C. 1993. Direct observation of primary fluid-inclusion formation. *Geology*, v. 21, p. 751-754.

SKIRIUS, C. M.; PETERSON, J. W.; ANDERSON Jr, A. T. 1990. Homogenizing rhyolitic glass inclusions from Bishop Tuff. *American Mineralogist*, v. 75(11-12), p. 1381-1398.

SOBOLEV, A. V.; DMITIRIEV, L. V.; BARSUKOV, V. L.; NEVSOROV, V. N.; SLUTSKY, A. B. 1980. The formation conditions of the high magnesium olivines from the monomineralic fraction of Luna 24 regolith. In: P.R. Criswell & Merrill, R. B. (eds). *Igneous processes and remote sensing: Proceedings of the Lunar and Planetary Science Conference. Pergamon*, New York, v. 11(1), p. 105-116.

SOBOLEV, V. S. & KOSTYUK, V. P. 1975. Magmatic crystallization based on a study of melt inclusions. *Fluid Inclusions Research*, v. 9, p. 182-253 (translated from original publication in Russian).

SOMARIN A. K. & ASHLEY P. 2004. Hydrothermal alteration and mineralisation of the Glen Eden Mo-W-Sn deposit: A leucogranite-related hydrothermal system, southern New England Orogen, NSW, Australia. *Mineralium Deposita*, v. 39, p. 282-300.

SORBY, H. C. 1858. On the microscopical structure of crystals, indicating origin of minerals and rocks. *The Quarterly Journal of the Geological Society of London*, v. 14, p. 453-500.

STERNER, S. M.; HALL, D. L.; BODNAR, R. J. 1988. Synthetic fluid inclusions. V. Solubility relations in the system NaCl-KCl-H₂O under vapor-saturated conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 52, p. 989-1006.

STERNER, S. M.; HALL, D. L.; KEPPLER, H. 1995. Compositional re-equilibration of fluid inclusions in quartz. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 119, p. 1-15.

STUDENT, J. J. & BODNAR, R. J. 1999. Synthetic fluid inclusions XIV: microthermometric and compositional analysis of coexisting silicate melt and aqueous fluid inclusions trapped in the haplogranite-H₂O-NaCl-KCl system at 800°C and 2000 bars. *Journal Petrology*, v. 40, p.1509-1525.

STUDENT, J. J. & BODNAR, R. J. 2004. Silicate melt inclusions in porphyry copper deposits: Identification and homogenization behavior. *Canadian Mineralogy*, v. 42, p. 1583-1599.

TAYLOR, R. P.; JACKSON, S.E.; LONGERICH, H. P.; WEBSTER, J. D. 1997. In situ trace-element analysis of individual silicate melt inclusions by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61(13), p 2559-2567.

TEIXEIRA, L. M. & BOTELHO, N. F. 1999. Comportamento dos elementos terras raras pesadas em zircão, xenotima e torita de granitos e greisens da Subprovincia Estanífera Paranã, Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 29(3), p. 549-556.

TEIXEIRA, L. M. & BOTELHO, N. F. 2002. Comportamento cristalquímico de monazita primária e hidrotermal durante a evolução de granitos e greisens: exemplos das subprovincias Tocantins e Paraná, Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 32(3), p. 335-342.

THOMAS, R. & KLEMM, W. 1997. Microthermometric study of silicate melt inclusions in Variscan granites from SE Germany: volatile content and entrapment conditions. *Journal of Petrology*, v. 38, p. 1753-1765.

THOMAS, J. B. & BODNAR, R. J. 2002. A technique for mounting and polishing melt inclusions in small (<1 mm) crystals. *American Mineralogist*, v. 87, p. 1505-1508.

THOMAS, R.; RHEDE, D.; TRUMBULL, R. B. 1996. Microthermometry of volatile-rich silicate melt inclusions in granitic rocks. *Zeitschrift für Geologische Wissenschaften*, v. 24, p. 505-526.

THOMAS, R.; WEBSTER, J. D.; HEINRICH, W. 2000. Melt inclusions in pegmatite quartz: complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids at low pressure. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 139, p. 394-401.

THOMAS, R.; FÖRSTER, H. J.; RICKERS, K.; WEBSTER, J. D. 2005. Formation of extremely F-rich hydrous melt fractions and hydrothermal fluids during differentiation of highly evolved tin-granite magmas: a melt/fluid-inclusion study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 148, p. 582-601.

TIEPOLO, M.; ZANETTI, A.; VANNUCCI, R. 2004. Determination of Lithium, Beryllium and Boron at Trace Levels by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Sector Field Mass Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 29(2), p. 211-224.

TREJOS, T.; MONTERO, S.; ALMIRALL, J. R. 2003. Analysis and comparison of glass fragments by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 376, p. 1255-1264.

ULRICH, T.; GÜNTHER, D.; HEINRICH, C.A. 2001. Evolution of a porphyry Cu-Au deposit, based on LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions, Bajo de la Alumbrera, Argentina: *Economic Geology*, v. 97, p. 1888-1920.

UNIVERSITY OF FLORIDA, USA. Imagem. First potential ionization. Disponível em: <http://www.chem.ufl.edu/~itl/2045_s99/lectures/lec_12.html>. Acesso em 14 de maio de 2012.

VALLANCE J.; CATHELINEAU M.; MARIGNAC C.; BOIRON M. C.; FOURCADE S.; MARTINEAU F.; FABRE, C. 2001. Microfracturing and fluid mixing in granites: W-(Sn) ore deposition at Vaulry (NW French Massif Central). *Tectonophysics*, v. 336, p. 43-61.

WÄLLE, M. 2009. Fundamental and applied studies on femtosecond laser ablation ICP-MS for quantitative analysis of solids. Eldgenössische Technische Hochschule Zürich. *Tese de Doutorado*, 110p.

WALLIANOS, A.; DIETRICH, A.; LEHMANN, B.; MOSBAH, M.; TRAXEL, K. 1999. Trace element analyses of melt inclusions as probes for the evolution of Bolivian tin porphyry deposits. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 158, p. 621-627.

WATSON, E. B.; SNEERINGER, M. A.; ROSS, A. 1982. Diffusion of dissolved carbonate in magmas: Experimental results and applications. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 61, p. 346-358.

WEBSTER, J.D. & THOMAS, R. 2006. Silicate melt inclusions in felsic plutons: a synthesis and review. In: WEBSTER, J. D. (ed.). Melt inclusions in Plutonic Rocks. *Mineral Association of Canada, Short Course Series*, v. 36, p.165-188.

WILLIAMS-JONES, A. E. & HEINRICH, C. A. 2005. Vapor Transport of Metals and the Formation of Magmatic-Hydrothermal Ore Deposits. *Economic Geology*, v. 100, p. 1287-1312.

WILLIAMSON B. J.; STANLEY C. J., WILKINSON J. J. 1997. Implications from inclusions in topaz for greisenisation and mineralisation in the Hensbarrow topaz granite, Cornwall, England. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 127, p. 119-128.

YI, W.; HALLIDAY, A. N.; LEE, D. C.; CHRISTENSEN, J. N. 1995. Indium and tin in basalts, sulfides, and the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59(24), p. 5081-5090.

ZAPUNNY, S. A.; SOBOLEV, V. S.; BOGDANOV, A. A.; SLUTSKIY, L.V.; DMITRIYEV, L. V.; KUNIN, L. L. 1988. An apparatus for high temperature optical research with controlled fugacity. *Geokhimiya*, v. 7, p. 1044–1052.

ZHANG, Q.; ZHU, X.; HE, Y.; ZHU, Z. 2007. In, Sn, Pb and Zn contents and their relationships in ore-forming fluids from some In-rich and In-poor deposits in China. *Acta Geologica Sinica*, v. 81, p. 450-462.

ANEXOS

1. Equivalências de nomenclatura das amostras do maciço Mangabeira utilizadas por diversos autores.

Litologia	Este trabalho	Moura (1993)	Freitas (2000)	Botelho (1992) e Lenharo <i>et al.</i>, (2002)
Leucogranito g1c (Granito Mangabeira)	CF1	-	-	29A
Topázio-albita granito	CF2	MG7A4; MG11B; MG11G; MG26A; MG28; MG32A ML43A; MM 44;	ML-49A; MM-19; MM-40; MM-44; MM-45	19; 149B; MM10
Biotita granito g2d	CF3	MM22; MG 34; MG 8A1; MG40	ML-18A; MM-18D ML-49B; MM-61A; MM-22	PB13; PB08A; PB70A; PB187B; PB94; PB02; MM22
Topazito	-	MG9B1; MG7A1; MG 50A	-	M11C; MM07B; MM08F

2. Análises de rochas do maciço Mangabeira baseadas em Moura (1993), Freitas (2000), Botelho (1992), Lenharo *et al.*, (2002). As tabelas foram modificadas, sendo acrescentados apenas os elementos analisados por LA-ICP-MS. Os elementos maiores estão em % e os menores em ppm. P.F. = perda ao fogo; n.a. = não analisado; n.d. = não detectado. Moura (1993), Freitas (2000), Botelho (1992), Lenharo *et al.*, (2002).

Rocha	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d
Autor	Moura	Moura	Moura	Moura	Freitas	Freitas	Freitas	Freitas	Freitas	Botelho
Amostra	MM22	MG34	MG8AI	MG40	ML 18A	ML 18 D	ML 49B	MM 61A	MM 22	PB13
SiO ₂	75,20	75,10	76,20	73,30	75,75	77,02	76,37	76,81	75,48	74,01
Al ₂ O ₃	12,75	13,76	11,81	14,04	14,39	13,69	14,21	13,25	13,29	13,55
Fe ₂ O ₃	0,16	0,84	0,41	0,76	0,44	0,58	0,77	0,92	0,86	1,36
FeO	0,49	0,23	0,14	0,34	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
MnO	0,02	0,10	<0.01	0,04	0,05	0,03	0,06	0,01	0,01	0,03
MgO	<0.1	0,10	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,04
CaO	0,63	0,26	0,14	0,10	0,40	0,10	0,43	0,45	0,66	1,11
Na ₂ O	4,01	4,05	3,68	2,59	5,25	4,79	4,14	4,70	3,94	3,51
K ₂ O	4,72	5,26	4,37	8,33	3,62	4,21	4,05	4,15	4,68	4,84
TiO ₂	0,14	0,02	0,05	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03
P ₂ O ₅	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
P.F.	1,06	0,75	3,78	0,60	0,06	0,27	0,84	0,41	0,44	1,09
F	n.a.	n.a.	0,30	0,30	0,60	0,28	1,10	0,44	n.a.	0,25
Total	99,20	100,48	110,61	110,16	99,99	100,70	100,89	100,74	99,43	99,73
Zn	111,00	83,00	173,00	99,00	57,00	53,00	174,00	90,00	102,00	74,10
As	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	14,00	7,00	5,00	23,00	n.a.	n.a.
Sr	22,00	41,00	32,00	6,00	10,00	8,00	11,00	23,00	21,20	15,10
Nb	56,00	55,00	66,00	40,00	63,00	55,00	50,00	46,00	53,70	91,30
In	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,40	1,20	1,60	0,50	n.a.	n.a.
Sn	29,00	6,00	190,00	31,00	87,00	428,00	397,00	33,00	23,70	11,00
Ba	21,00	46,00	83,00	96,00	6,00	4,00	5,00	19,00	39,90	40,50
La	33,53	14,60	32,18	n.a.	116,00	39,00	120,00	98,00	66,60	249,70
Ce	92,51	39,30	69,36	n.a.	213,00	74,00	165,00	148,00	130,50	156,30
Eu	0,22	0,08	0,13	n.a.	0,06	0,05	0,05	0,05	n.a.	0,71
Yb	19,86	14,01	12,98	n.a.	35,00	14,00	37,00	27,00	25,50	35,60
Ta	13,00	10,00	45,00	33,00	22,30	19,20	29,40	15,20	13,00	n.a.
W	30,00	31,00	29,00	20,00	805,00	736,00	362,00	718,00	23,70	31,20

2. (continuação)

Rocha	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	TAG	TAG	TAG	TAG
Autor	Botelho	Botelho	Botelho	Botelho	Botelho	Botelho	Moura	Moura	Moura	Moura
Amostra	PB08A	PB70A	PB187B	PB94	PB02	MM 22	MG 7A4	MG11B	MG11G	MG26A
SiO ₂	74,33	74,56	75,66	73,87	74,85	75,48	73,46	74,32	72,80	74,20
Al ₂ O ₃	12,79	13,49	13,33	12,78	13,86	13,29	14,56	15,33	14,65	14,07
Fe ₂ O ₃	1,13	1,01	1,79	1,34	1,57	0,86	<0,2	<0,2	0,13	0,18
FeO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,87	0,68	1,04	0,66
MnO	0,03	0,03	0,00	0,02	0,02	0,003	0,07	0,05	0,10	0,10
MgO	0,08	0,17	0,03	0,06	0,10	0,03	0,01	0,02	0,10	0,01
CaO	1,00	0,67	0,70	0,89	0,42	0,66	<0.1	<0.1	0,51	0,09
Na ₂ O	3,37	3,31	2,68	3,57	2,89	3,94	1,55	3,04	2,96	3,98
K ₂ O	4,48	5,01	5,00	4,62	4,75	4,68	4,76	4,54	5,31	3,16
TiO ₂	0,03	0,03	0,05	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02	0,01	0,06
P ₂ O ₅	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
P.F.	1,16	0,99	1,16	1,12	0,65	0,44	4,57	2,28	1,61	3,01
F	0,81	n.a.	n.a.	n.a.	0,52	n.a.	0,74	1,07	1,02	0,85
Total	98,86	99,29	100,44	98,34	99,45	99,43	99,90	100,30	99,24	99,53
Zn	79,40	54,40	92,60	78,10	50,00	102	196,00	151,00	384,00	196,00
As	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sr	11,30	9,80	15,20	13,50	15,00	21,2	<5	<5	10,00	6,00
Nb	78,40	64,40	69,90	82,30	30,00	53,7	74,00	47,00	46,00	45,00
In	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sn	31,50	15,60	9,80	18,50	44,00	23,7	180,00	230,00	170,00	240,00
Ba	37,90	57,40	20,20	37,90	30,00	39,9	22,00	<15,00	15,00	15,00
La	48,10	55,70	112,40	37,20	53,60	66,6	20,85	31,01	n.a.	n.a.
Ce	78,90	77,60	203,00	90,90	97,60	130,5	55,05	67,47	n.a.	n.a.
Eu	0,35	0,47	0,01	0,26	0,30	n.a.	0,08	0,12	n.a.	n.a.
Yb	14,90	22,50	24,60	20,50	33,00	25,5	3,80	9,98	n.a.	n.a.
Ta	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	12,2	13	34,00	34,00	17,00	46,00
W	12,90	18,40	15,80	17,20	0,00	23,7	14,00	22,00	37,00	37,00

2. (continuação)

Rocha	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG
Autor	Moura	Moura	Botelho; Lenharo	Botelho; Lenharo	Freitas	Botelho	Botelho	Botelho	Botelho; Freitas	Botelho
Amostra	MG28	MG32A	19	149B	ML-49A	MM-19	MM-40	MM-44	MM-45	MM10
SiO ₂	75,10	74,60	75,07	75,37	75,38	75,07	74,90	74,95	74,42	73,64
Al ₂ O ₃	15,13	14,25	14,51	14,21	13,60	14,51	14,67	13,88	15,59	15,05
Fe ₂ O ₃	0,20	1,07	1,02	0,77	1,01	1,02	0,59	0,52	0,68	0,49
FeO	0,62	0,81	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
MnO	0,07	0,08	0,05	0,06	0,05	0,05	0,04	0,02	0,04	0,04
MgO	0,10	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,007
CaO	0,10	0,09	0,46	0,43	0,26	0,46	0,44	0,41	0,69	0,25
Na ₂ O	4,09	4,10	3,87	4,14	3,42	3,87	4,35	4,62	3,99	5,15
K ₂ O	3,82	3,16	4,49	4,05	4,53	4,49	4,01	4,10	4,15	4,09
TiO ₂	0,10	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,06
P ₂ O ₅	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	0,01	0,03	0,03	0,02	0,04
P.F.	1,55	2,40	0,50	0,84	0,67	0,50	0,68	0,38	1,06	0,65
F	n.a.	n.a.	1,18	1,10	2,00	1,18	n.a.	n.a.	n.a.	0,55
Total	100,90	100,62	99,99	99,91	98,97	100,62	99,72	98,93	100,66	99,76
Zn	201,00	238,00	n.a.	n.a.	111,00	99,00	63,00	53,00	72,00	55,9
As	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	8,00	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sr	5,00	5,00	99,00	45,00	8,00	12,70	12,80	14,60	12,40	25,4
Nb	45,00	66,00	62,00	50,00	50,00	62,40	86,50	51,90	55,10	63,6
In	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1,40	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sn	280,00	200,00	24,90	199,00	199,00	24,90	60,50	25,30	53,50	188,9
Ba	15,00	15,00	17,00	5,00	3,00	16,70	2,70	5,50	10,90	20,8
La	n.a.	n.a.	42,30	120,00	88,00	42,30	43,80	53,00	76,50	23
Ce	n.a.	n.a.	79,50	165,00	148,00	79,50	72,70	82,30	136,00	27,5
Eu	n.a.	n.a.	0,02	0,03	0,05	0,02	n.a.	n.a.	n.a.	0,04
Yb	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	37,00	24,70	19,60	15,00	30,00	2,12
Ta	36,00	44,00	15,50	29,40	20,20	15,50	n.a.	n.a.	16,10	n.a.
W	27,00	27,00	n.a.	n.a.	346,00	36,20	31,60	8,20	26,00	4,3

2. (continuação)

Rocha	Topazito	Topazito	Topazito	Topazito	Topazito
Autor	Moura	Moura	Botelho	Botelho	Botelho
Amostra	MG7A1	MG50A	M11C	MM07B	MM08F
SiO ₂	60,70	79,96	41,34	56,33	65,52
Al ₂ O ₃	32,62	11,03	42,62	23,63	16,76
Fe ₂ O ₃	0,20	<0,2	1,56	3,82	4,43
FeO	1,90	2,30	n.a.	n.a.	n.a.
MnO	0,10	0,02	0,04	0,03	n. d.
MgO	0,10	0,01	0,005	n.a.	0,012
CaO	0,10	0,18	n. d.	0,02	0,45
Na ₂ O	0,69	0,37	0,26	0,54	0,01
K ₂ O	0,38	0,22	0	0,54	0,02
TiO ₂	0,10	0,00	0,003	0,01	0,013
P ₂ O ₅	0,01	0,01	0,03	0,03	0,04
P.F.	2,73	5,07	3,12	5,58	5,36
F	3,77	4,47	n.a.	n.a.	n.a.
Total	99,63	99,18	88,98	90,62	92,61
Zn	61,00	1675,00	94,3	7692	22,2
As	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sr	5,00	<5,00	9,1	5,5	8,7
Nb	14,00	41,00	71,8	38,4	48,7
In	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sn	410,00	>5000	18204	2441	11,1
Ba	15,00	<15,00	3	23,4	4,2
La	n.a.	33,22	43,3	40,1	21,4
Ce	-	85,83	41,1	93,5	69,3
Eu	n.a.	0,14	n.a.	n.a.	0,24
Yb	n.a.	9,97	n.a.	n.a.	9,97
Ta	14,00	25,00	66,9	n.a.	n.a.
W	63,00	26,00	1691	<3	55,5

3. Resultados analíticos de inclusões fluidas de rochas do maciço Mangabeira por LA-ICP-MS. Rocha: g2d = Li-siderofilita granito róseo; TAG = topázio-albita granito; topazito. Amostra: nome da amostra. Número: número da inclusão na ordem em que foi analisada; análises de mais de uma inclusão por gráfico teve sua ordem expressa em parênteses. Tipo: classificação da inclusão (1a – bifásica primária; 1b – bifásica secundária; 3a – trifásica primária). $T_{\text{fusão}}$: temperatura de fusão do gelo. T_h : temperatura de homogeneização. T_e : temperatura do eutético. Na(23): os números em parênteses mostram o isótopo analisado. Os resultados dos elementos estão em ppm. Valores “<x” : limite de detecção. Valores em negrito: interferência com elemento presente no hospedeiro. Valores em negrito e sublinhado: interferência com mineral.

Rocha	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d
Amostra	CF3	CF3	CF3	CF3	CF3	CF3	CF3	CF3	CF3	CF3	CF3	CF3	CF3	CF3
Número	2 (1)	2 (2)	3 (1)	3 (2)	3 (3)	3 (4)	3 (5)	3 (6)	4 (1)	4 (2)	4 (3)	5	6	7
Tipo	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a
$T_{\text{fusão}} (^\circ\text{C})$	-12,1	-12,1	-8,1	-8,1	-8,1	-8,1	-8,1	-8,1	-8,6	-8,6	-8,6	-10,1	-12,7	-9,2
$T_h (^\circ\text{C})$	455,4	455,4	410,2	410,2	410,2	410,2	410,2	410,2	420,0	420,0	420,0	445,2	468,2	450,4
$T_e (^\circ\text{C})$	-21,9	-21,9	-24,8	-24,8	-24,8	-24,8	-24,8	-24,8	-22,7	-22,7	-22,7	-22	-23	-20,3
Salinidade (NaCl _{eq})	15,96	15,96	11,81	11,81	11,81	11,81	11,81	11,81	12,39	12,39	12,39	14,04	16,70	13,10
Número no gráfico	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Mineral hospedeiro	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo
Na (23)	36.609	51.267	37.349	36.649	36.761	35.608	36.4979	38.083	41.457	39.012	39.204	43.131	47.566	49.167
K (39)	<8.713	6.680	<2.404	4.999	6.308	6.692	6.288	4.752	2.089	5.154	4.337	9.229	10.089	<4.101
Ca (40)	7.142	1.026	2.343	652	452	7455	455	<1.157	1.203	726	608	<770	1.486	<1.488
Fe (56)	1.665	72,4	1.211	852	21,1	<59,6	<13,9	215	614	405	1.092	2.901	243	<158
Zn (66)	3.805	264	<4.652	<323	<81,9	<261	107	<544	<300	330	252	<376	<487	<793
As (75)	1.913	1.549	1.314	1.122	1.059	1.007	1.305	1.717	1.507	1.246	1.366	1.438	1.590	1.593
Sr (88)	205	214	205	1528	108	114	125	163	228	144	117	190	218	154
Nb (93)	16,2	<1,89	14,4	<4,25	<1,08	<3,44	<0,805	<7,16	<4,68	<5,12	<3,30	<5,51	<6,30	<13,7
In (115)	<17,8	<2,21	<7,25	<5,04	<1,28	<4,08	<0,955	<8,50	<3,55	<3,8	<2,50	<4,67	<6,85	<10,2
Sn (120)	<154	<19,2	<43,7	<30,4	<7,70	<24,6	<5,76	<51,2	<31,6	<34,6	<22,3	<38,1	<40,8	<69,8
Ba (138)	83,4	31,3	37,5	24,4	13,7	14,0	15,5	18,3	22,1	24,9	23,5	22,7	30,8	38,4
La (139)	26,2	<1,54	67,1	<1,92	<0,487	<1,56	<0,364	<3,24	3,31	<3,18	2,11	<2,93	<1,65	<6,70
Ce (140)	18,4	<1,37	2,96	<1,39	<0,353	<1,12	<0,264	<2,35	7,97	<2,01	<1,29	<2,50	<2,91	<4,51
Eu (153)	<17,2	<2,14	<3,84	2,67	<0,676	<2,16	0,540	<4,50	<2,48	<2,71	<1,75	<2,23	<3,41	<8,02
Yb (172)	65,2	<4,74	<16,0	<11,1	<2,82	<9,02	<2,11	<18,8	17,4	<7,61	<4,90	<7,66	11,0	<22,5
Ta (181)	27,0	<1,42	<2,95	<2,05	<0,519	1,73	<0,388	<3,45	<1,11	2,06	1,10	3,85	<3,06	<3,35
(182)	<43,0	<5,35	<16,4	<11,4	<2,89	<9,25	<2,16	<19,26	<12,3	<13,49	<8,65	<11,1	<20,6	<35,20

Rocha	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d
Amostra	MG8(A)1	MG8(A)1	MG8(A)1	MG8(A)1	MG8(A)1	MG8(A)1	MG8(A)1	MG8(A)1	MG8(A)1	MG8(A)1	MG8(A)1	MG8(A)1
Número	1	2	3	4(1)	4 (2)	5	6	7	8	9 (1)	9 (2)	9 (3)
Tipo	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1b
T _{fgelo} (°C)	-7	-6,7	-5,4	-5	-5	-6,9	-2,3	-6,4	-2	-3,2	-3,8	-3,8
T _h (°C)	262,0	265,6	175,4	187,0	187,0	260,0	174,4	185,6	147,2	149,0	149,0	149,0
T _e (°C)	-21,4	-21,6	-21,3	-21,8	-21,8	-21,7	-20,6	-20,8	-20	-21,2	-21,2	-21,2
Salinidade (NaCl _{eq.})	10,49	10,11	8,41	7,86	7,86	10,36	3,39	3,87	9,73	5,26	5,26	5,26
Número no gráfico	15	16	20	22	22	17	23	24	25	26	27	28
Mineral hospedeiro	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo
Na (23)	28.054	27.423	24.126	20.589	21.757	29.125	10.677	31.728	6.830	10.997	16.020	14.737
K (39)	4.861	4.354	2.163	4.590	4.036	2.783	<2.225	<7.600	<5.259	4.116	<8.315	<8.358
Ca (40)	<190	<608	<654	<809	<1.098	<569	<720	<2.977	<1.960	<1.534	<2.727	<2.741
Fe (56)	18,3	<66,1	<76,2	137	<124	<60,5	493	<325	<188	<175	<312	<314
Zn (66)	<86,8	<297	<352	<427	<579	<296	<377	<1.359	<1.082	<797	<1.417	<1.424
As (75)	7.120	6.831	5.968	3.945	3.660	8.415	2.711	6.660	6.755	3.332	2.716	4.076
Sr (88)	1,65	<3,91	3,74	<4,80	<6,51	<3,47	7,40	<14,5	<15,3	<9,93	<17,6	<17,7
Nb (93)	<1,49	<3,33	<4,63	<7,58	<10,3	<3,89	<4,20	<19,7	<8,07	<11,0	<19,5	<19,6
In (115)	<1,34	<4,61	<6,13	<5,92	<8,03	<3,49	<5,11	<18,1	<15,4	<11,1	<19,8	<19,9
Sn (120)	<6,93	<28,0	<32,4	<44,2	<60,0	<24,9	<33,80	<127	<89,3	<75,5	<134	<134
Ba (138)	3,14	3,25	<3,70	7,79	7,11	<2,39	4,35	<14,3	<5,57	<8,18	<14,5	<14,6
La (139)	<0,664	<2,26	<3,58	<2,53	<3,43	<1,58	1,37	<9,22	<7,23	<5,89	<10,5	<10,5
Ce (140)	0,820	<2,29	<3,25	<2,30	<3,12	<2,32	<2,18	<5,95	<5,12	<5,98	<10,6	<10,7
Eu (153)	<1,03	<2,99	<3,58	<3,03	<4,12	<2,44	<3,32	<9,61	<9,50	<7,50	<13,3	<13,4
Yb (172)	<2,17	<9,72	<10,8	<9,53	<12,9	<9,81	<11,0	<15,2	<29,8	<21,5	<38,2	<38,4
Ta (181)	<0,557	<4,01	<2,87	<4,12	<5,59	1,66	2,99	<7,62	<8,24	<4,08	<7,26	<7,30
W (182)	17,5	20,1	16,4	31,7	<20,7	19,7	<16,6	<67,5	<31,1	<26,8	<47,6	<47,8

3. (continuação)

Rocha	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	g2d	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG
Amostra	MG8(A)1	MG8(A)1	MG8(A)1	MG8(A)1	MG8(A)1	MG8(A)1	MG8(A)1	MG8(A)1	ML43a	ML43a	ML43a	ML43a	ML43a
Número	8	9 (1)	9 (2)	9 (3)	10 (1)	10 (2)	10 (3)	11	1	5	8	10	12
Tipo	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1a	1a	1a	1a	1a
T _{fgelo} (°C)	-2	-3,2	-3,8	-3,8	-6,7	-6,7	-6,7	-6,9	-12,0	-11,7	-14,0	-12,8	-13,6
T _h (°C)	147,2	149,0	149,0	149,0	189,0	189,0	189,0	257,0	402,0	399,0	423,4	424,3	429,1
T _e (°C)	-20	-21,2	-21,2	-21,2	-23,4	-23,4	-23,4	-22,8	-21,0	-22,9	-21,3	-24,6	-21,2
Salinidade (NaCl _{eq.})	9,73	5,26	5,26	5,26	10,11	10,11	10,11	10,36	15,96	15,67	17,79	16,71	17,43
Número no gráfico	25	26	27	28	29	30	31	18	32	33	34	35	36
Mineral hospedeiro	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo
Na (23)	6.830	10.997	16.020	14.737	22.581	22.209	24.291	18.491	26.418	9.559	63.191	9.647	52.470
K (39)	<5.259	4.116	<8.315	<8.358	5.529	7.149	5.656	2.334	11.350	8.146	5.235	39.876	12.188
Ca (40)	<1.960	<1.534	<2.727	<2.741	<1.961	<1.153	<844	820	<982	<592	<483	<81,3	<561
Fe (56)	<188	<175	<312	<314	179	<116	164	4.100	8.652	6.810	410	28.371	5.937
Zn (66)	<1.082	<797	<1.417	<1.424	<1.041	<612	711	<288	<438	283	312	520	267
As (75)	6.755	3.332	2.716	4.076	8.392	7.010	6.789	16.514	345	204	2.172	252	1.379
Sr (88)	<15,3	<9,93	<17,6	<17,7	<15,3	<8,99	<6,58	10,56	<6,01	<4,54	4,87	0,70	<4,00
Nb (93)	<8,07	<11,0	<19,5	<19,6	<15,2	<8,96	<6,56	<2,82	11,7	19,4	<4,04	33,6	<3,89
In (115)	<15,4	<11,1	<19,8	<19,9	<13,8	<8,14	<5,96	<4,36	<7,69	<4,48	<3,81	3,15	<4,44
Sn (120)	<89,3	<75,5	<134	<134	<91,4	<53,7	<39,3	<20,9	103	150	<20,3	181	41,5
Ba (138)	<5,57	<8,18	<14,5	<14,6	12,0	8,51	8,91	26,5	4,01	<3,25	<2,19	6,66	3,54
La (139)	<7,23	<5,89	<10,5	<10,5	<6,61	<3,88	<2,84	<1,31	<3,02	<1,65	<2,16	<0,262	<2,24
Ce (140)	<5,12	<5,98	<10,6	<10,7	<7,96	<4,68	<3,43	2,96	<3,07	<2,05	<1,11	<0,200	<1,53
Eu (153)	<9,50	<7,50	<13,3	<13,4	<4,00	<2,35	<1,72	<2,71	<4,95	<3,31	<1,04	<0,402	<2,86
Yb (172)	<29,8	<21,5	<38,2	<38,4	<15,3	<9,03	<6,61	<6,05	<14,0	<8,59	<7,75	<1,22	<5,76
Ta (181)	<8,24	<4,08	<7,26	<7,30	<9,34	<5,49	<4,02	1,95	<3,19	2,81	<1,47	4,76	<2,86
W (182)	<31,1	<26,8	<47,6	<47,8	26,9	22,0	<12,2	42,5	36,8	40,7	265	31,3	144

3. (continuação)

Rocha	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG
Amostra	ML43a	ML43a	ML43a	ML43a	ML43a	ML43a	ML43a	ML43a	ML43a	ML43a	MM44	MM44	ML43a	ML43a	ML43a
Número	13	15	16 (1)	16 (2)	16 (3)	16 (4)	16 (5)	17	19	20	3	4	4	7	9
Tipo	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1b	1b	1b
T _{fgelo} (°C)	-12,9	-12,8	-11,5	-11,5	-11,5	-11,5	-11,5	-12,5	-12,0	-13,6	-14,5	-13,1	-3,5	-2,7	-12,5
T _h (°C)	427,0	437,3	381,4	381,4	381,4	381,4	381,4	426,1	415,0	425,7	440,2	423,3	165,6	210,2	190,2
T _e (°C)	-24,9	-24,5	-25,7	-25,7	-25,7	-25,7	-25,7	-20,7	-25,3	-20,4	-22,2	-21,3	-20,9	-21,3	-21,1
Salinidade (NaCl _{eq.})	16,80	16,71	15,47	15,47	15,47	15,47	15,47	16,43	15,96	17,43	18,22	16,99	5,70	4,50	16,43
Número no gráfico	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	48	49	50	51	52
Mineral hospedeiro	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo
Na (23)	24.357	48.365	4.414	14.591	11.232	15.984	18.490	52.950	11.576	58.899	62.662	63.507	21.281	16.607	36.032
K (39)	13.823	15.269	39.904	33.073	33.125	27.576	27.050	9.137	30.614	6.612	6.320	<3.315	<14.529	<1.027	9.161
Ca (40)	<522	<472	<387	<475	<390	<997	<1.400	<703	<144	<740	<890	<1.055	<5.764	<415	<1.306
Fe (56)	7.763	4.666	27.949	23.077	26.453	25.227	23.858	4.189	30.819	88,4	580	159	<598	<39,6	8.120
Zn (66)	293	460	642	598	658	426	<551	<310	533	<367	<491	675	<2.827	<189	<564
As (75)	690	1.321	140	213	478	580	<268	902	229	1.449	597	314	826	604	1.425
Sr (88)	<2,93	6,92	<2,98	<3,66	<3,01	<7,68	<10,8	<5,83	<1,18	<4,07	13,3	35,7	<39,5	<2,85	7,62
Nb (93)	7,28	9,89	38,5	27,4	23,6	33,0	34,1	5,56	15,9	12,5	<7,27	<13,9	<24,0	<2,47	23,1
In (115)	<3,44	2,80	2,61	<3,18	<2,61	<6,67	<9,37	<5,45	<1,03	<5,08	<6,71	<8,75	<39,2	<2,56	<8,88
Sn (120)	75,3	40,0	188	160	163	141	154	63,4	27,3	<30,1	<44,9	<49,7	<227	<16,3	64,6
Ba (138)	4,85	2,48	8,38	6,30	6,31	6,58	<5,37	<2,95	4,19	2,24	<3,95	<4,78	<30,1	<1,34	<6,27
La (139)	<0,97	<1,14	1,012	<1,37	<1,13	<2,88	<4,05	<3,39	<0,529	<2,46	<3,55	<6,16	<25,6	<1,73	<4,70
Ce (140)	<1,47	<1,23	22,4	<1,56	<1,28	<3,26	<4,59	5,10	<0,363	<3,05	<2,83	<2,62	<20,9	<0,629	<4,14
Eu (153)	<2,75	<2,29	<1,84	<2,26	<1,85	<4,73	<6,64	<3,65	<0,728	0,481	<6,34	<5,87	<25,4	<1,66	<6,12
Yb (172)	<7,12	<4,62	3,49	<3,72	<3,06	<7,80	<10,9	<8,48	<1,75	<9,38	<11,51	<13,5	<95,8	<6,18	<22,0
Ta (181)	<1,91	3,11	2,94	5,15	2,13	17,2	<4,25	<2,51	4,54	3,82	<4,23	<2,68	<24,8	<1,81	<4,28
W (182)	66,1	122	27,7	48,7	61,4	24,6	<23,2	98,6	31,4	150	40,7	112	313	50,8	282

3. (continuação)

Rocha	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	Topazito	Topazito	Topazito	Topazito
Amostra	ML43a	ML43a	ML43a	MM44	CF2	CF2	CF2	CF2	CF2	ML43a	ML43a	MG9B1	MG9B1	MG9B1	MG9B1	
Número	11	21	26	6	1	2	3	4	5	14	18	1	3 (1)	3 (2)	4	
Tipo	1b	1b	1b	1b	3a	3a	3a	3a	3a	3a	3a	1a	1a	1a	1a	
T _{fgelo} (°C)	-4,60	-12,8	-5,7	-4,1	-	-	-	-	-	-	-	-7,8	-6,7	-6,7	-6,4	
T _h (°C)	183,8	395,0	172,4	157,0	368	332	393	375	401	325	354	285,6	259,5	259,5	254,6	
T _e (°C)	-20,9	-21,0	-20,8	-20,5	-22,5	-21,9	-21,9	-22,2	-21,6	-25,1	-22,0	-20,9	-21,1	-21,2	-21,7	
Salinidade (NaCl _{eq.})	7,30	16,71	8,80	6,60	29,00	30,80	27,00	28,50	26,20	31,00	29,80	11,46	10,11	10,11	9,73	
Número no gráfico	53	54	55	57	58	59	60	61	62	63	64	66	67	68	69	
Mineral hospedeiro	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	topázio	topázio	topázio	topázio	
Na (23)	27.339	51.293	33.701	20.460	72.364	81.772	76.824	40.846	77.680	16.731	41.416	6.601	20.275	20.598	15.271	
K (39)	<6.120	11.105	<4.496	<8.136	22.578	19.802	18.589	17.104	15.779	73.276	46.865	1.428	3.729	3.938	8.159	
Ca (40)	<2.189	<1.340	<1.449	<2.628	2.182	3.208	1.557	2.958	1.992	<580	1.362	<126	1.451	370	<337	
Fe (56)	<232	1.819	<180	459	3.044	2.383	394	13.669	381	54.174	39.647	326	571	361	4.994	
Zn (66)	<1.011	1.388	<752	<1.388	1.469	2.364	2.110	1.659	1.367	1.097	1.331	<61,8	194	<100	199	
As (75)	1.153	2.819	646	<593	789	1.333	344	1.036	210	409	1.085	36.495	14.958	16.112	12.603	
Sr (88)	<15,57	9,70	<11,2	48,1	322	425	289	198	237	<4,11	4,99	4,47	12,6	7,09	4,46	
Nb (93)	<18,9	53,7	<9,50	<24,8	<2,80	1,46	<1,26	75,8	<2,94	62,8	20,4	7,46	<2,15	5,02	10,0	
In (115)	<14,0	<9,21	<10,7	<21,3	<2,22	<2,96	<1,45	19,7	<2,17	6,68	<2,88	<0,959	71,2	19,6	<2,19	
Sn (120)	<92,4	<54,0	<59,1	<115	28,1	<20,4	<8,61	3.329	<10,6	339	50,4	<5,46	<12,4	15,4	<15,0	
Ba (138)	<4,44	7,52	<7,11	<7,23	72,5	85,8	62,5	103	37,2	14,8	18,8	9,33	9,20	33,3	5,44	
La (139)	<8,75	<6,25	<5,58	<13,1	<1,26	<1,07	<0,734	212	<0,909	<3,20	2.173	983	19,5	5,42	13,1	
Ce (140)	<5,07	6,03	<3,60	<4,82	<1,05	<1,53	<0,424	1,78	<0,973	<1,27	6,33	2.704	79,0	14,2	67,4	
Eu (153)	<10,2	<5,54	<6,59	<10,9	<1,07	<1,82	<1,18	0,58	<0,978	<2,89	<1,75	<0,815	<1,64	<1,17	<1,51	
Yb (172)	<39,3	<19,2	<20,4	<46,0	<5,83	<9,74	<4,12	13,0	<2,986	<8,21	6,65	<2,63	<5,20	<3,71	<4,19	
Ta (181)	<7,77	12,5	<4,7	<9,78	<0,932	<1,75	0,456	60,3	<0,993	11,2	5,72	6,78	<0,853	0,900	3,34	
W (182)	95,5	969	<26,9	<70,7	<6,57	22,1	<4,83	39,3	<4,59	60,5	200	143	192	74,4	103	

3. (continuação)

Rocha	Topazito	Topazito	Topazito	Topazito	Topazito	Topazito	Topazito	Topazito	Topazito	Topazito	Topazito
Amostra	MG9B1	MG9B1	MG9B1	MG9B1	MG9B1	MG9B1	MG9B1	MG9B1	MG9B1	MG9B1	MG9B1
Número	11 (1)	11 (2)	5	6	7	9 (1)	9 (2)	10	12 (1)	12 (2)	13 (1)
Tipo	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a
T _{ígel} o (°C)	-6,1	-6,1	-7,1	-7,3	-7,1	-6,5	-6,5	-8,2	-7,5	-7,5	-6,7
T _h (°C)	235,0	235,0	267,0	275,3	270,2	259,5	259,5	303,0	287,0	287,0	255,0
T _e (°C)	-23,0	-22,7	-23,8	-21,5	-21,4	-23,6	-23,6	-23,2	-23,2	-23,2	-23,5
Salinidade (NaCl _{eq.})	9,34	9,34	10,61	10,86	10,61	9,86	9,86	11,93	11,10	11,10	10,11
Número no gráfico	70	71	72	73	74	76	77	78	79	80	81
Mineral hospedeiro	topázio	topázio	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo
Na (23)	1.856	15.431	25.869	33.006	30.960	26.297	26.987	30.995	31.986	25.827	29.059
K (39)	23.375	10.644	6.818	2.355	5.029	6.421	6.474	6.801	6.256	6.630	4.552
Ca (40)	268	<1.272	<141	<298	<212	<422	<125	<186	603	<147	<937
Fe (56)	18.411	8.415	148	<33,9	186	45,4	<12,2	<20,9	<27,0	236	191
Zn (66)	280	<697	129	<151	146	<187	99,0	<98,2	131	244	<435
As (75)	259	4.912	6.520	6.940	6.908	3.954	3.506	7.260	2.651	3.644	4.580
Sr (88)	<1,26	<11,3	3,09	2,31	3,87	4,07	2,02	1,17	2,56	3,61	<5,83
Nb (93)	22,3	<8,91	<1,92	<2,54	<1,57	<2,47	<0,732	<1,99	<1,75	1,75	<2,77
In (115)	18,1	<11,0	1,00	<2,01	3,85	1,95	<0,632	<1,50	<2,05	7.845	<6,14
Sn (120)	152	107	<5,97	<14,7	<9,90	<18,1	<5,36	<8,15	29,6	<6,22	<37,3
Ba (138)	5,14	<6,66	5,21	4,52	4,37	4,08	1,28	0,953	<1,21	4,43	<3,50
La (139)	<0,580	<5,23	<0,552	<0,617	147	<2,04	<0,603	<0,650	<1,25	0,780	<3,24
Ce (140)	<0,375	<3,38	0,981	0,872	<1,02	<1,47	<0,436	<0,957	<0,810	<0,484	<3,28
Eu (153)	<0,765	<6,90	<0,728	<1,76	<1,09	<1,49	<0,441	<1,08	<1,05	<0,628	<5,03
Yb (172)	<2,32	<20,90	<2,02	<5,99	<2,62	<4,75	<1,41	<2,74	<4,45	<2,65	<7,52
Ta (181)	3,36	<3,42	<0,618	<1,44	<0,694	<1,86	<0,552	<1,01	<0,670	<0,400	<2,11
W (182)	26,5	28,9	61,5	51,2	57,3	19,6	6,90	<5,06	<4,95	91,5	14,0

3. (continuação)

Rocha	Topazito	Topazito	Topazito	Topazito	Topazito
Amostra	MG9B1	MG9B1	MG9B1	MG9B1	MG9B1
Número	13 (2)	13(3)	14	15	16
Tipo	1a	1a	1a	1a	1a
T _{fgelo} (°C)	-6,7	-6,7	-5,9	-6,9	-7
T _h (°C)	255,0	255,0	229,0	263,4	273,4
T _e (°C)	-23,5	-23,5	-23,9	-22,8	-22,9
Salinidade (NaCl _{eq.})	10,11	10,11	9,08	10,36	10,49
Número no gráfico	82	83	84	85	86
Mineral hospedeiro	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo
Na (23)	30.497	26.847	19.789	30.328,66	29.468,69
K (39)	3.956	5.519	6.726	3.188	3.109
Ca (40)	<414	<1.253	<1.919	<720	<372
Fe (56)	95	234	189	<79,6	150
Zn (66)	299	<582	796	<346	259
As (75)	4.174	5.209	3.883	6.572	6.310
Sr (88)	<2,58	<7,80	<11,1	5,60	<2,16
Nb (93)	<1,22	<3,70	<12,7	<4,58	<2,91
In (115)	<2,71	<8,21	<12,4	<5,06	5,50
Sn (120)	<16,5	<49,9	<74,7	<30,4	2.229
Ba (138)	2,13	9,04	<3,25	7,04	3,96
La (139)	<1,43	<4,33	<6,67	<3,00	<1,40
Ce (140)	<1,45	<4,39	<6,77	<2,12	<1,42
Eu (153)	<2,22	<6,72	<7,88	<3,88	<2,02
Yb (172)	3,55	<10,0	<24,3	<11,6	<6,03
Ta (181)	<0,934	<2,83	<6,12	<3,16	<1,58
W (182)	6,02	<20,9	<37,9	75,5	28,0

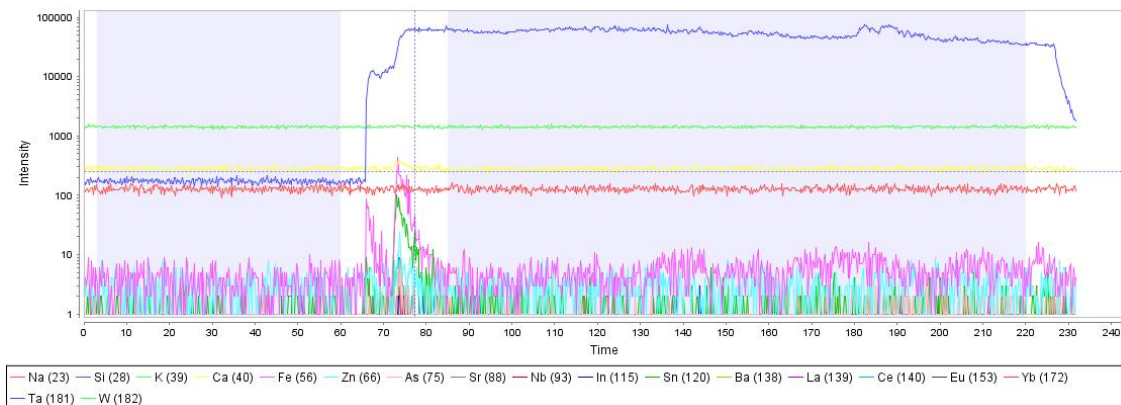
3. (continuação)

Rocha	g2d	g2d	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	TAG	Topazito	Topazito	Topazito
Amostra	MG8(A)1	MG8(A)1	ML43a	ML43a	ML43a	ML43a	ML43a	ML43a	ML43a	MG9B1	MM44-1	MM44-1
Número	Quartzo 1	Quartzo 2	Quartzo 1	Quartzo 2	Quartzo 3	Quartzo 4	Quartzo 5	Quartzo 6	Quartzo 7	Quartzo 1	Quartzo 1	Quartzo 2
Mineral hospedeiro	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo	quartzo
Na (23)	<5,03	8,65	<7,31	<7,48	<6,97	8,66	13,0	<6,38	<6,36	<9,12	12,7	<5,53
Si (28)	467.439	467.439	467.439	467.439	467.439	467.439	467.439	467.439	467.439	467.437	467.437	467.439
K (39)	<14,0	<116	<19,7	<19,4	<20,0	190	17,7	<16,6	<161	<21,0	67,8	<14,1
Ca (40)	<4,87	<43,8	<6,50	<6,94	<7,04	<6,56	<4,68	5,96	<48,7	<7,28	<2,69	<5,31
Fe (56)	1,74	<0,447	<0,760	<0,804	<0,742	152	16,7	<0,710	<0,560	<0,860	56,8	3,83
Zn (66)	<2,56	<22,3	<3,10	<3,34	<3,45	<3,52	<2,41	<2,82	<29,9	<3,53	<1,65	<2,69
As (75)	<1,18	29,9	<1,48	<1,47	<1,51	<1,67	<1,03	<1,35	<11,3	<1,58	<0,690	<1,26
Sr (88)	<0,033	<0,032	<0,048	<0,053	<0,054	<0,047	<0,031	<0,030	<0,030	<0,040	0,070	0,050
Nb (93)	<0,024	<0,022	<0,054	<0,065	<0,047	0,202	0,07	<0,030	<0,040	<0,050	0,110	<0,030
In (115)	<0,030	<0,024	<0,041	<0,044	<0,055	<0,054	<0,029	<0,040	<0,030	<0,050	<0,020	<0,040
Sn (120)	<0,214	<0,202	<0,297	<0,294	<0,305	1,30	<0,231	<0,250	<0,220	<0,330	0,410	<0,200
Ba (138)	<0,011	<0,014	<0,011	<0,017	<0,026	0,328	<0,017	<0,010	<0,030	<0,030	0,080	<0,020
La (139)	<0,020	<0,012	9,72	<0,031	<0,017	0,738	<0,02	<0,030	<0,020	<0,030	0,30	<0,020
Ce (140)	<0,015	<0,011	<0,021	<0,032	<0,024	2,29	<0,016	<0,020	<0,030	<0,040	0,040	<0,020
Eu (153)	<0,025	<0,030	<0,043	<0,026	<0,029	<0,033	<0,024	<0,030	<0,030	<0,030	<0,020	<0,020
Yb (172)	<0,092	<0,042	<0,094	<0,073	<0,114	<0,083	<0,066	<0,070	<0,090	<0,050	<0,060	<0,050
Ta (181)	<0,018	0,012	<0,023	0,049	<0,026	0,033	0,03	<0,080	<0,020	<0,020	0,020	<0,020
W (182)	<0,069	<0,082	<0,144	<0,128	<0,133	<0,136	0,10	<0,110	<0,090	<0,120	<0,080	<0,110

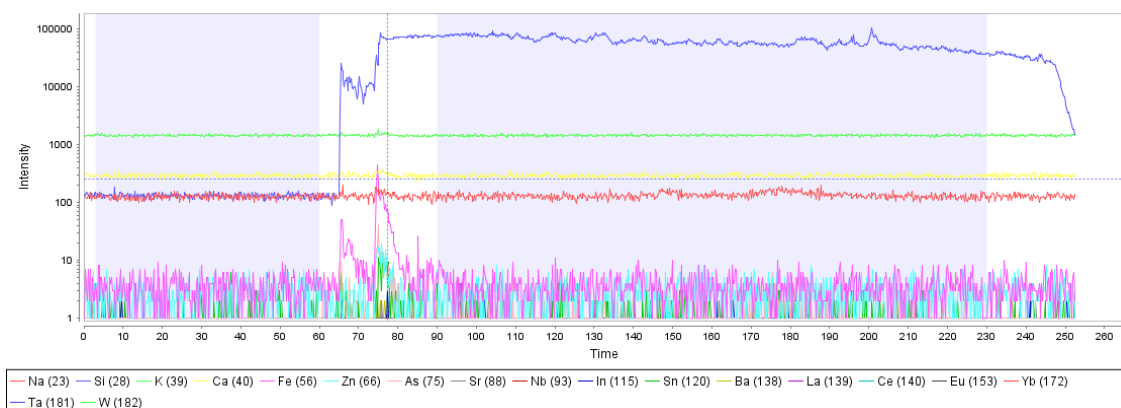
4. Gráficos das análises de inclusões fluidas por LA-ICP-MS.

1. Li-siderofilita granito (g2d) – quartzo

MG8A(1)-quartzo 1

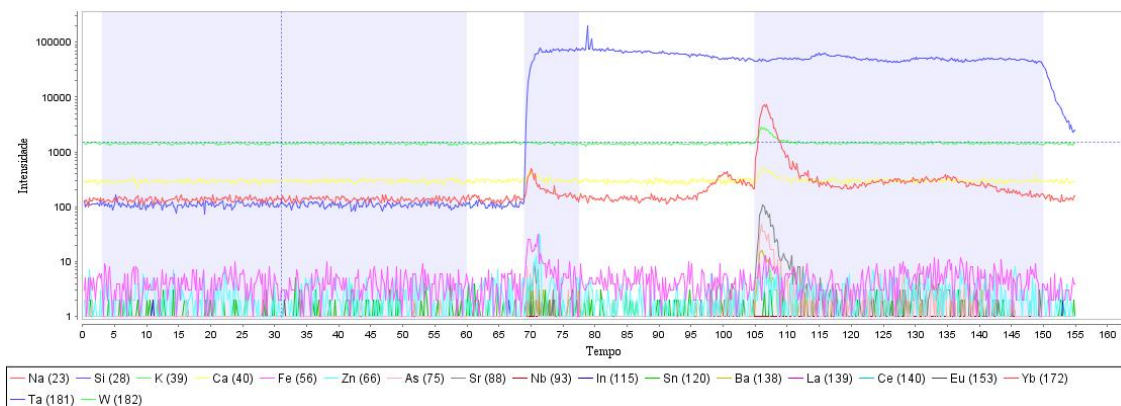


MG8(A)1-quartzo 2

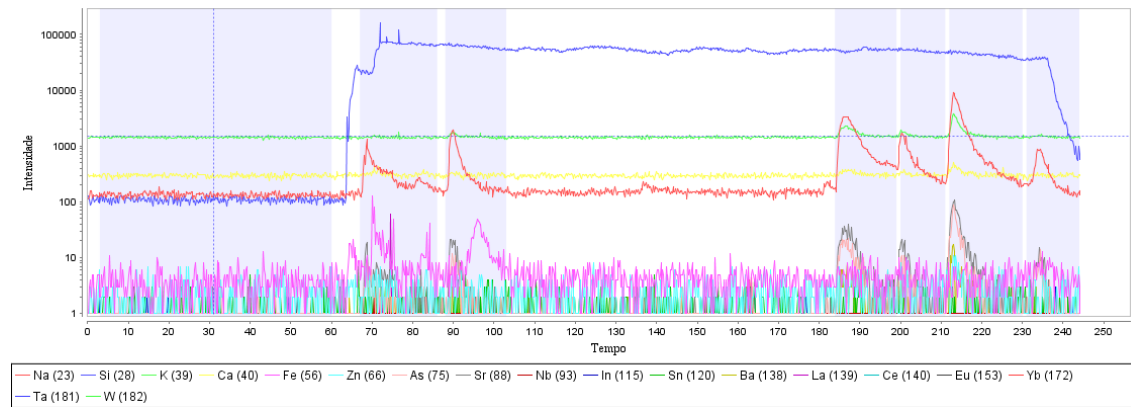


2. Li-siderofilita granito (g2d) – inclusões fluidas bifásicas primárias

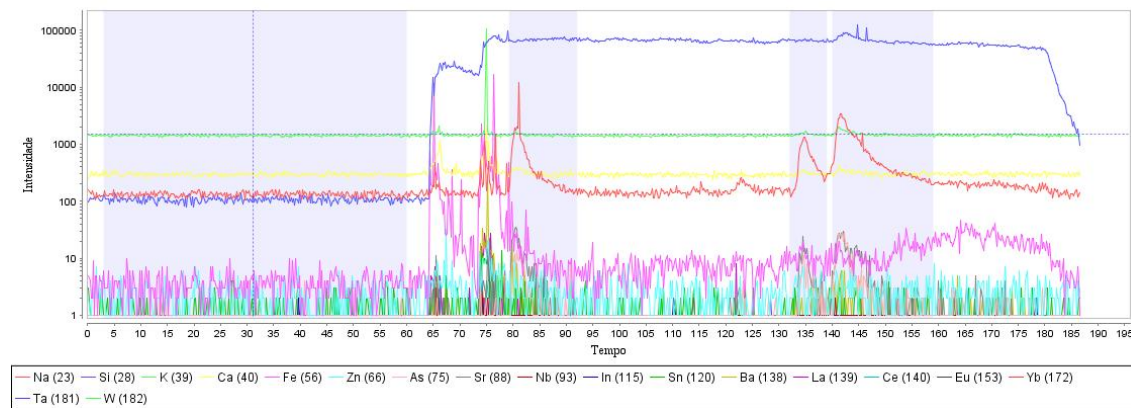
CF3-2



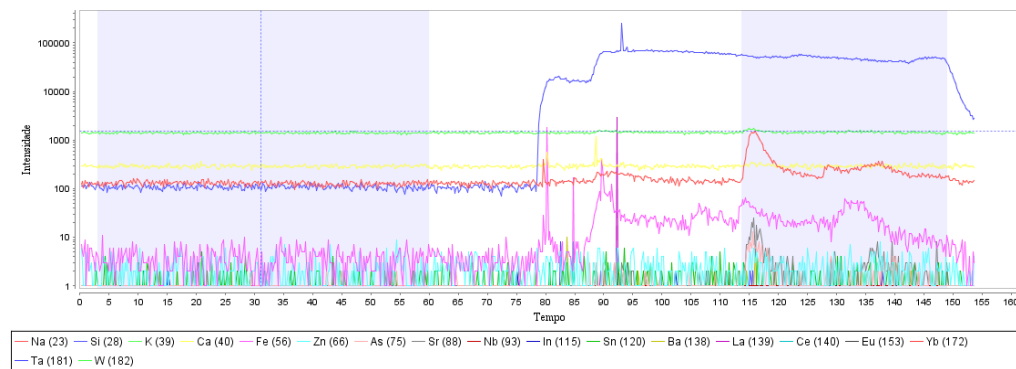
CF3-3



CF3-4



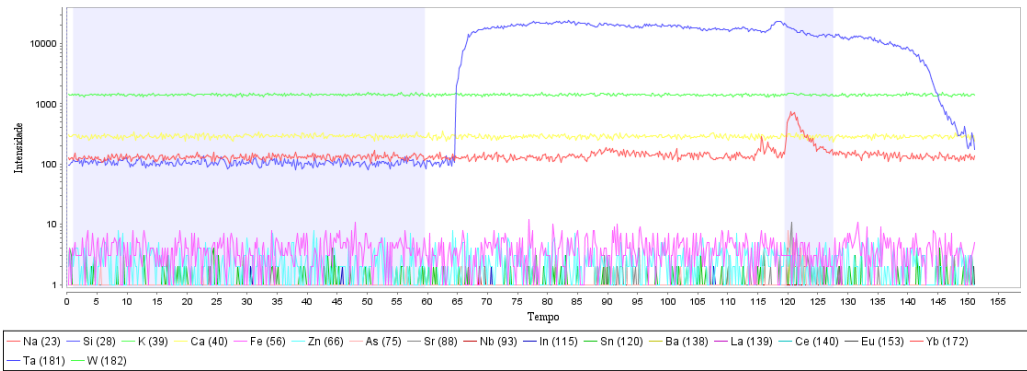
CF3-5



CF3-6



CF3-7

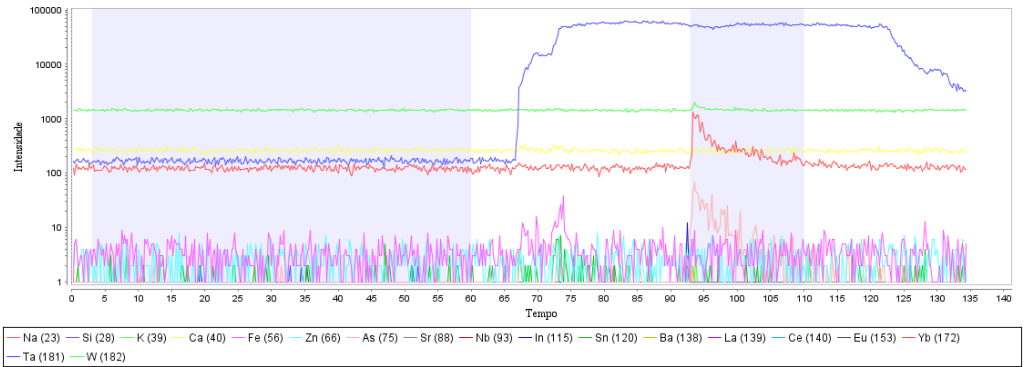


3. Li-siderofilita granito (g2d) – inclusões fluidas bifásicas secundárias

MG8(A)1-1



MG8(A)1-2



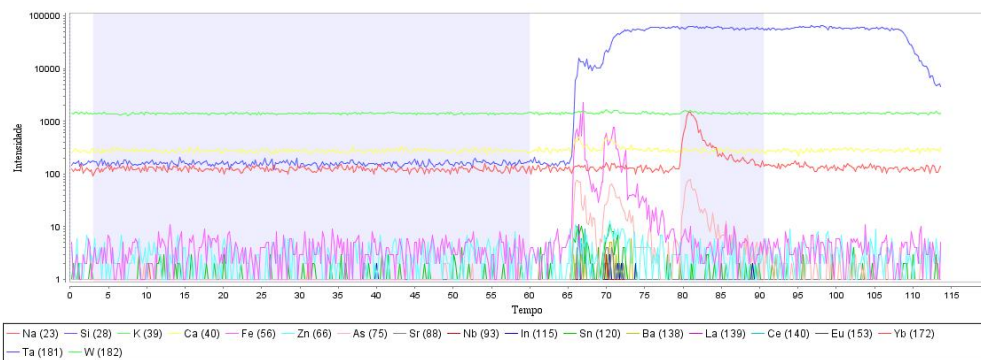
MG8(A)1-3



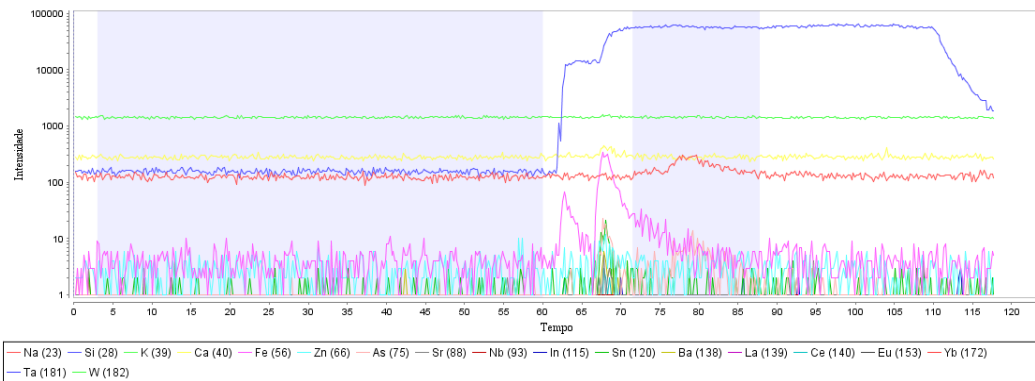
MG8(A)1-4



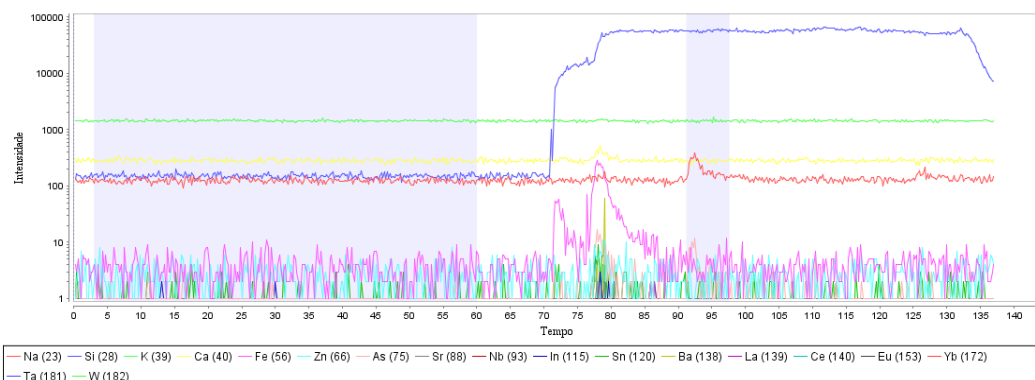
MG8(A)1-5



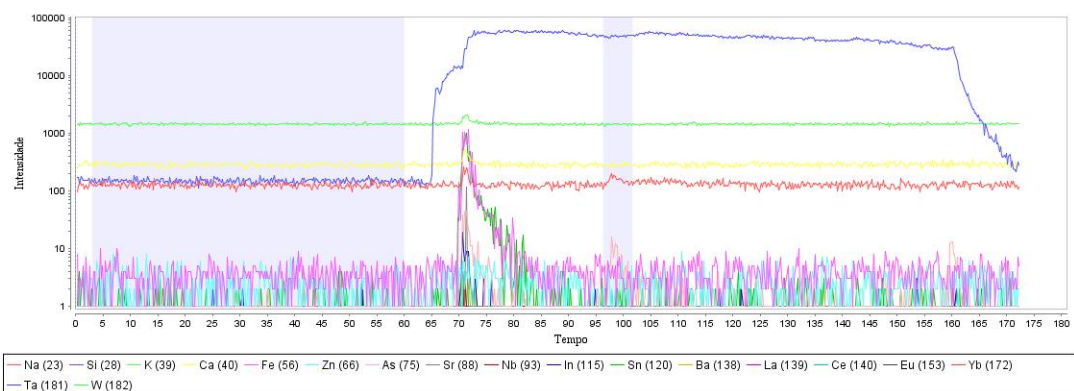
MG8(A)1-6



MG8(A)1-7



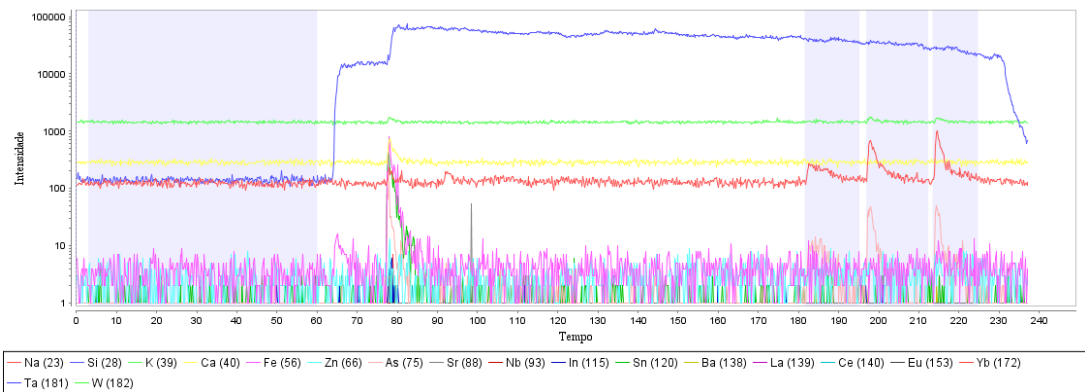
MG8(A)1-8



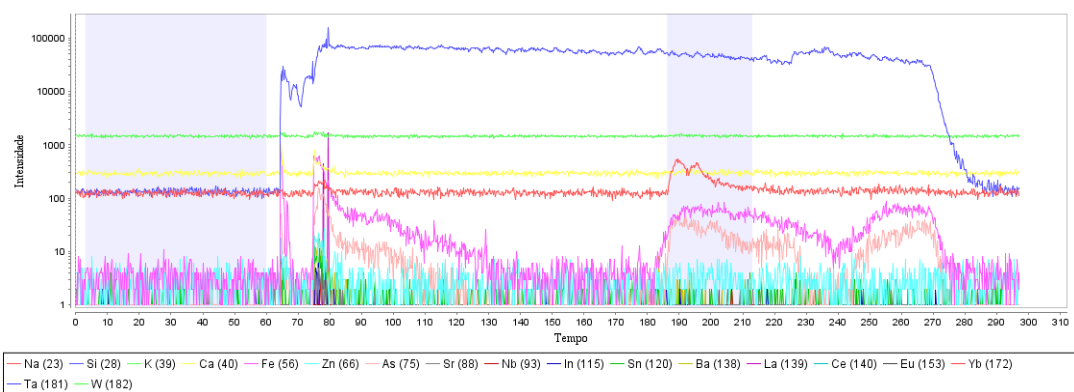
MG8(A)1-9



MG8(A)1-10

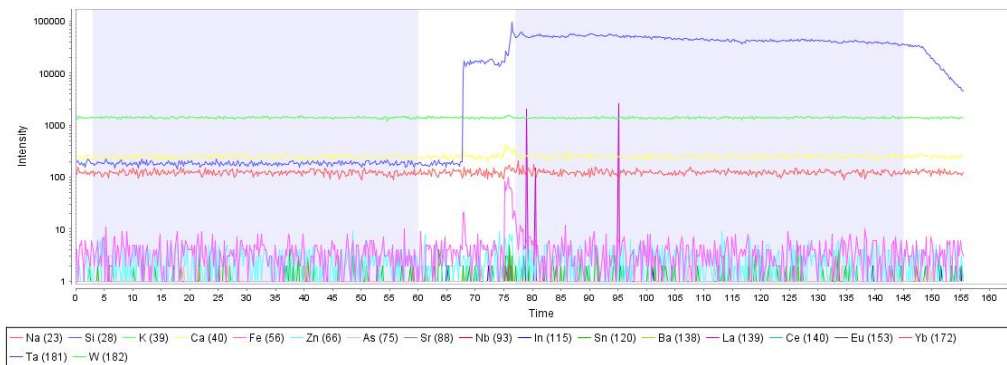


MG8(A)1-11

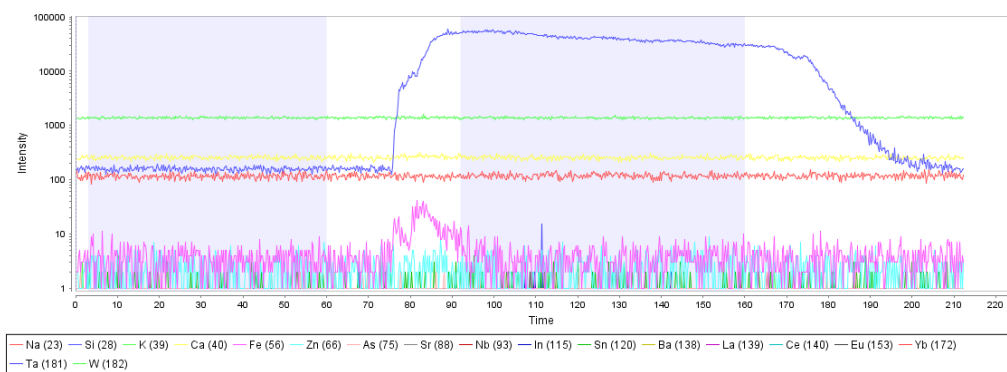


4. Topázio-albita granito (TAG) – quartzo

ML43a- quartzo 1



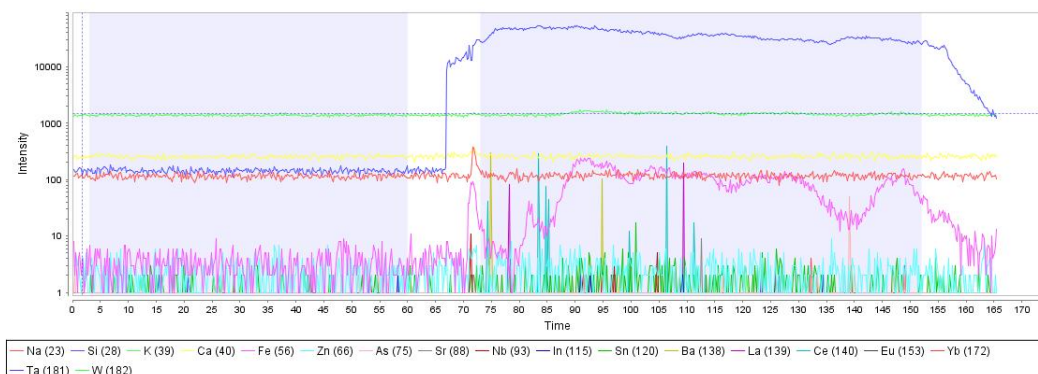
ML43a- quartzo 2



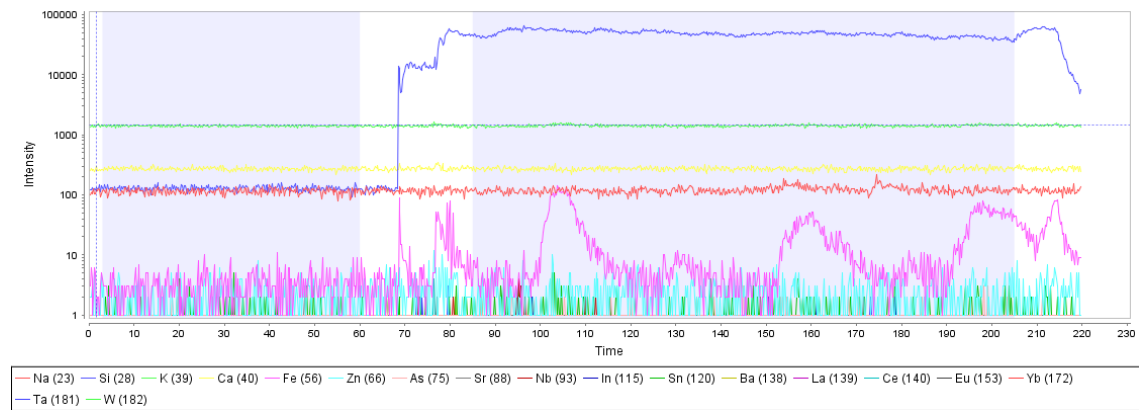
ML43a- quartzo 3



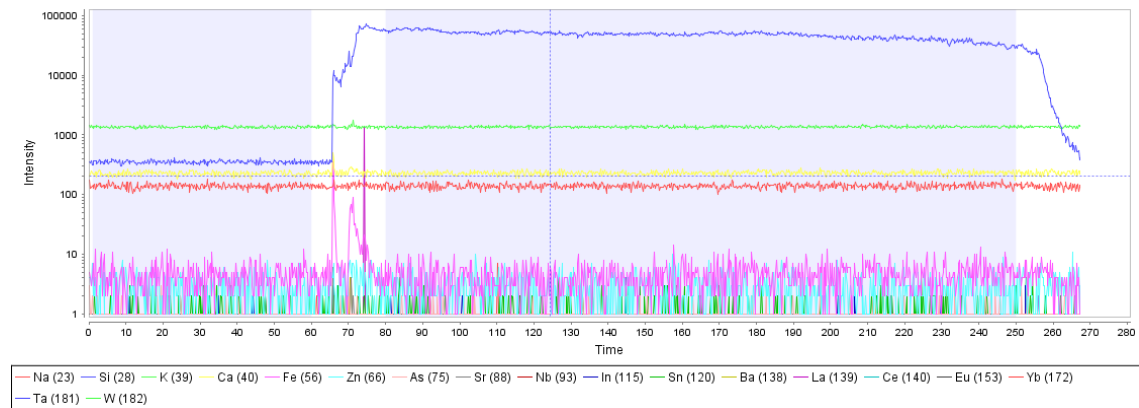
ML43a- quartzo 4



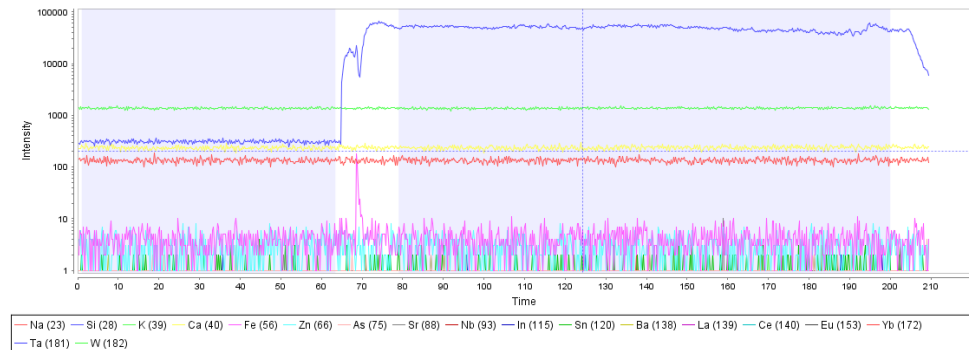
ML43a- quartzo 5



ML43a- quartzo 6

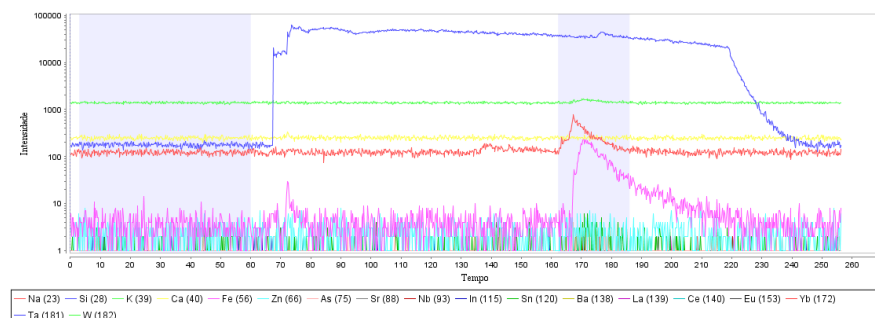


ML43a- quartzo 7

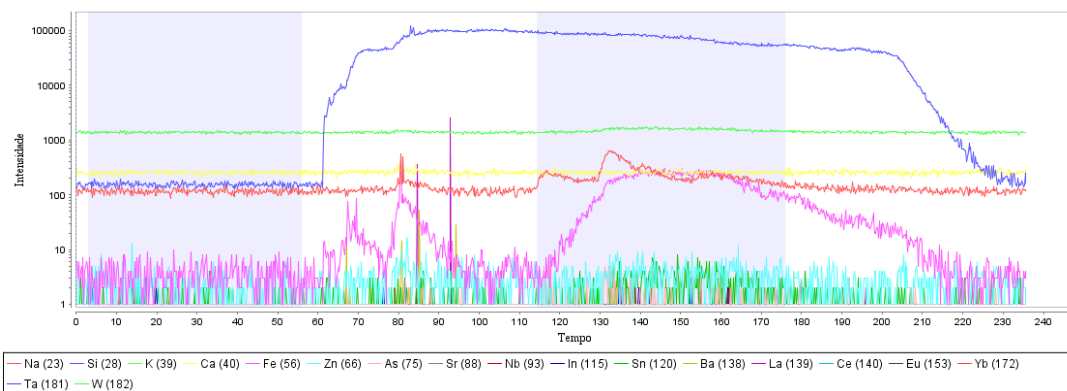


5. Topázio-albita granito (TAG) – inclusões fluidas bifásicas primárias

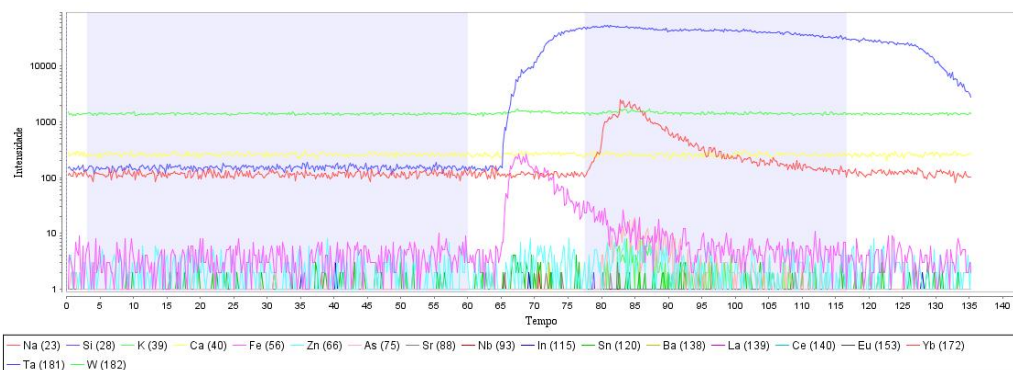
ML43a-1



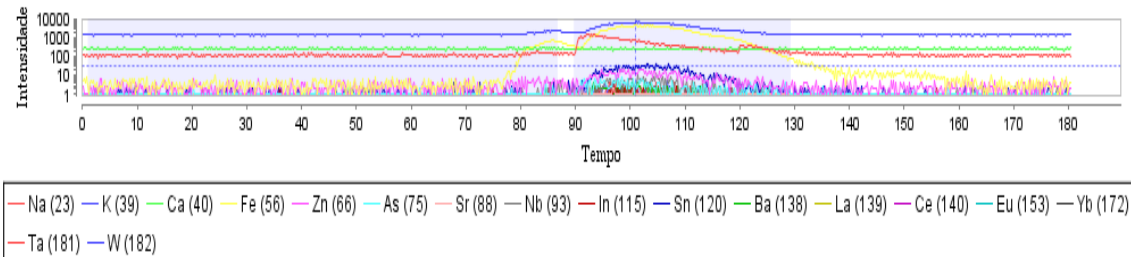
ML43a-5



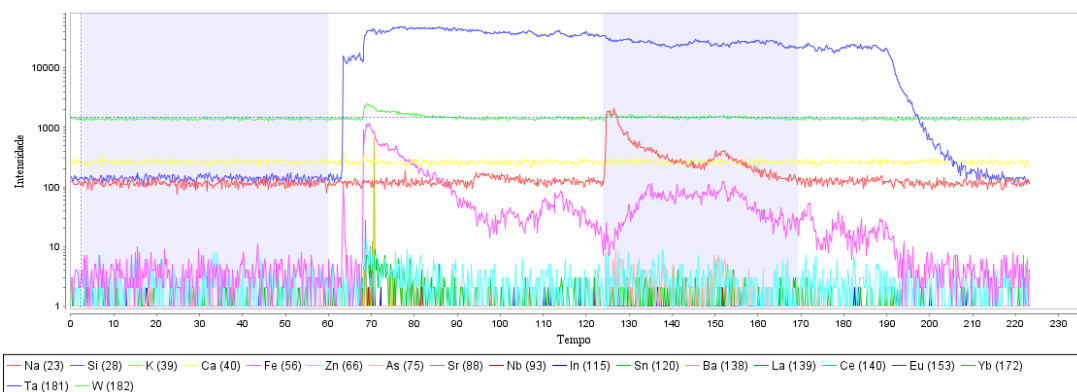
ML43a-8



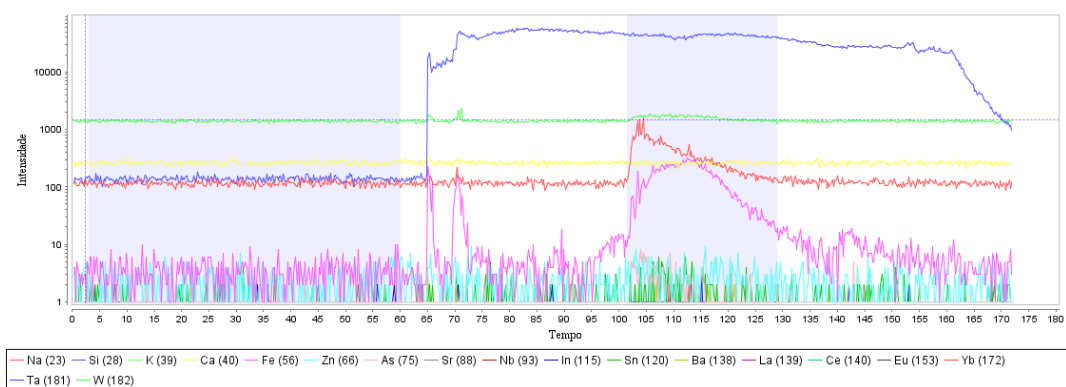
ML43a-10



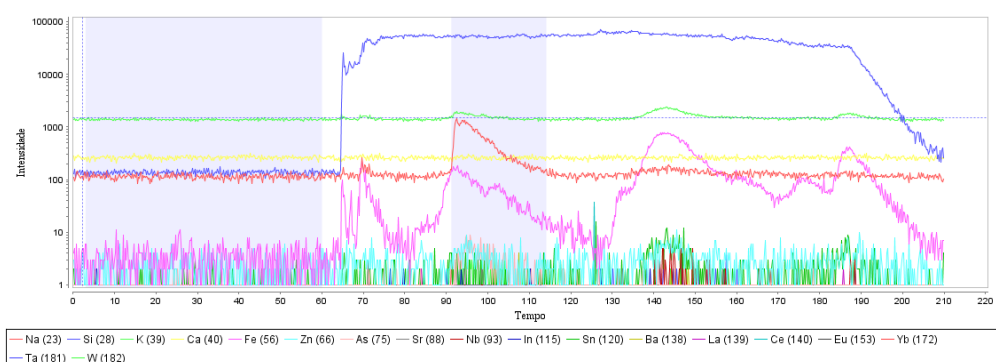
ML43a-12



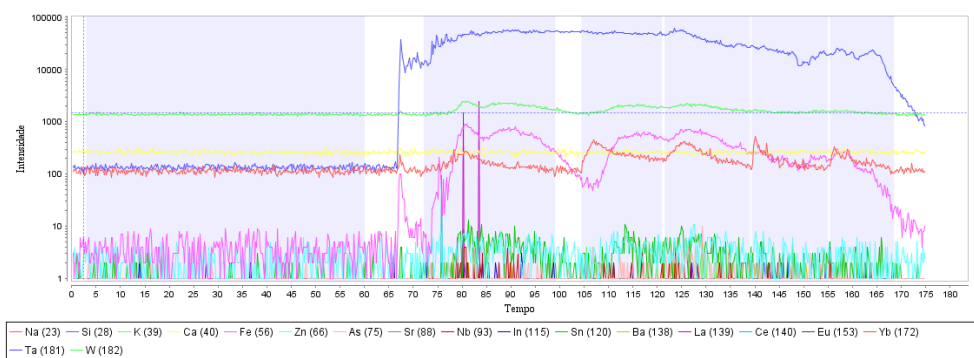
ML43a-13



ML43a-15



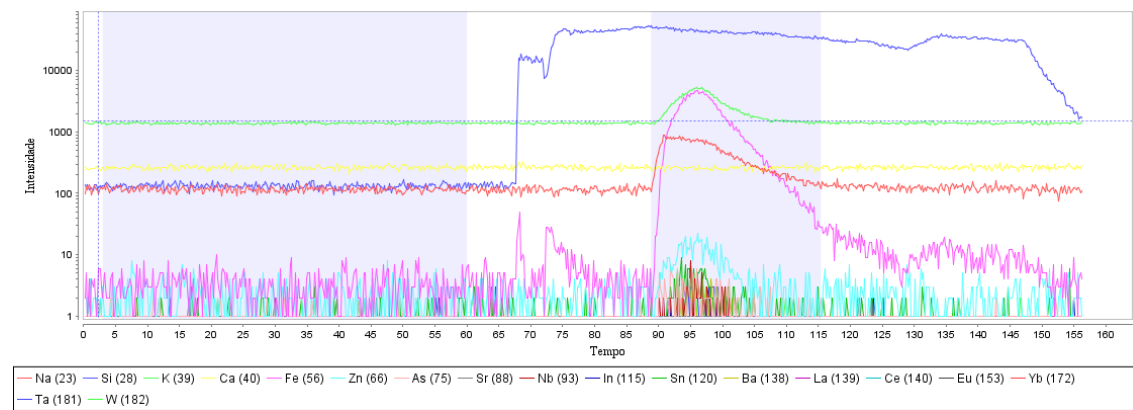
ML43a-16



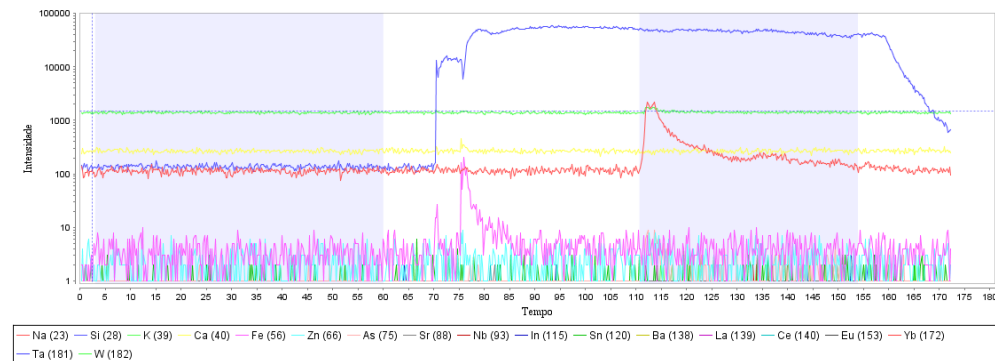
ML43a-17



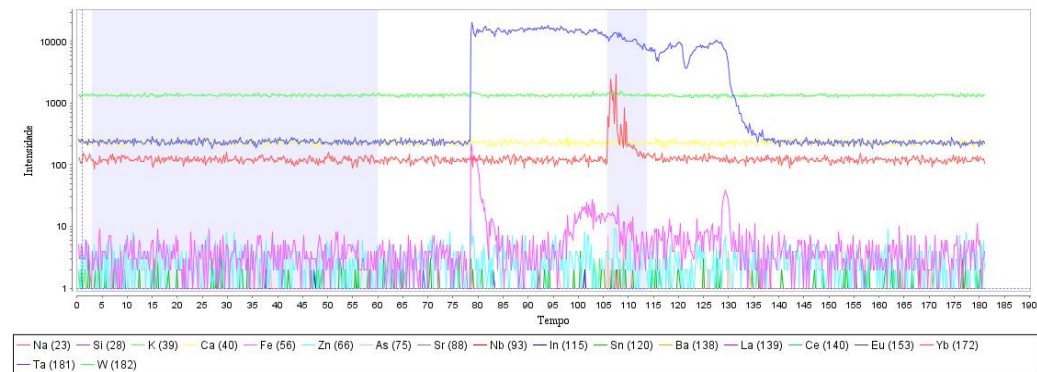
ML43a-19



ML43a-20



MM44-3

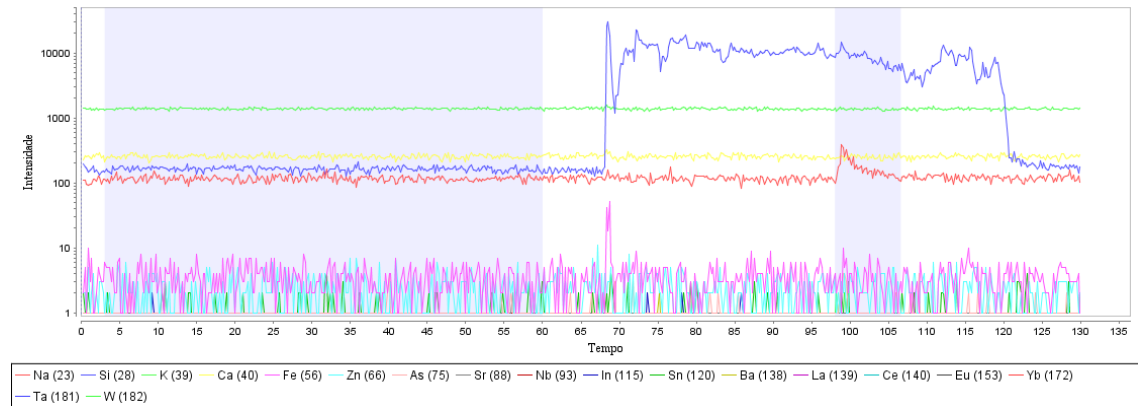


MM44-4



6. Topázio-albita granito (TAG) – inclusões fluidas bifásicas secundárias

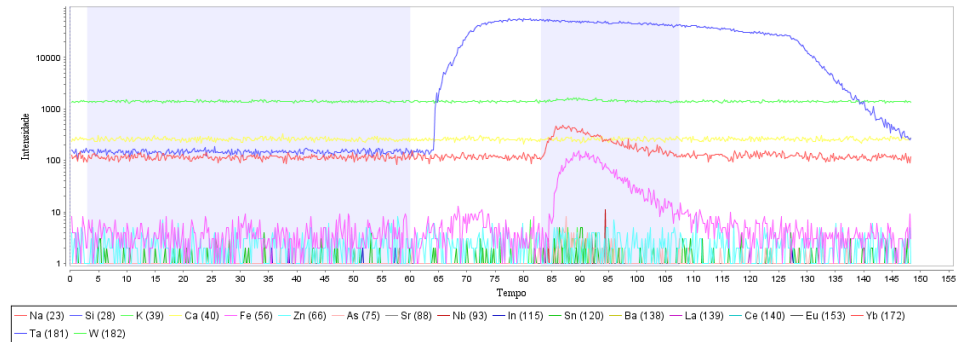
ML43a-4



ML43a-7



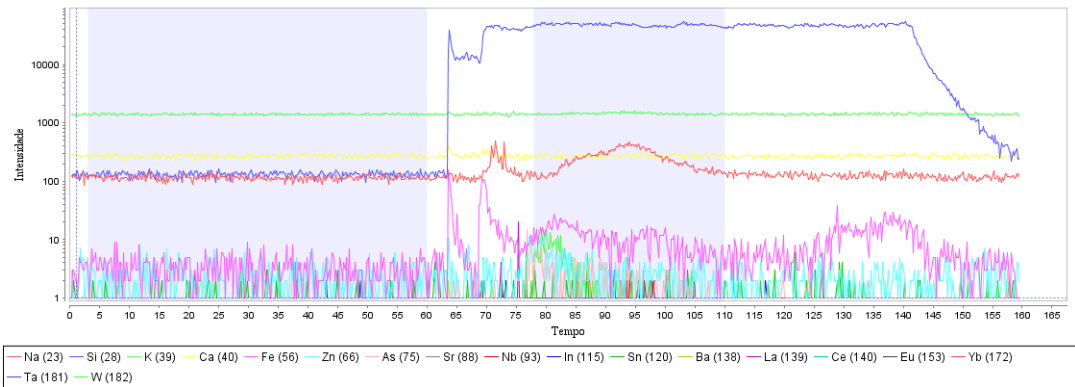
ML43a-9



ML43a-11



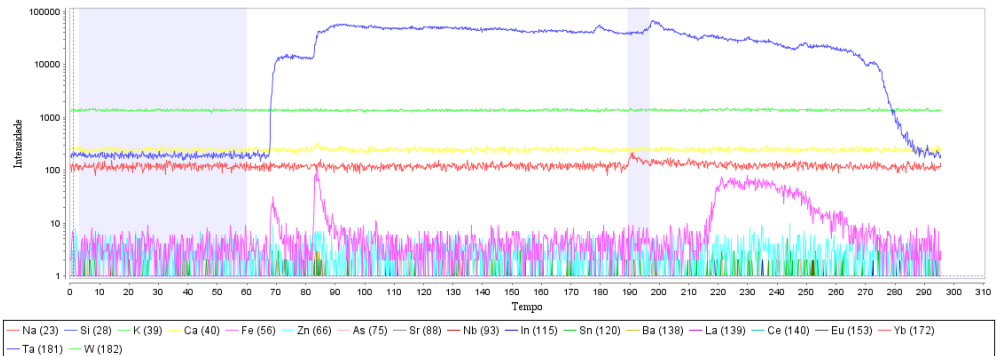
ML43a-21



ML43a-26



MM44-6

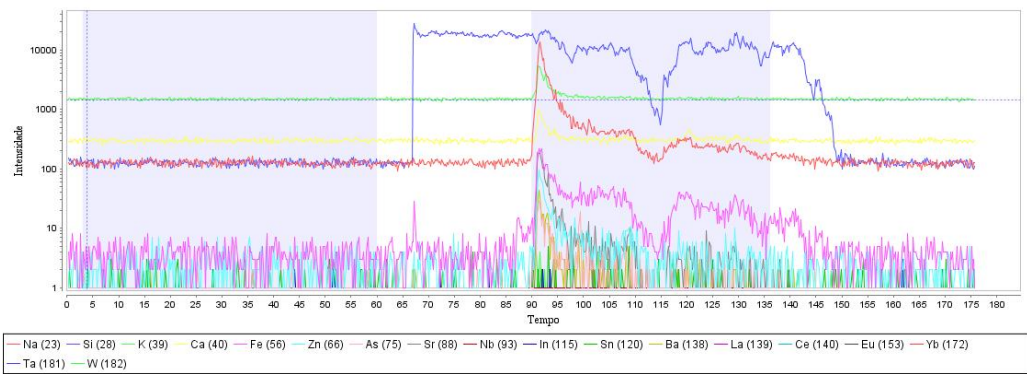


7. Topázio-albita granito (TAG) – inclusões fluidas trifásicas primárias

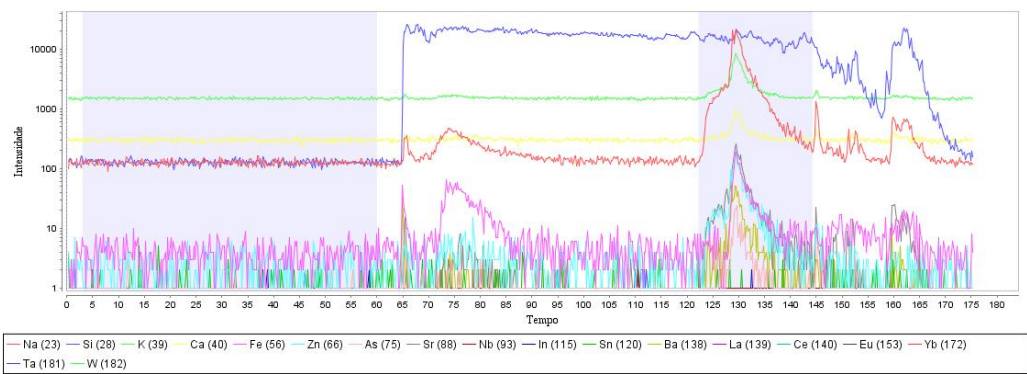
CF2-1



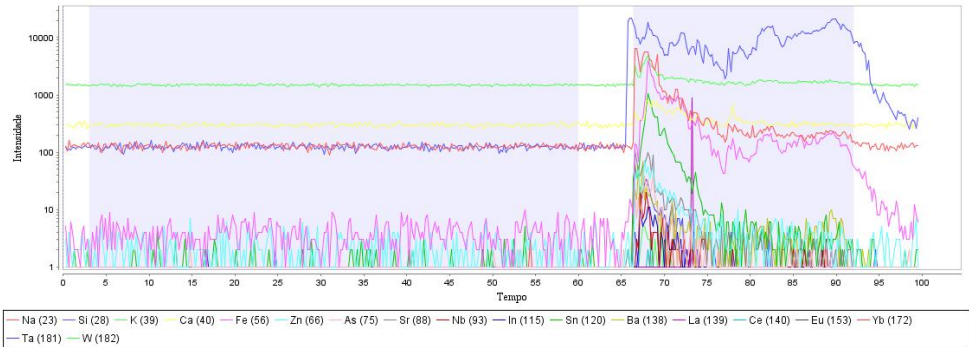
CF2-2



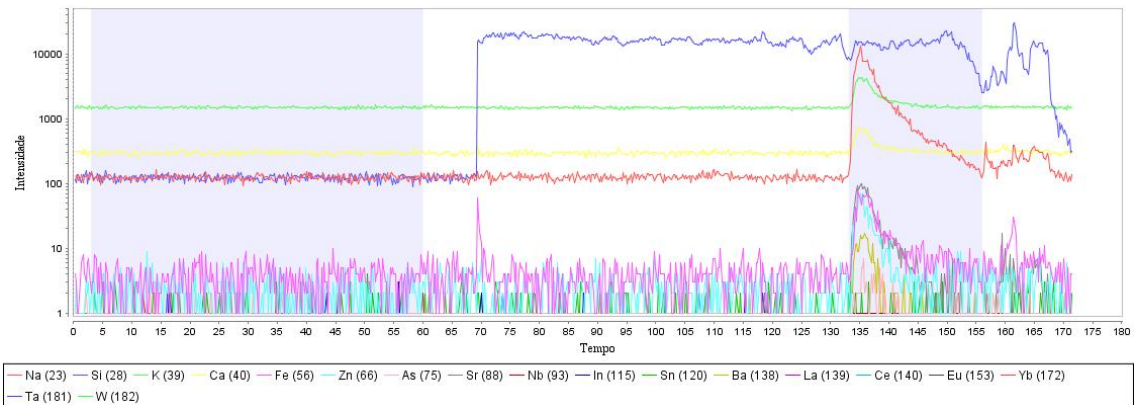
CF2-3



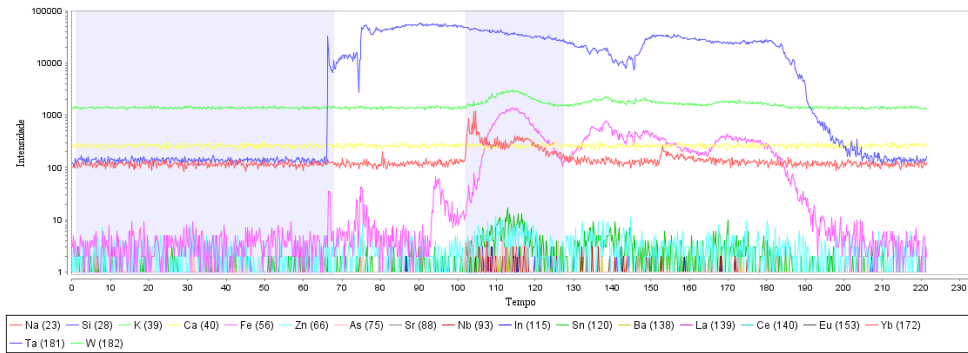
CF2-4



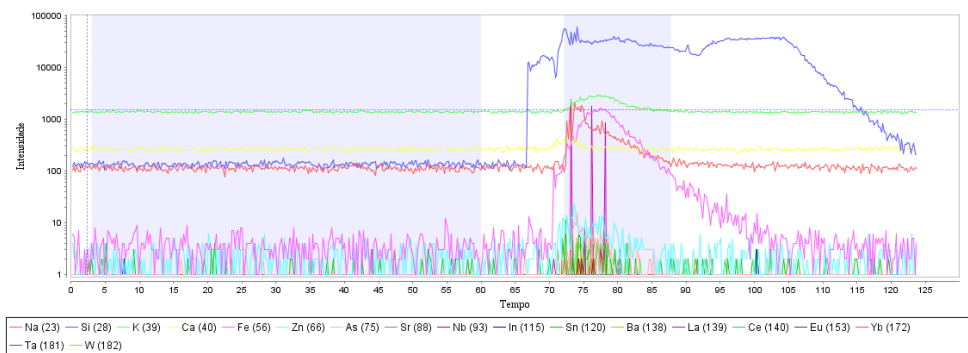
CF2-5



ML43a-14

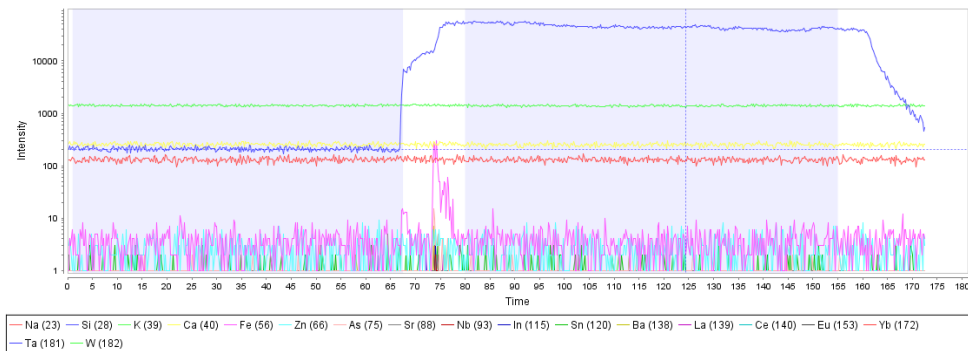


ML43a-18

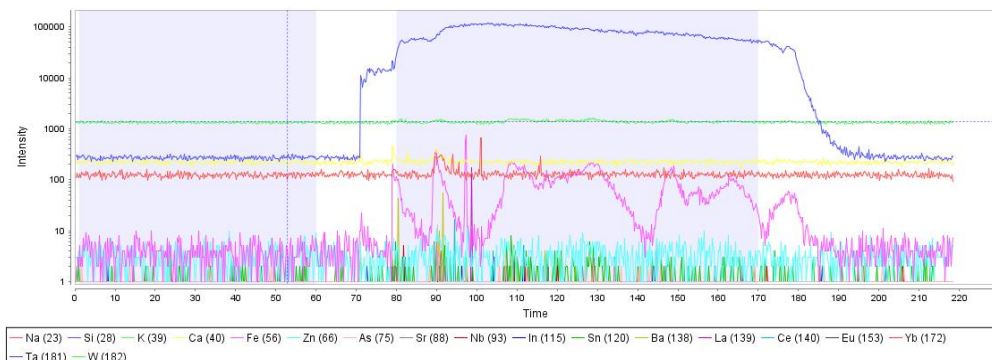


8. Topazito – quartzo

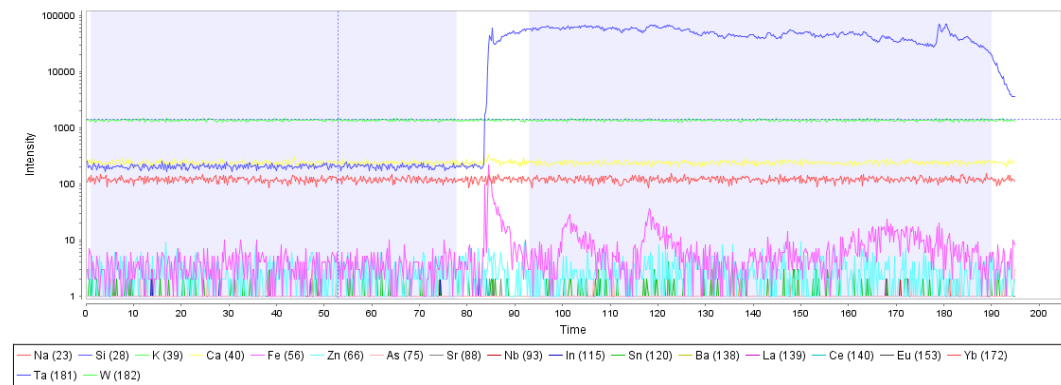
MG9B1 – quartzo 1



MM44 – quartzo 1

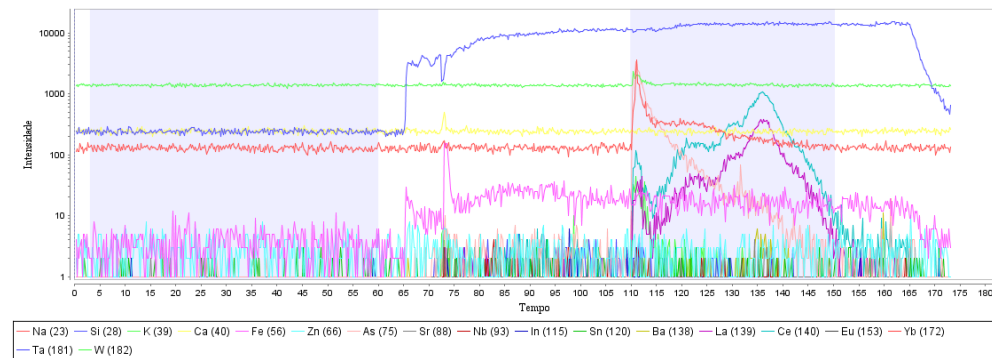


MM44 – quartzo 2

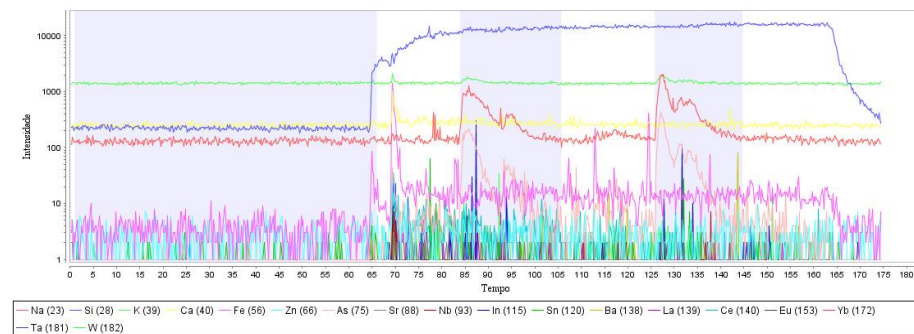


9. Topazito – inclusões fluidas primárias em topázio

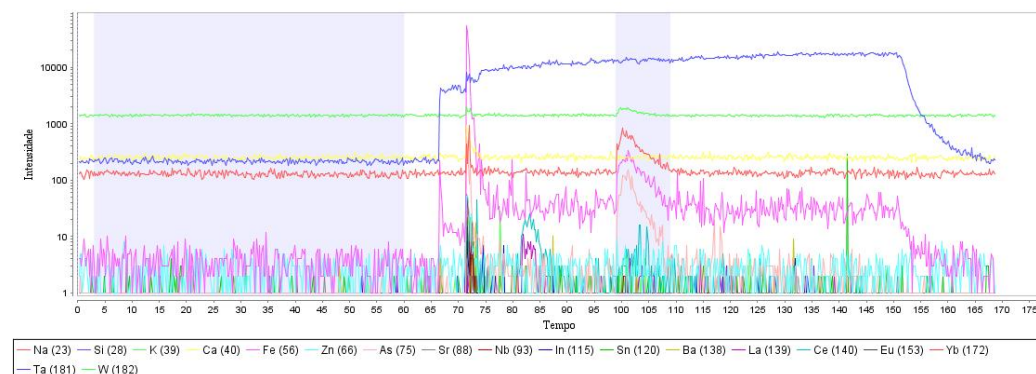
MG9B1-1



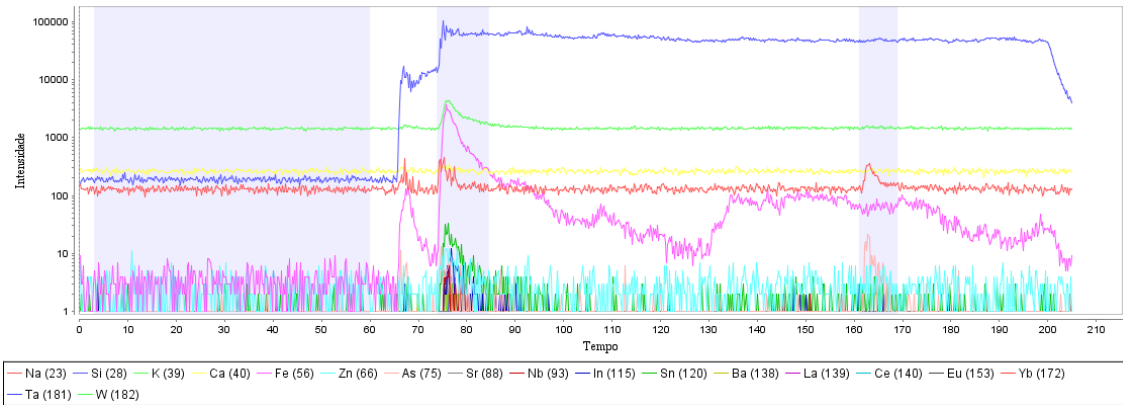
MG9B1-3



MG9B1-4

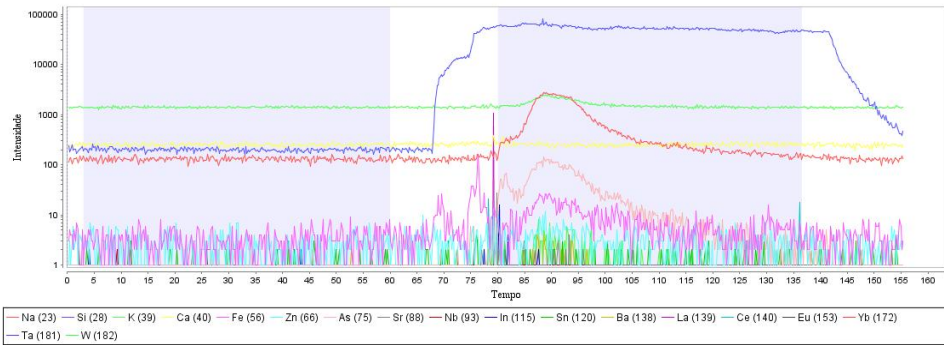


MG9B1-11

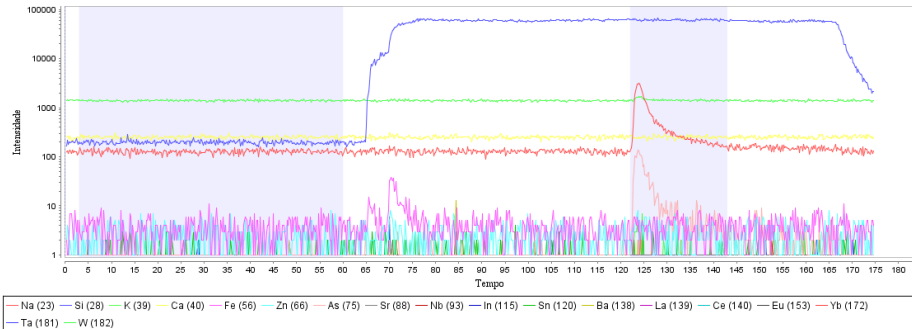


10. Topazito - inclusões fluidas primárias em quartzo

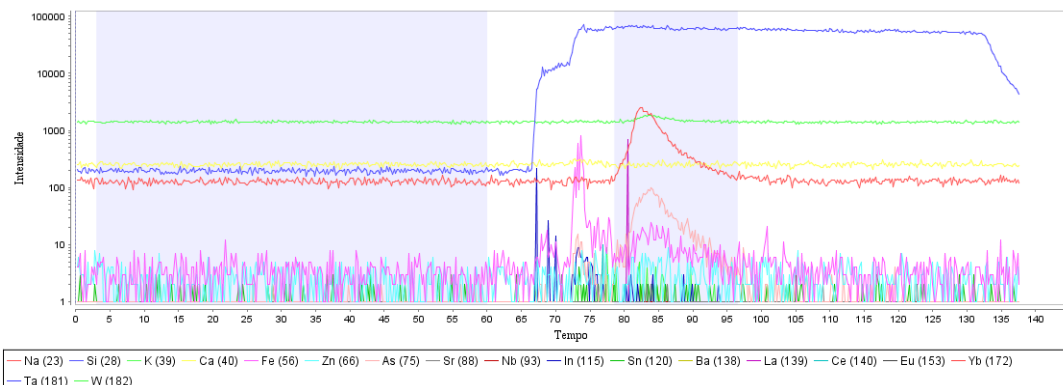
MG9B1-5



MG9B1-6



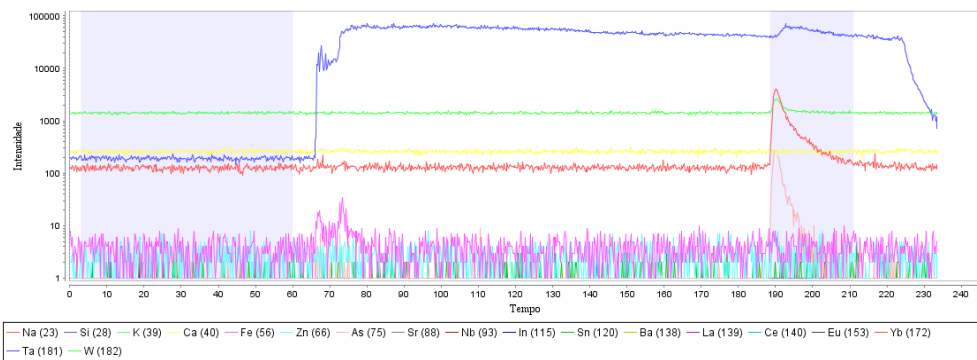
MG9B1-7



MG9B1-9



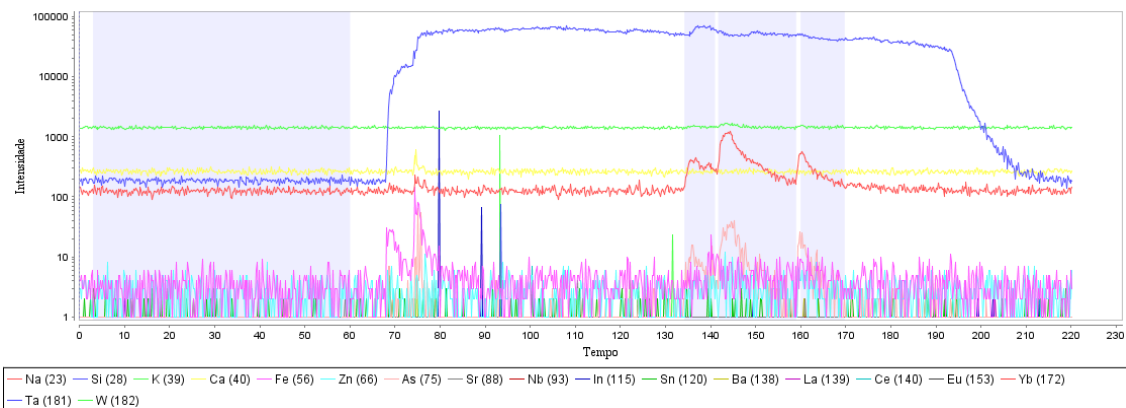
MG9B1-10



MG9B1-12



MG9B1-13



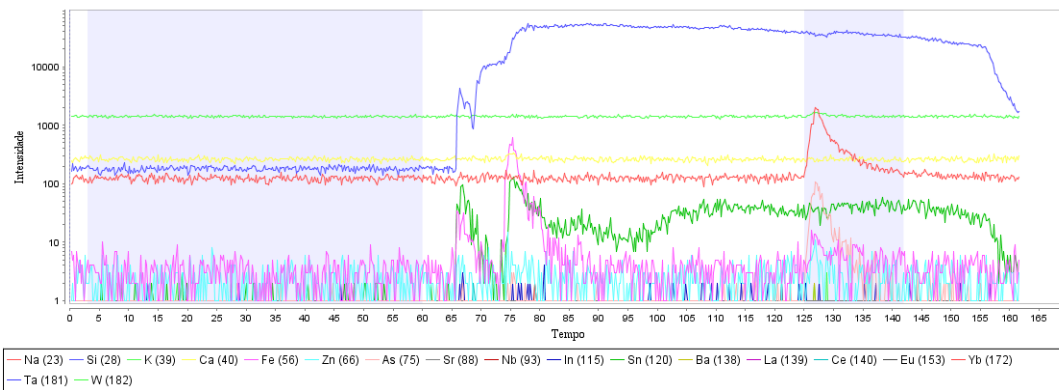
MG9B1-14



MG9B1-15



MG9B1-16



11. Microexplosões

