

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Geociências

Programa de Pós-Graduação em Geologia

Coralie Heinis Dias

**Quartzo ametista nos ambientes vulcano-basáltico, granito-pegmatítico e
quartzo-hidrotermal: geologia, mineralogia e gênese dos depósitos em Minas
Gerais**

N° 54

Belo Horizonte

DATA (02/12/2020)

Coralie Heinis Dias

**Quartzo ametista nos ambientes vulcano-basáltico, granito-pegmatítico e
quartzo-hidrotermal: geologia, mineralogia e gênese dos depósitos em Minas
Gerais**

Versão final

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Mario Luiz de Sá Carneiro Chaves

Coorientadora: Profa. Dra. Rosaline Cristina Figueiredo e Silva

Belo Horizonte

2020

D54q
2020

Dias, Coralie Heinis.

Quartzo ametista nos ambientes vulcano-basáltico, granito-pegmatítico e quartzo-hidrotermal [manuscrito] : geologia, mineralogia e gênese dos depósitos em Minas Gerais / Coralie Heinis Dias. – 2020.
157 f., enc.: il. (principalmente color.)

Orientador: Mario Luiz de Sá Carneiro Chaves.

Coorientadora: Rosaline Cristina Figueiredo e Silva.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Geociências, 2020.

Área de concentração: Geologia Econômica e Aplicada.

Bibliografia: f.147-157.

1. Geologia econômica – Minas Gerais – Teses. 2. Mineralogia – Minas Gerais – Teses. 3. Inclusões fluidas – Minas Gerais – Teses. I. Chaves, Mario Luiz de Sá Carneiro. II. Figueiredo e Silva, Rosaline Cristina. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Instituto de Geociências. IV. Título.

CDU: 553(815.1)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA



FOLHA DE APROVAÇÃO

Quartzo ametista nos ambientes vulcano-basáltico, granito-pegmatítico e quartzo-hidrotermal: geologia, mineralogia e gênese dos depósitos em Minas Gerais

CORALIE HEINIS DIAS

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em GEOLOGIA, como requisito para obtenção do grau de Doutora em GEOLOGIA, área de concentração GEOLOGIA ECONÔMICA E APLICADA. A pedido do orientador, Prof. Mario Luiz de Sá Carneiro Chaves, a coorientadora o substitui na Comissão Examinadora.

Aprovada em 02 de dezembro de 2020, pela banca constituída pelos membros:

Prof. Rosaline Cristine Figueiredo e Silva - Coorientadora
UFMG

Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão
UFMG

Prof. Jorge Geraldo Roncato Júnior
UFMG

Prof. Janaina Bastos Depianti
UFES

Prof. Lucília Aparecida Ramos de Oliveira
CDTN

Belo Horizonte, 2 de dezembro de 2020.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao orientador e à coorientadora desta tese, Professores Drs. Mario Luiz de Sá Carneiro Chaves e Rosaline Cristina Figueiredo e Silva, pelo constante apoio, e discussões sempre construtivas. Ao Professor Dr. Paulo Roberto Gomes Brandão, do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais (DEMIN-UFMG), pelas análises de difração de raios X e valiosas discussões. Ao colega e geólogo Professor Dr. Sylvio Dutra Gomes, do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia (UFBA), pelo acompanhamento e auxílio nos estudos de inclusões fluidas, bem como importantes discussões. Às Dras. Rosa Maria da Silveira Bello e Lucília Aparecida Ramos de Oliveira pelos valiosos comentários no artigo sobre inclusões fluidas. À Professora Dra. Janaina Bastos Depianti pela realização das análises de espectroscopia de absorção ótica e ressonância paramagnética eletrônica e discussão dos resultados.

À Pró-reitoria de Pós-graduação (PRPg) da UFMG e ao Programa de Pós-graduação em Geologia Do Instituto de Geociências (IGC) da UFMG por possibilitarem a realização deste trabalho. Agradeço também ao Centro de Pesquisa Professor Manoel Teixeira da Costa (CPMTC-IGC/UFMG), onde parte dos trabalhos foram desenvolvidos. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, a quem agradeço. À Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais (CODEMIG), pelo financiamento dos trabalhos de campo e confecção de lâminas delgadas durante a execução do Projeto Triângulo Mineiro, coordenado pelo Professor Dr. Antônio Carlos Pedrosa Soares.

Aos colegas, professores e funcionários do Instituto de Geociências da UFMG e ao próprio Instituto, por permitir o uso de suas instalações, laboratórios e veículos.

Aos meus pais, Marie Claire e Cláudio, e minha irmã Guanayra, pelo amor e apoio incondicional. Ao meu companheiro Agenor, pela enorme paciência e compreensão, e suporte em todas as horas. À minha filha Iris, que mesmo antes de nascer já me acompanhava nos trabalhos de campo e laboratórios, e me motivava a prosseguir e concluir este trabalho.

À UFMG, Instituição que me ofereceu, desde a graduação, educação pública, gratuita e de qualidade, e muito além disso, o acolhimento de uma segunda casa.

E finalmente a todas as pessoas que não foram citadas aqui, mas que de alguma forma influenciaram e me ajudaram na realização deste trabalho.

Resumo

Em Minas Gerais, depósitos de quartzo ametista ocorrem associados a três principais ambientes geológicos: (1) cavidades de basaltos (geodos) da Formação Serra Geral, na região do Triângulo Mineiro; (2) pegmatitos da Província Pegmatítica Oriental do Brasil, no nordeste do Estado, e; (3) veios hidrotermais de quartzo, como aqueles associados à Serra do Espinhaço e suas adjacências. Com o objetivo de investigar as diferenças mineralógicas e genéticas em ametistas formadas nos ambientes geológicos citados, foram estudados depósitos e ocorrências de ametista conhecidos em cada um desses ambientes de formação. Análises geoquímicas sobre basaltos da Formação Serra Geral indicaram que tais rochas apresentam altos teores de Ti e baixos de voláteis, tratando-se de rochas quimicamente similares às encaixantes dos depósitos de classe mundial presentes na região do Alto Rio Uruguai (Rio Grande do Sul), embora estas últimas apresentem quantidades maiores de voláteis. Os depósitos de ametista em pegmatitos de Minas Gerais não têm sido localizados com exatidão, e assim estudou-se uma ocorrência em Pancas (Espírito Santo), próximo à fronteira com Minas Gerais. Os depósitos inseridos em unidades do Supergrupo Espinhaço são os de Grão Mogol e Buenópolis. Nas adjacências, o depósito de Felício dos Santos insere-se em unidades do Grupo Macaúbas, enquanto a jazida de Montezuma ocorre no contexto do Grupo Santo Onofre. Com o objetivo de obter dados relativos às diferentes condições de cristalização do mineral, estudos petrográficos e microtermométricos em inclusões fluidas foram conduzidos em amostras de ametista de algumas destas localidades. As ametistas de cavidades de basaltos apresentaram apenas inclusões fluidas aquosas monofásicas, que sugerem um ambiente de formação de baixa temperatura. No caso das ametistas de veios hidrotermais e de pegmatito, as inclusões fluidas podem ser aquosas monofásicas, aquosas bifásicas, aquocarbônicas trifásicas ou ainda aquosas trifásicas, com a presença de halita. A composição carbônica do sistema H_2O-CO_2-NaCl foi confirmada por análises de espectroscopia Raman, e sugere uma fonte metamórfica ou magmática para os fluidos. Amostras de veios hidrotermais mostram valores de salinidade variando entre 2,4 e 9,7% eq. NaCl, representando fluidos de salinidade baixa a moderada. Com base nas temperaturas de homogeneização obtidas pelos ensaios de aquecimento, foram consideradas no mínimo duas gerações de fluidos nestas amostras. A primeira

apresentou temperaturas mínimas de aprisionamento variando entre 249°C e 391°C, enquanto a segunda registrou temperaturas entre 82°C e 203°C. Inclusões fluidas aprisionadas em ametista de pegmatito apresentam salinidades moderadas com a maior parte dos valores entre 15 e 25% eq. NaCl, refletindo elevados conteúdos de sais nos fluidos formadores de pegmatitos. Também foram interpretadas duas diferentes gerações de fluidos, em que a primeira apresentou temperaturas mínimas de aprisionamento entre 268°C e 375°C e a segunda entre 125°C e 247°C. Ametista dos ambientes hidrotermal e pegmatítico pode apresentar inclusões sólidas de hematita, indicando um fluido mineralizante rico em ferro e assim sugerindo uma possível origem magmática para o fluido. A fim de contribuir com o entendimento das causas da cor na ametista, estudos analíticos de amostras em estado natural, após irradiação por raios gama e tratamentos térmicos foram realizados com as técnicas de absorção ótica e ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Das medidas de absorção ótica, observou-se que o aquecimento elimina ou atenua as bandas inicialmente presentes próximas de 375 nm e 530 nm, e a irradiação promove o reaparecimento ou intensificação destas bandas, relacionadas aos centros de cor da ametista. As análises de EPR mostraram que a irradiação elimina vários sinais atribuídos a centros relacionados com impurezas de Fe³⁺, e intensifica um sinal isotrópico próximo a 340 mT, principalmente nas amostras que adquiriram cor violeta mais intensa. Após aquecimento a 450° C, os sinais próximos de 340 mT desaparecem. As mudanças nas linhas após os tratamentos realizados podem estar relacionadas à conversão de íons Fe³⁺ em Fe⁴⁺, resultando no aparecimento ou remoção da cor.

Palavras-chave: Ametista. Quartzo. Inclusões fluidas. Causas de cor. Minas Gerais.

Abstract

In Minas Gerais State, amethyst quartz deposits occur associated to three different geological environments: (1) cavities within basalts (geodes) of the Serra Geral Formation, in Triângulo Mineiro region; (2) pegmatites from the Eastern Brazilian Pegmatite Province, at northeast of the State, and; (3) hydrothermal quartz veins, such as those associated to the Espinhaço Mountain Range and vicinities. In order to investigate mineralogical and genetic differences in amethyst from environments cited above, amethyst deposits and occurrences were studied in each one of the geologic environments. Geochemical analyses on basalts from the Serra Geral Formation indicated that such rocks have high titanium content and low volatiles. They also revealed chemical similarity to the host rocks of the world class deposits present at Rio Grande do Sul State, although those latter have higher volatiles contents. Amethyst deposits in pegmatite from Minas Gerais have not been exactly localized, so one occurrence from Pancas (Espírito Santo State), close to the boundary of Minas Gerais State, was studied. The deposits located in Espinhaço Supergroup unities are those from Grão Mogol and Buenópolis. In the vicinities, the deposit from Felício dos Santos is inserted in Macaúbas Group unities, whereas the Montezuma Mine occur within the context of the Santo Onofre Group. In order to obtain data relative to the crystallization conditions of this mineral in that different genetic environments, fluid inclusion studies including petrography and microtermometry have been conducted in amethyst samples from some of those localities. Amethysts from basalt cavities showed only aqueous one-phase inclusions, suggesting a low temperature formation environment. With respect to amethyst from hydrothermal veins and pegmatite, fluid inclusions can be either aqueous one-phase, aqueous two-phase, aquocarbonic three-phase or aqueous three-phase, with halite. The carbonic composition of the system H_2O-CO_2-NaCl was confirmed by Raman spectroscopy analyses, and suggests metamorphic or magmatic source for the fluids. Samples from hydrothermal veins show salinity values varying from 2,4 to 9,7 wt.% NaCl equivalent, representing low to moderate salinity fluids. Based on homogenization temperatures obtained during heating experiments, at least two generations of fluids were considered in these samples. The first one showed minimum trapping temperatures between 249° C and 391°, and the second registered temperatures between 82°C and 203°C. Fluid inclusions trapped in

amethyst from a pegmatite body have moderate salinity with most values lying between 15 and 25 wt.% NaCl equivalent, reflecting elevated salt content in pegmatite forming fluids. Two different fluid generations were also interpreted, with the first one showing minimum trapping temperatures between 268° C and 375° C and the second from 125°C to 247°C. Amethyst from both hydrothermal vein and pegmatite environments show hematite solid inclusions, indicating that mineralizing fluid was Fe-rich and hence suggesting a possible magmatic origin for the fluid. In order to contribute to the understanding of amethyst causes of color, analytical studies of natural samples as well as gamma ray irradiated and heat-treated samples were conducted using optical absorption and electron paramagnetic resonance (EPR) techniques. From optical absorption analyses, it was observed that heating eliminates or attenuates bands initially present close to 375 and 530 nm, and irradiation restores or intensifies such bands, related to amethyst color centers. EPR analyses showed that irradiation eliminates several signals attributed to centers related to Fe³⁺ impurities, and reinforces an isotropic signal close to 340 mT, especially in samples which acquired darker violet color. After heating at 450° C, signals close to 340 mT disappear. Changes in signals after treatments conducted in amethyst samples may be related to the conversion of Fe³⁺ ions into Fe⁴⁺ ones, resulting in amethyst color acquisition or disappearance.

Keywords: Amethyst. Quartz. Fluid inclusions. Causes of color. Minas Gerais.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1: Mapa de localização dos depósitos/ocorrências de ametistas estudados neste trabalho.....	22
Figura 1.2: Amostras coletadas na região do Triângulo Mineiro. A) Fragmentos de basalto da Fazenda Barreiro, Pedreira Incopol e Estrela do Sul (afloramento de basalto sem ocorrência de ametista). B) Cristais de ametista coletados na Fazenda Barreiro. C) Fragmento de geodo de quartzo hialino e criptocristalino. D) Fragmento de geodo de quartzo criptocristalino.....	26
Figura 1.3: Amostras coletadas na Pedreira Incopol (Ituiutaba). A) Cavidade de basalto preenchida por calcita. B) Amostra de basalto amigdaloidal. C) Detalhe de uma das amígdalas preenchidas por esmectita. D) Fragmento de basalto com cavidade preenchida por ametista.....	27
Figura 1.4: A) Fragmentos de geodo coletado na ocorrência de Tembezinho (Nova Ponte). B) Cristais de ametista coletados na Fazenda Sobrado (Felício dos Santos). C) Cristais de ametista coletados na Fazenda Tábua (Montezuma). D) Agregado de ametista sobre quartzo leitoso coletado na Fazenda Itajobi (Pancas).	28
Figura 2.1: Mapa de Minas Gerais e adjacências, mostrando a localização aproximada dos depósitos/ocorrências descritos neste trabalho. 1- Tupaciguara, 2- Felício dos Santos, 3- Buenópolis, 4- Grão Mogol, 5- Montezuma, 6- Pancas (ES).	40
Figura 2.2: Geologia simplificada da região do Triângulo Mineiro (modificado de Pinto e Silva, 2014), ressaltando a distribuição do vulcanismo Serra Geral com a localização das ocorrências de ametista descritas em Dias et al. (2019a). 1: Fazenda Barreiro (Tupaciguara); 2: Pedreira Incopol (Ituiutaba); 3: Tembezinho (Nova Ponte).	41
Figura 2.3: A – Aspecto geral do regolito basáltico que hospeda a mineralização da Fazenda Barreiro. B – Detalhe das escavações desenvolvidas nas partes mais intemperizadas do depósito.....	43
Figura 2.4: A) Imagem Google da dobra fechada a isoclinal que provavelmente controla o depósito de ametista de Montezuma, onde a mineralização ocorre no plano axial da mesma. B) Vista da entrada da galeria principal da mina. C) Material de rejeito de coloração esverdeada. D) Ametista de Montezuma (ao centro) transformada em prasiolita pelo aquecimento em cerca de 550°C (conforme Schultz-Güttler, 2007). .	45
Figura 2.5: Vistas parciais da ocorrência da Fazenda Sobrado. A) Área de lavra mais antiga, abandonada. B) Escavações recentes com fragmentos de quartzo leitoso e hialino em meio ao xisto encaixante intensamente alterado.	47
Figura 2.6: A - Vista parcial da entrada da escavação no depósito da Fazenda Riacho do Barreiro. B - Porção de veio de quartzo hialino com cristais euédricos.....	48
Figura 2.7: A) Vista geral da ocorrência de Pancas, em área rebaixada entre as intrusões graníticas. B) Área de dragagem de depósito aluvionar da região de Pancas. C) Amostra coletada na região de Pancas, mostrando a base de quartzo hialino e as extremidades termi terminadas em ametista de cor roxa intensa.	50
Figura 2.8: A) Vista geral do depósito da Fazenda Rainha. B) Área de extração na cascalheira coluvionar.....	52

Figura 3.1: Distribuição espacial aproximada das rochas vulcânicas da Formação Serra Geral (modificado de Hartmann, 2014), ressaltando a nordeste a região das ocorrências estudadas no Triângulo Mineiro (MG).....	59
Figura 3.2: Geologia simplificada da região do Triângulo Mineiro (modificado de Pinto e Silva, 2014), ressaltando a distribuição da Formação Serra Geral com a localização das ocorrências de ametista estudadas neste trabalho. 1: Fazenda Barreiro (Tupaciguara); 2: P Pedreira Incopol (Ituiutaba); 3: Tembezinho (Nova Ponte).....	60
Figura 3.3: Modelo idealizado da formação de um geodo de ametista em cavidade basáltica (conforme Commin-Fischer et al., 2010; modificado; figura esquemática; sem escala).....	62
Figura 3.4: Aspectos gerais da rocha no nível inferior ao depósito da Fazenda Barreiro. A) Vista parcial do afloramento de basalto fraturado do nível inferior do depósito em corte da Rodovia BR-452. B) Neste mesmo afloramento, ocorrem feições de esfoliação esferoidal. C) Preenchimento de cavidade com quartzo leitoso, em forma de veio (seta). D) Detalhe de outros preenchimentos, com quartzo hialino drusiforme de forma irregular (setas).	64
Figura 3.5: Fotomicrografias do basalto inferior, maciço, da Fazenda Barreiro. A) Aspecto geral da matriz da rocha (polarizadores cruzados), composta por plagioclásio (Pl), clinopiroxênio (Cpx) e vidro vulcânico (Vv). B) Mesma imagem anterior, evidenciando os opacos xenomórficos (Op) (polarizadores descruzados). C) Detalhe dos fenocristais de piroxênio (polarizadores cruzados). D) Mesma imagem anterior (polarizadores descruzados).	65
Figura 3.6: Fotomicrografias do basalto superior, vesicular (Fazenda Barreiro), portador da mineralização. A) Aspecto geral da matriz da rocha, composta por plagioclásio, clinopiroxênio e vidro vulcânico, além de óxidos/hidróxidos de ferro (Ox) secundários nos interstícios da matriz (polarizadores cruzados). B) Mesma imagem anterior (polarizadores descruzados). C) Cavidade preenchida por esmectita (Sm) (polarizadores cruzados). D) Mesma imagem anterior (polarizadores descruzados).	66
Figura 3.7: Difratoograma de amostra de argilomineral esverdeado da Fazenda Barreiro, após glicolação, com o pico principal (15,90475 Å) comprovando a presença de esmectita.	67
Figura 3.8: Imagens de campo do depósito da Fazenda Barreiro. A) Vista geral da fazenda. B) Vista geral do depósito. C) Lote de cristais quebrados, aparentemente rejeitados na lavra, onde se resalta a perda intensa de cor na maioria das amostras. D) Amostras recuperadas com coloração mais intensa. E) Fragmento de geodo típico desta localidade, com formato cônico. F) Parte de geodo preenchido por quartzo incolor e quartzo microcristalino ao centro.	68
Figura 3.9: Imagens de campo da Pedreira Incopol. A) Visão do nível inferior da mina, onde o basalto mostra feições de entablamento, sendo explotado para a produção de brita e pó de rocha. B) Porção superior da mina, em que ocorre o basalto mineralizado com quartzo incolor a leitoso e ametista, destacando a forte alteração hidrotermal da rocha. C) Amostra de ametista preenchendo fratura irregular em basalto deste nível superior. D) Cavidade de formato irregular preenchida por quartzo + calcita.	69
Figura 3.10: Fotomicrografias do basalto inferior, maciço, da Pedreira Incopol. A) Fenocristais alterados de plagioclásio (Pl), e clinopiroxênio (Cpx), da matriz da rocha	

(polarizadores cruzados). B) Mesma imagem anterior (polarizadores descruzados). C) Agregado de calcedônia (Cl) preenchendo cavidade (polarizadores cruzados), e vidro vulcânico (Vv) exibindo desvitrificação. D) Mesma imagem anterior (polarizadores descruzados)..... 71

Figura 3.11: Fotomicrografias do basalto superior, vesicular da Pedreira Incopol. A) Fenocristais de plagioclásio (Pl) e clinopiroxênio (Cpx) exibindo textura glomeroporfirítica (polarizadores cruzados). B) Mesma imagem anterior (polarizadores descruzados). C) Agregado de esmectita (Sm) preenchendo cavidade da rocha (polarizadores cruzados). D) Mesma imagem anterior (polarizadores descruzados). 72

Figura 3.12: Difratoograma de amostra de argilomineral esverdeado da Pedreira Incopol, após glicolação, com o pico principal (16,51718 Å) comprovando a presença de esmectita. 73

Figura 3.13: Amostras coletadas na ocorrência de Tembezinho. A) Geodo semi-esférico de quartzo hialino encontrado no solo basáltico da ocorrência de Tembezinho. B) Cristais desagregados de quartzo a partir de geodos alterados dessa mesma área. 73

Figura 3.14: Diagrama TAS (total de álcalis x sílica) das rochas básicas analisadas (círculos verdes) em comparação com as multianálises de rochas congêneres do Rio Grande do Sul (A) e Uruguai (B). 1, Fazenda Barreiro, nível basal. 2, Fazenda Barreiro, nível superior. 3, Pedreira Incopol, nível basal. 4, Pedreira Incopol, nível superior. 5, Estrela do Sul. 6, Nova Ponte. 76

Figure 4.1: Map of Minas Gerais State indicating the sample locations: 1- Tupaciguara (amethyst from basaltic rocks), 2- Felício dos Santos (amethyst from metamorphic quartz veins), and 3- Pancas (amethyst from granitic pegmatite). The basalt, hydrothermal and pegmatitic domains are shown. Based on Pinto and Silva (2014). 84

Figure 4.2: Selected amethyst samples. A) Crystals from basalt cavity of Tupaciguara. B) sample from hydrothermal vein of Felício dos Santos. 85

Figure 4.3: A) Amethyst crystal aggregate from pegmatite (Pancas county). B) Detail of hematite solid inclusions in the same sample; and (c) thin section from this sample after making the cuts with a cutting wheel, delimiting the regions selected in the mapping stage. 85

Figure 4.4: Simplified geological context of Tupaciguara region. Based on Valente et al. (2004). 87

Figure 4.5: A) General view of the regolith where amethyst crystals were recovered. B) Geode fragment typical for this locality, with conical shape. C) General aspect of the host rock's matrix, composed of plagioclase, clinopyroxene and volcanic glass, besides smectite filling cavity (crossed polarizers). D) Same picture as the previous (uncrossed polarizers). 88

Figure 4.6: Simplified geological context of Felício dos Santos region. Based on Tupinambá et al. (2012) and Fogaça (2012). 89

Figure 4.7: A) Recent excavations at Sobrado Farm, Felício dos Santos, in intensely weathered mica-quartz schist, showing milky and hyaline quartz fragments. B)

Amethyst samples associated with kaolin and milky or colorless quartz. The upper end of the crystals has a dark violet hue.	90
Figure 4.8: Simplified geological context of Pancas region. Based on Leite et al. (2004).	91
Figure 4.9: Photomicrographies of fluid inclusions in basalt cavity amethyst. A) Trails (blue arrows) and clouds (red arrows and ellipses) of one-phase inclusions inside the crystal. B) Detail of elongated one-phase inclusions with necking-down features.....	93
Figure 4.10: A) Scanned surface of hydrothermal vein (Felício dos Santos) sample 1, showing location of photomicrographies B to K. B-D) Type II two-phase aqueous fluid inclusions (100x zoom). E-K) Type III two-phase aqueous fluid inclusions (100x zoom). Dashed line shows a growth zone; ellipse delimitates the region of occurrence of aqueous carbonic inclusions. L: aqueous liquid; V: water vapor; T_h : total homogenization temperature.....	94
Figure 4.11: Photomicrographies of type I three-phase aqueouscarbonic fluid inclusions trapped in amethyst quartz from hydrothermal vein (Felício dos Santos sample 1). L_{H_2O} : aqueous liquid; L_{CO_2} : CO_2 liquid; V_{CO_2} : CO_2 vapor; T_h : total homogenization temperature.....	95
Figure 4.12: A) Thin section sketch of hydrothermal vein sample 2 (Felício dos Santos), with main fractures and regions selected for cutting. B) Chip I after making the cuts with a cutting wheel, in the regions shown at A, showing FIAs measured. C) Photomicrographies of hematite solid inclusions observed in this sample.	96
Figure 4.13: A) Hydrothermal vein (Felício dos Santos) sample 2, showing part of chip I and blue mark where the chip was cut, FIA 5 delimited at the right side (2,5x zoom). B) Type I three-phase aqueouscarbonic inclusions cloud - FIA 5, red dashed line marks inclusion shown at C (10x zoom). C) FIA 5 inclusion in detail (50x zoom). D) FIA 5 inclusions in detail (100x zoom). E) FIA of type II two-phase aqueous inclusions crosscutting a FIA of type I very small aqueous carbonic inclusions (10x zoom). F) Clusters of type III one-phase aqueous inclusions and trails of types II and III inclusions.....	97
Figure 4.14: A) Pancas pegmatite sample, showing location of figures B, C and D. B) Type II three-phase aqueous inclusions FIA. C) Type III two-phase aqueous inclusions FIA. D) Type I three-phase aqueouscarbonic inclusions FIA.	99
Figure 4.15: Histograms of A) Eutectic; B) Final ice melting; C) Clathrate melting; D) Total homogenization temperatures for the samples from hydrothermal vein (Felício dos Santos - FS1 and FS2) and pegmatite (Pancas - P01).	100
Figure 4.16: Binary diagram of salinity x homogenization temperatures. FS1: Felício dos Santos hydrothermal vein - sample 1; FS2: Felício dos Santos hydrothermal vein - sample 2; P01: Pancas pegmatite sample. Ellipses delimitate FIAs of samples from hydrothermal vein (Felício dos Santos); arrow delimitates most samples from pegmatite (Pancas).	101
Figure 4.17: Raman analyses of type I aqueous carbonic inclusions from sample FS2 chip I. A) FIA 1. B) FIA 5. C) FIA 6. D) FIA 6a. Green crosses mark approximate analysis spots.....	105
Figure 5.1: Geology of the neighboring region between the Minas Gerais and Bahia states with the several recognized units of the Macaúbas Group (Neoproterozoic)	

highlighted in shades of grey, and the “Serra da Inhaúma” (Paleoproterozoic) sequence within this context (according to Souza et al., 2004a,b, respectively Brasília and Salvador sheets, modified).	114
Figure 5.2: A) View to the Montezuma town from the Anta Gorda amethyst mine. B) Host quartzite of the mineralized veins, in this local showing the gentle bedding. C) The mine main gallery entrance (NNE direction). D) Pile of amethyst samples which turned greened due to long term sun exposure.....	115
Figure 5.3: A) Google Earth view from the tight to isoclinal fold present in the quartzites at the Montezuma’s amethyst deposit area (red arrow 1), Minas Gerais, where mineralization occurs at the axial surface of the fold (red dashed line). B) Coruja mountain (Bahia), with Coruja (red arrow 2) and Tibério (red arrow 3) deposits.	117
Figure 5.4: A) General aspect of the quartzites that sustain Coruja mountain, seen from the homonymous mine. B) Storage of mined material, protected from the sun to avoid color changes. C) Shaft attaining mineralized vein, currently worked at about 20 m deep. D) Amethyst vein (v – contact marked with red dashed line) viewed at its superficial exposure.	119
Figure 5.5: A) Ruiniform quartzites showing a vertical foliation which is typical in Tibério’s mine. B) Aspect of the main pit that goes down to the vein being currently mined at around 30 m deep. C) Part of an amethyst vein in the host quartzite. D) Hand selected amethyst batch with deeper color.	121
Figura 6.1: Mecanismos de formação e destruição de centros de cor em quartzo ametista. A) Tetraedro ideal (SiO ₄) ⁴⁻ do quartzo, sem impurezas. B) Tetraedro do quartzo após substituição do silício pelo ferro com compensação de carga por um íon de lítio. C) Criação do centro de cor da ametista após irradiação por raios X. D) Destruição do centro de cor após aquecimento.	131
Figura 6.2: Espectros de absorção das amostras. A) 1: natural, irradiada e aquecida. B) 2: natural, aquecida, aquecida/irradiada e reaquecida. C) 3: natural, aquecida, aquecida/irradiada e reaquecida. D) 4: natural, irradiada e aquecida.	137
Figura 6.3: Espectros de EPR da amostra 1 natural, irradiada e aquecida.....	139
Figura 6.4: Espectros de EPR da amostra 2 natural, aquecida, irradiada e reaquecida.	141
Figura 6.5: Espectros de EPR da amostra 3 natural, aquecida, irradiada e reaquecida.	141
Figura 6.6: Espectros de EPR da amostra 4 natural, irradiada e aquecida.....	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Principais informações sobre os locais estudados.....	25
Tabela 3.1: Análises químicas por ICP-OES das rochas básicas analisadas. Amostras: 1 – Fazenda Barreiro, nível inferior. 2 – Fazenda Barreiro, nível superior. 3 – Pedreira Incopol, nível inferior. 4 – Pedreira Incopol, nível superior. 5 – Amostra ES-038. 6 – Amostra NP-013 (Análises Lab. SGS-GEOSOL; dados de óxidos em % em peso, elementos em ppm; todo ferro como Fe ³⁺ ; (<) – abaixo do limite de detecção).	744
Table 4.1: Main information about the three different locations sampled.....	84
Table 4.2: Microthermometric results of pseudosecondary fluid inclusion assemblages in amethyst sample from Felício dos Santos' hydrothermal vein (FS1).....	102
Table 4.3: Microthermometric results of pseudosecondary fluid inclusion assemblages in amethyst sample from Felício dos Santos' hydrothermal vein (FS2).....	103
Table 4.4: Microthermometric results of pseudosecondary fluid inclusion assemblages in amethyst sample from Pancas pegmatite (P01).....	104
Tabela 7.1: Resumo das principais características das mineralizações de ametista dos diferentes ambientes geológicos.....	144

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CODEMIG	Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais
CPMTC	Centro de Pesquisa Professor Manoel Teixeira da Costa
DEMIN	Departamento de Engenharia de Minas
EE	Escola de Engenharia
EAO	espectroscopia de absorção ótica
EPR	ressonância paramagnética eletrônica
FIA	<i>fluid inclusion assemblage</i>
ICEx	Instituto de Ciências Exatas
ICP-AES	<i>Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry</i>
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
ICP-MS	<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
IGC	Instituto de Geociências
Ma	Milhões de anos
PRPg	Pró-reitoria de Pós-graduação
REM	Revista Escola de Minas - International Engineering Journal
UFBA	Universidade Federal da Bahia
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais

Abreviações de nomes de minerais

Cl	Calcedônia
Cpx	Clinopiroxênio
Op	Opacos
Ox	Óxidos/hidróxidos de ferro

Pl	Plagioclásio
Sm	Esmectita
Vv	Vidro vulcânico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	20
1.1. Considerações gerais.....	20
1.2. Localização das áreas	21
1.3. Objetivos	23
1.4. Justificativa	23
1.5. Metodologia.....	24
1.5.1. Revisão bibliográfica.....	24
1.5.2. Trabalhos de campo e amostragem	24
1.5.3. Estudos petrográficos	28
1.5.4. Análises geoquímicas.....	29
1.5.5. Análises de difração de raios X	29
1.5.6. Ensaio de aquecimento	30
1.5.7. Análises de ressonância paramagnética eletrônica - EPR	30
1.5.8. Análises de espectroscopia de absorção ótica	31
1.5.9. Estudos de inclusões fluidas	32
1.6. Estruturação da tese	34
2. ARTIGO 1: “DEPÓSITOS DE QUARTZO AMETISTA EM MINAS GERAIS”...36	
2.1. Introdução	38
2.2. Metodologia.....	39
2.3. Resultados.....	39
2.3.1. Ambiente vulcânico.....	40
2.3.1.1. Fazenda Barreiro.....	42
2.3.2. Ambiente hidrotermal.....	43
2.3.2.1. Montezuma.....	44
2.3.2.2. Felício dos Santos.....	46
2.3.2.3. Grão Mogol.....	47
2.3.3. Ambiente pegmatítico	48
2.3.3.1. Pancas.....	49
2.3.4. Ambiente secundário coluvionar.....	51
2.3.4.1. Buenópolis.....	51
2.3.5. Discussões	52
2.4. Conclusão.....	53
2.5. Agradecimentos.....	53

3. ARTIGO 2: “OCORRÊNCIAS DE AMETISTA EM BASALTOS DO TRIÂNGULO MINEIRO (MINAS GERAIS): DESCRIÇÃO E COMPARAÇÕES COM DEPÓSITOS SIMILARES DO RIO GRANDE DO SUL”	55
3.1. Introdução	58
3.2. Área, material e métodos	58
3.3. Resultados	63
3.3.1. Fazenda Barreiro.....	63
3.3.1. Pedreira Incopol.....	68
3.3.2. Tembezinho	71
3.3.3. Geoquímica dos basaltos encaixantes	73
3.4. Discussão dos resultados	77
3.5. Conclusões	78
3.6. Agradecimentos	79
4. ARTIGO 3: “FLUID INCLUSIONS IN AMETHYST QUARTZ OF DIFFERENT GEOLOGICAL ENVIRONMENTS FROM BRAZIL”	80
4.1. Introduction	82
4.2. Materials and methods	83
4.3. Geological context	87
4.3.1. Basalt cavity amethyst	87
4.3.2. Hydrothermal vein amethyst	89
4.3.3. Pegmatite amethyst	90
4.4. Results	92
4.4.1. Mapping and classification of fluid inclusions	92
4.4.1.1. Basalt cavity amethyst.....	92
4.4.1.2. Hydrothermal vein amethyst sample 1.....	93
4.4.1.3. Hydrothermal vein amethyst sample 2.....	96
4.4.1.4. Pegmatite amethyst.....	98
4.4.2. Microthermometry of the fluid inclusions.....	99
4.4.2.1. Hydrothermal vein amethyst sample 1.....	101
4.4.2.2. Hydrothermal vein amethyst sample 2.....	102
4.4.2.3. Pegmatite amethyst.....	103
4.4.3. Raman spectroscopy of the fluid inclusions	105
4.5. Discussions	106
4.6. Concluding remarks	108
4.7. Acknowledgements	108

5. ARTIGO 4: “AMETHYST/PRASIOLITE DEPOSITS FROM MONTEZUMA AND SURROUND AREAS (MINAS GERAIS AND BAHIA STATES)”	110
5.1. Introduction	111
5.2. Regional geology on the bordering Minas Gerais - Bahia.....	112
5.3. Geology of Montezuma deposit (MG).....	115
5.4. Geology of Coruja deposit (BA).....	118
5.5. Geology of Tibério deposit (BA).....	120
5.6. Amethyst – prasiolite mineralogical aspects	122
5.7. Discussions.....	122
5.8. Concluding remarks	123
6. ARTIGO 5: “QUARTZO AMETISTA DE DIFERENTES AMBIENTES GEOLÓGICOS DE MINAS GERAIS, BRASIL - UM ESTUDO DOS CENTROS DE COR FRENTE A TRATAMENTOS TÉRMICOS E IRRADIAÇÃO IONIZANTE ATRAVÉS DE ABSORÇÃO ÓTICA E RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA”	125
6.1. Introdução	127
6.2. Causas da cor na ametista.....	128
6.3. Contexto geológico dos depósitos de quartzo	133
6.3.1. Ambiente vulcânico.....	133
6.3.2. Ambiente metamórfico-hidrotermal.....	134
6.4. Materiais e métodos	135
6.5. Resultados e discussões	136
6.5.1. Tratamentos térmicos	136
6.5.2. Espectroscopia de absorção óptica.....	136
6.5.3. Análises de EPR.....	138
6.6. Conclusões.....	142
7. CONCLUSÃO GERAL	144
REFERÊNCIAS	147

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações gerais

O Estado de Minas Gerais é o principal produtor de gemas no Brasil (Tomi et al., 2018). O quartzo está entre os minerais mais comuns e explorados, e possui aplicação tanto industrial como gemológica, além de interesse como mineral de coleção. Dentre as suas diversas variedades coloridas, a ametista é uma das mais apreciadas pelos comerciantes e fabricantes de joias, além de atrair o interesse de esotéricos.

Neste Estado, ela ocorre em vários ambientes geológicos distintos: em cavidades de basaltos, em pegmatitos graníticos, em veios de quartzo hidrotermal e também em depósitos aluvionares e coluvionares. No entanto, os depósitos em veios hidrotermais da Serra do Espinhaço são responsáveis pelos maiores volumes de pesquisas e ocorrências (e.g., Moraes, 1936; Bruni e Schobbenhaus Filho, 1976; Cassedanne e Cassedanne, 1975, 1976, 1977; Chaves e Coutinho, 1992; Karfunkel et al., 1998). A presença de ametista em pegmatitos graníticos não é comum, e ocorrências em cavidades de basaltos e depósitos aluvionares e coluvionares existem, embora com poucos relatos sobre elas (Leonardos, 1956; Mattos, 1974; Favacho-Silva, 2000).

Parte da produção de quartzo considerada de menor valor possui potencial para melhoramento e aquisição de cor através de irradiação e/ou tratamentos térmicos (Favacho-Silva, 2000). A resposta a tais tratamentos pode ser diferente para amostras de proveniências distintas, e deve ser melhor estudada. Além disto, é importante compreender como o ambiente de formação da ametista afeta sua aquisição de cor e também a estabilidade da mesma.

Assim, neste trabalho são apresentados aspectos geológicos e mineralógicos de depósitos e ocorrências dos distintos ambientes geológicos em Minas Gerais, incluindo estudos petrográficos e de inclusões fluidas, além de ensaios de

aquecimento e irradiação por raios gama, combinados com análises de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e espectroscopia de absorção óptica (EAO), visando contribuir com o conhecimento acerca dos diferentes ambientes de formação da ametista e suas causas de cor.

Os depósitos/ocorrências estudados no ambiente vulcânico foram os da Fazenda Barreiro (Tupaciguara/MG), da Pedreira Incopol (Ituiutaba/MG) e de Tembezinho (Nova Ponte/MG); no ambiente de veios hidrotermais: Fazenda Sobrado (Felício dos Santos/MG), Fazenda Riacho do Barreiro (Grão Mogol/MG), Fazenda Rainha (Buenópolis/MG), Fazenda Tábua (Montezuma/MG), Mina da Coruja (Condeúba/BA), Mina do Tibério (Cordeiros/BA), sendo que as duas últimas se localizam próximo à fronteira entre MG e BA; no ambiente pegmatítico foi estudada a ocorrência da Fazenda Itajobi (Pancas, ES), também próximo à fronteira com MG.

1.2. Localização das áreas

A localização dos depósitos e ocorrências estudados nos diferentes ambientes geológicos é mostrada na Figura 1.1.

Os depósitos e ocorrências de ametista em ambiente vulcânico de Minas Gerais se localizam na região do Triângulo Mineiro, acessada a partir de Belo Horizonte pela BR-262 por 368 km até Araxá. A partir daí toma-se a MG-452 por 105 km até Nova Ponte. O trajeto entre Nova Ponte e Estrela do Sul é feito pela MG-190 e MG-223 por cerca de 90 km. O trajeto até Ituiutaba, a partir de Nova Ponte, se dá pela BR-452 por 70 km e em seguida pela BR-365 por mais 140 km. Pela BR-452 também é possível acessar a cidade de Tupaciguara a partir de Nova Ponte, após 140 km.

O acesso aos depósitos em veios hidrotermais se dá a partir da cidade de Diamantina, que dista 296 km da capital mineira. Inicialmente toma-se a BR-040 por 93 km, e em seguida a MG-231 por 70 km até Curvelo. Após 125 km pela BR-259 chega-se em Diamantina. A partir daí, o acesso a Felício dos Santos é feito por 77 km pela BR-367 por 45 km, e mais 32 km pela MG-214 e MG-317. Até o depósito, são

mais cerca de 15 km por estradas municipais em direção à localidade de Pedra Menina.

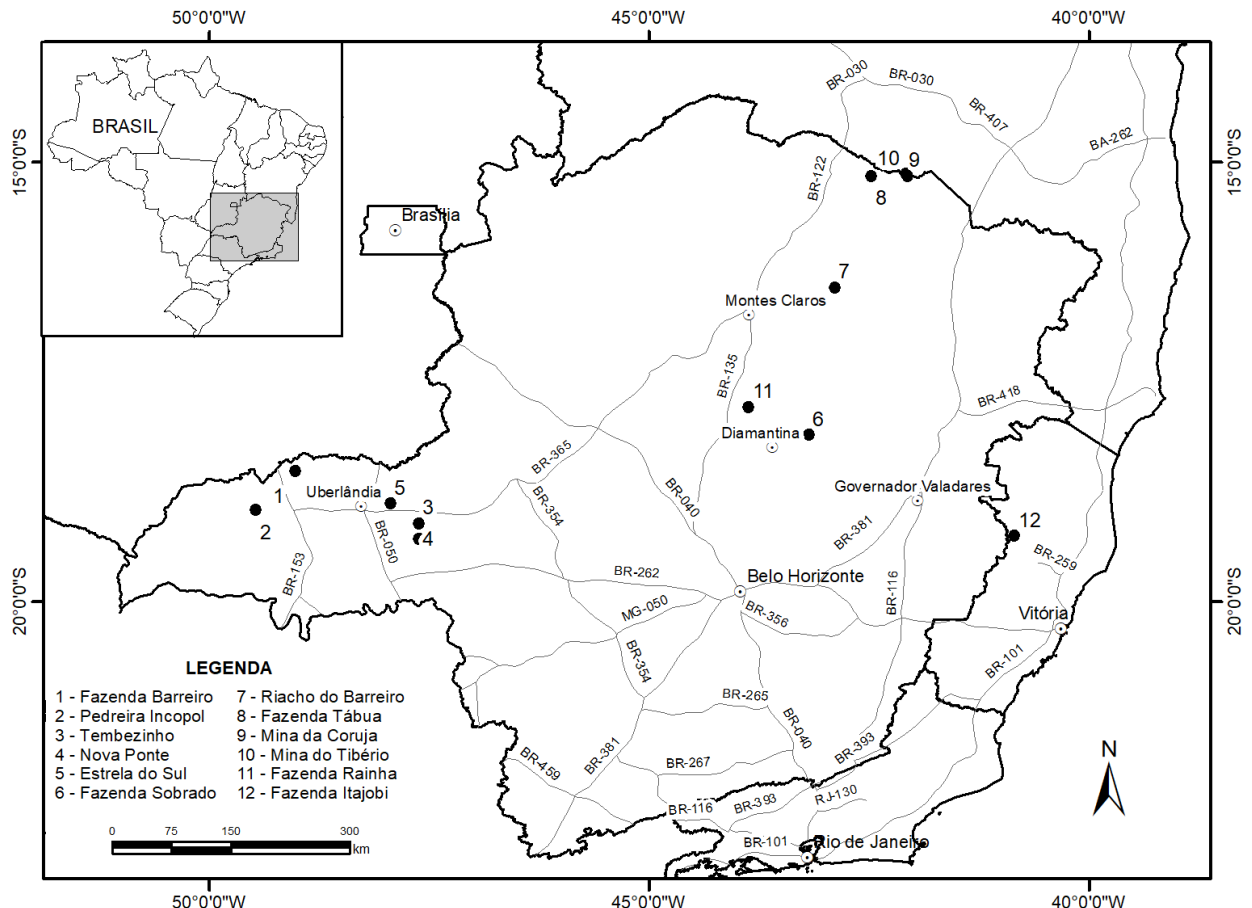


Figura 1.1: Mapa de localização dos depósitos/ocorrências de ametistas estudados neste trabalho.

A partir de Curvelo toma-se a BR-135 por 110 km para acessar Buenópolis. A distância de Grão Mogol a partir de Diamantina é de 373 km, passando pelas BR-367, BR-451 e BR-135 até Montes Claros por 227 km, e mais 92 km pela BR-251 e 54 km pela MG-307. O depósito só é acessado por trilhas na serra. Saindo de Montes Claros a distância até Montezuma é de 284 km, através da BR-122. Entre Montezuma e Condeúba o trajeto é de 81 km, passando pela fronteira entre Minas Gerais e Bahia, tomando-se a a rodovia não pavimentada BA-156. A partir de Condeúba acessa-se Cordeiros pela BA-148 por 18 km, igualmente não pavimentada.

Para se acessar a ocorrência de ametista no ambiente pegmatítico, em Pancas (ES), o trajeto total é de 530 km pela BR-381, passando por João Monlevade e

Governador Valadares. A partir de Central de Minas toma-se a ES-164 por 93 km até Pancas. A ocorrência é acessada por cerca de 10 km em estrada municipal.

1.3. Objetivos

O presente trabalho visa apresentar os resultados do projeto de doutoramento, as informações e dados obtidos e as conclusões da tese proposta. Tal projeto, por sua vez, teve como objetivo investigar as diferenças mineralógicas e genéticas em ametistas formadas em distintos ambientes geológicos. Os seguintes objetivos específicos podem ser citados:

- Descrever e comparar aspectos geológicos e mineralógicos de depósitos e ocorrências de ametista conhecidos em cada um desses ambientes de formação;
- Realizar estudos petrográficos e microtermométricos em inclusões fluidas aprisionadas em ametistas dos diferentes ambientes geológicos;
- Desenvolver experimentos de aquecimento e irradiação por raios gama, combinados com análises de EPR e EAO em amostras de ametista dos diferentes ambientes, buscando estabelecer uma relação entre o ambiente geológico e as causas de cor do mineral.

1.4. Justificativa

Minas Gerais possui destaque como grande produtor de gemas. A maior parte dessa produção, no entanto, é exportada no estado bruto. Segundo Favacho-Silva (2000), o quartzo pode agregar valores da ordem de 400% após tratamentos adequados. A lapidação e produção de joias agrega ainda mais valor às pedras, portanto o melhor entendimento científico e geológico sobre a formação deste mineral, em especial de sua variedade ametista, é fundamental para impulsionar a extração e aproveitamento do quartzo na cadeia produtiva de joias de Minas Gerais. Uma vez que a cor na ametista é oriunda da presença de impurezas de ferro associadas a íons

compensadores de carga cujas quantidades variam em função do ambiente geológico, torna-se relevante contribuir com o conhecimento acerca de sua formação e aquisição de cor, além de contribuir com o entendimento acerca das condições de cristalização da ametista nestes diferentes ambientes geológicos. Ademais, como as respostas a tratamentos térmicos/irradiação podem mostrar diferenças em função do ambiente geológico de formação da ametista, destaca-se a importância em caracterizar ametistas de diferentes depósitos.

1.5. Metodologia

Os trabalhos realizados consistiram nas seguintes etapas:

1.5.1. Revisão bibliográfica

Foram levantados diversos trabalhos, artigos, teses, dissertações e textos de livros a respeito do tema estudado e assuntos relacionados, como estratigrafia e geoquímica das rochas hospedeiras das mineralizações de ametista do sul do Brasil, geologia dos depósitos de quartzo do Espinhaço, estudos físicos e espectrais sobre as causas de cor das variedades coloridas de quartzo, literatura especializada em inclusões fluidas e suas aplicações, entre outros. Tais trabalhos se encontram citados nos artigos relevantes a cada tema.

1.5.2. Trabalhos de campo e amostragem

Foram realizadas expedições de campo tanto nos depósitos em basaltos do Triângulo Mineiro quanto nos depósitos de veios hidrotermais e pegmatitos, onde foram coletadas amostras de ametista, minerais relacionados e das rochas encaixantes quando presentes, e feitas descrições geológicas e registros fotográficos. Além disto, foram adquiridas amostras de comerciantes e colecionadores para suprir suas faltas em locais onde não foi possível a coleta de ametistas durante a realização

de visita de campo. A Tabela 1.1 sumariza as principais informações sobre os locais estudados.

Tabela 1.1: Principais informações sobre os locais estudados.

Local	Ambiente genético	Tipo de mineralização	Município/ Estado	Latitude UTM	Longitude UTM	Zona UTM	Rocha encaixante
Fazenda Barreiro	Vulcânico	Geodos e cavidades	Tupaciguara/ Minas Gerais	7951970N	708060E	23K	Basalto intemperizado
Pedreira Incopol	Vulcânico	Geodos e cavidades	Ituiutaba/ Minas Gerais	7902900N	660690E	23K	Basalto
Tembezinho	Vulcânico	Geodos e cavidades	Nova Ponte/Minas Gerais	7885440N	223770E	23K	Basalto intemperizado
Nova Ponte	Vulcânico	Não mineralizado	Nova Ponte/Minas Gerais	7865764N	224244E	23K	-
Estrela do Sul	Vulcânico	Não mineralizado	Estrela do Sul/Minas Gerais	7910236N	189647E	23K	-
Fazenda Sobrado	Metamórfico-hidrotermal	Veios de quartzo com ametista	Felício dos Santos/Minas Gerais	7997949N	692039E	23K	Mica-quartzo xisto intemperizado
Fazenda Riacho do Barreiro	Metamórfico-hidrotermal	Veios de quartzo com ametista	Grão Mogol/Minas Gerais	8183248N	725286E	23K	Quartzito
Fazenda Tábua	Metamórfico-hidrotermal	Veios de quartzo com ametista	Montezuma/Minas Gerais	8322349N	771517E	23L	Quartzito
Mina da Coruja	Metamórfico-hidrotermal	Veios de quartzo com ametista	Condeúba/Bahia	8322512N	815550E	23L	Quartzito
Mina do Tibério	Metamórfico-hidrotermal	Veios de quartzo com ametista	Cordeiros/Bahia	8324873N	813596E	23L	Quartzito
Fazenda Rainha	Metamórfico-hidrotermal	Fragmentos coluvionares	Buenópolis/Minas Gerais	8033396N	619452E	23K	Arenito
Fazenda Itajobi	Pegmatito	Agregados de ametista sobre quartzo leitoso	Pancas/Espírito Santo	7870342N	306017E	24K	Pegmatito intemperizado

Os trabalhos de campo na região do Triângulo Mineiro ocorreram em diversas etapas, nos meses de abril e agosto de 2015 e em março e novembro de 2016, no âmbito do mapeamento de folhas do Projeto Triângulo, executado pela Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais (CODEMIG) em convênio com a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Na Fazenda Barreiro (Tupaciguara/MG), foram coletados fragmentos do basalto encaixante da mineralização e do nível inferior ao depósito (Figura 1.2A), além de cristais de ametista individuais e em agregados/cavidades encontrados soltos na superfície do terreno (Figura 1.2B).

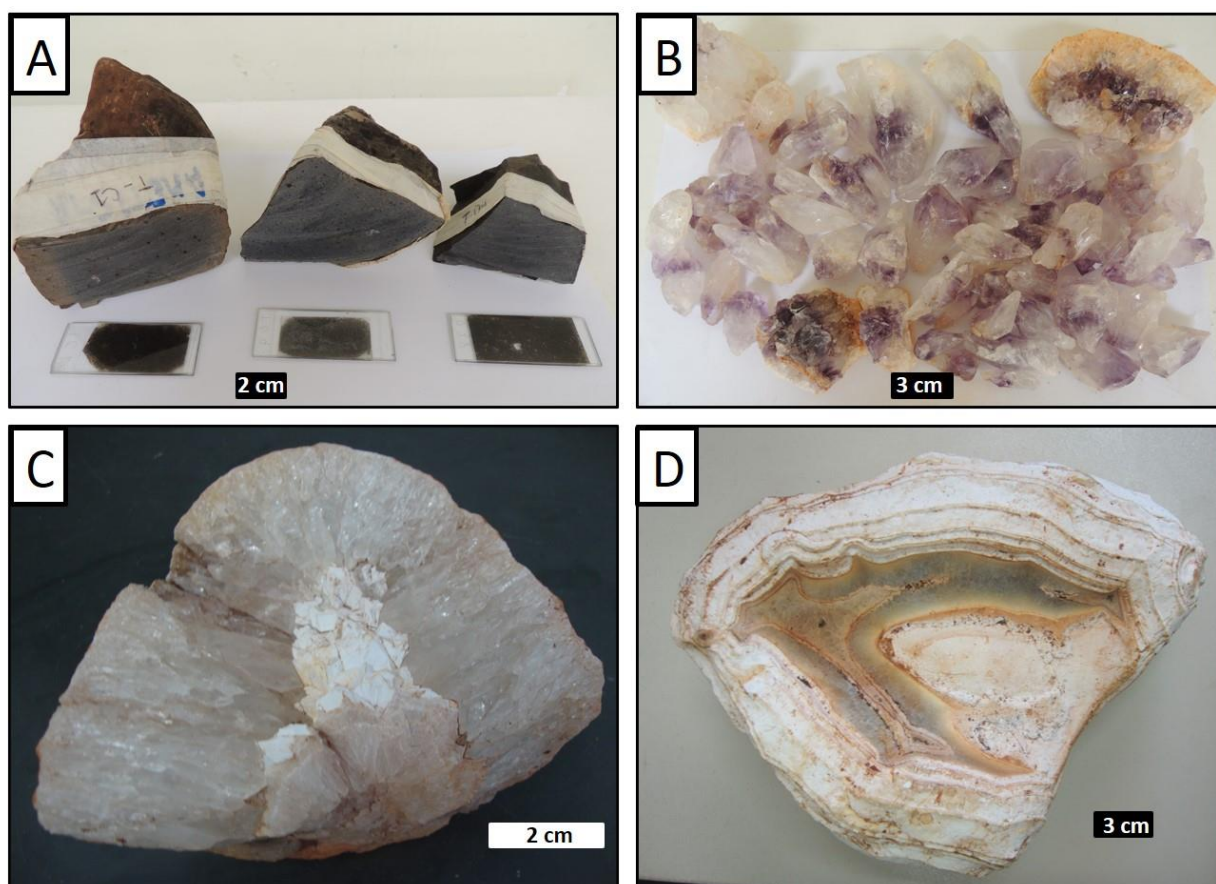


Figura 1.2: Amostras coletadas na região do Triângulo Mineiro. A) Fragmentos de basalto da Fazenda Barreiro, Pedreira Incopol e Estrela do Sul (afioramento de basalto sem ocorrência de ametista). B) Cristais de ametista coletados na Fazenda Barreiro. C) Fragmento de geodo de quartzo hialino e criptocristalino. D) Fragmento de geodo de quartzo criptocristalino.

Fragmentos de geodos de quartzo hialino e/ou criptocristalino também foram coletados (Figura 1.2C-D). Na Pedreira Incopol (Ituiutaba/MG) foram coletadas amostras de basalto dos dois níveis da mina (Figura 1.2A), e cavidades preenchidas por calcita (Figura 1.3A) e esmectita (Figura 1.3B-C). A amostra de ametista encontrada no local foi coletada por um colega, à época estudante de graduação em geologia, que gentilmente a cedeu para fotografia (Figura 1.3D). Na ocorrência de Tembezinho (Nova Ponte/MG) foram coletados geodos facilmente desagregáveis (Figura 1.4A) e cristais incolores soltos. Foram coletados basaltos não mineralizados em afloramentos em Nova Ponte e Estrela do Sul (Figura 1.2A).

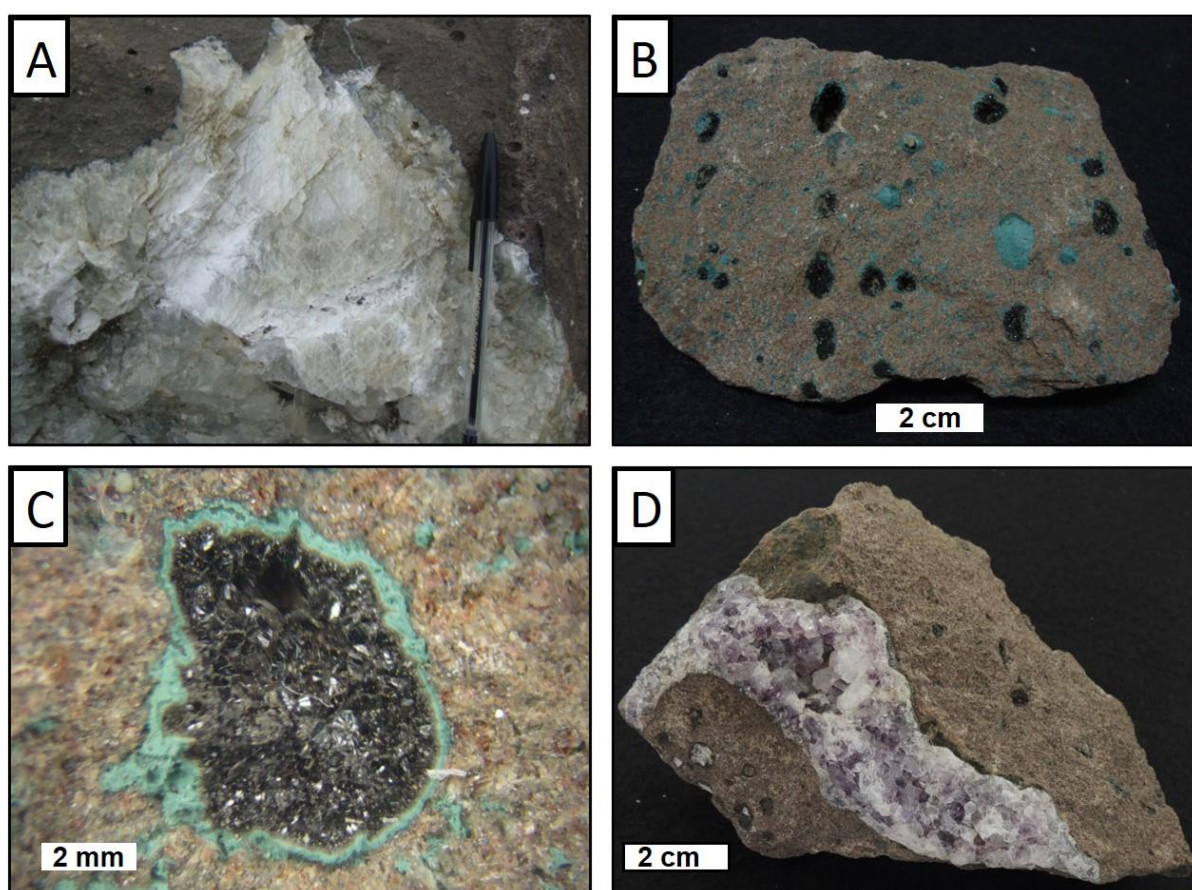


Figura 1.3: Amostras coletadas na Pedreira Incopol (Ituiutaba). A) Cavidade de basalto preenchida por calcita. B) Amostra de basalto amigdaloidal. C) Detalhe de uma das amígdalas preenchidas por esmectita. D) Fragmento de basalto com cavidade preenchida por ametista.

O depósito da Fazenda Sobrado (Felício dos Santos/MG) foi visitado em duas ocasiões, em julho e dezembro de 2017. Foram coletados cristais de ametista e quartzo hialino (Figura 1.4B), e amostras adicionais foram adquiridas de comerciantes.

Amostras de ametista da Fazenda Riacho do Barreiro (Grão Mogol/MG) e da Fazenda Rainha (Buenópolis/MG) foram adquiridas de comerciantes. Os depósitos da Fazenda Tábua (Montezuma/MG), e da Coruja (Condeúba/BA) e do Tibério (Cordeiros/BA) foram visitados em trabalho de campo realizado em julho de 2018. Foram feitas descrições dos quartzitos encaixantes e coletados cristais de ametista (Figura 1.4C). A ocorrência da Fazenda Itajobi (Pancas/ES) foi visitada em novembro de 2018, e o agregado de ametista utilizado nas análises foi coletado anteriormente pelo orientador deste trabalho (Figura 1.4D).

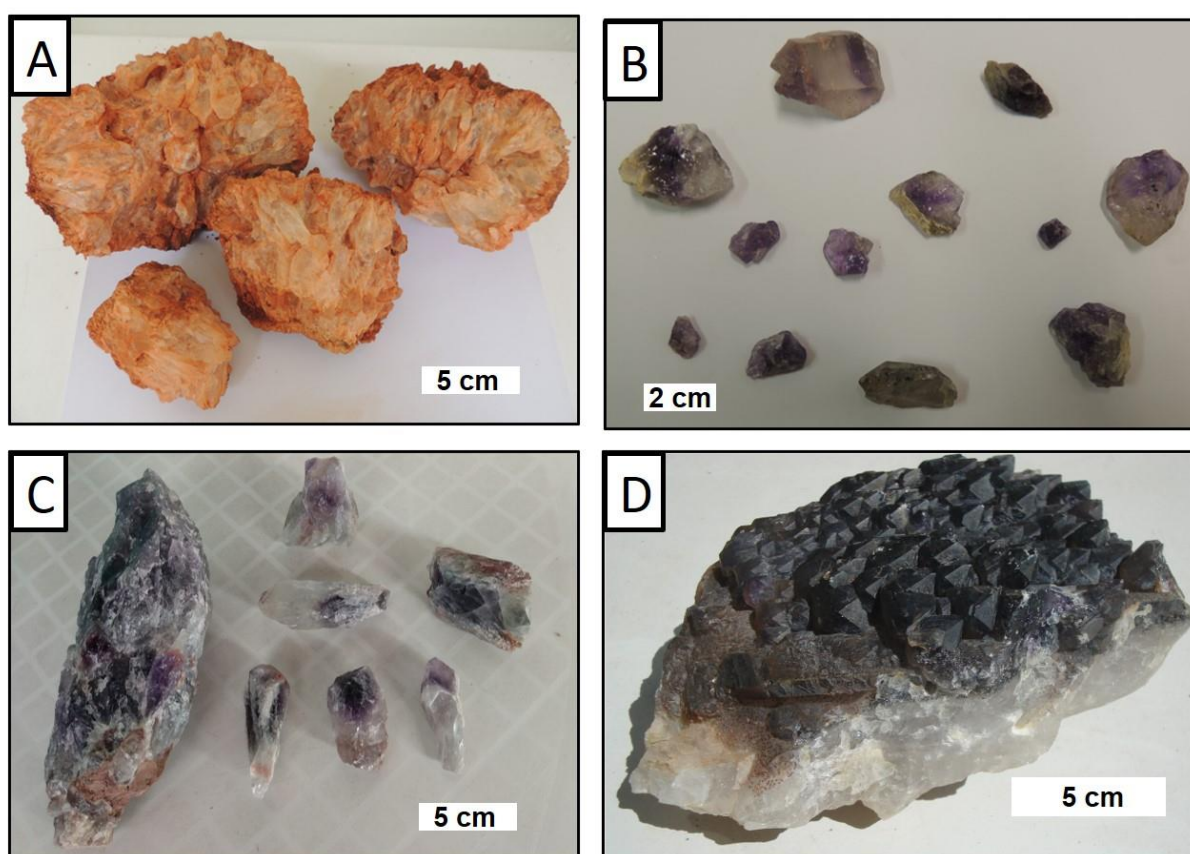


Figura 1.4: A) Fragmentos de geodo coletado na ocorrência de Tembezinho (Nova Ponte). B) Cristais de ametista coletados na Fazenda Sobrado (Felício dos Santos). C) Cristais de ametista coletados na Fazenda Tábua (Montezuma). D) Agregado de ametista sobre quartzito leitoso coletado na Fazenda Itajobi (Pancas).

1.5.3. Estudos petrográficos

Inicialmente foram confeccionadas, no Laboratório de Laminação do CPMTC-IGC, lâminas delgadas de basaltos (portadores ou não de mineralizações de ametista)

coletados na região do Triângulo Mineiro. Tais lâminas foram descritas no Laboratório de Caracterização de Rochas Ornamentais (Labtec Rochas) e no Laboratório de Metalogenia e Inclusões Fluidas, ambos do CPMTC-IGC, além de utilização dos microscópios petrográficos do Laboratório de Petrografia do IGC/UFMG. Posteriormente lâminas bipolidas foram confeccionadas por laminador independente e mapeadas para estudo de inclusões fluidas, com uso de microscópio petrográfico Olympus BX51 no Laboratório de Metalogenia e Inclusões Fluidas (CPMTC-IGC/UFMG).

1.5.4. Análises geoquímicas

Foram realizadas análises geoquímicas em seis amostras de basalto coletadas na região do Triângulo Mineiro. As análises foram conduzidas no laboratório da SGS-GEOSOL em Vespasiano (MG) a partir do método de fusão com metaborato de lítio e análise por ICP-OES (*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) e ICP-MS (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*).

1.5.5. Análises de difração de raios X

Para corroborar as descrições petrográficas, realizaram-se também análises de difração de raios X em argilominerais presentes nos basaltos coletados, pelo método de glicolação (saturação das amostras pulverizadas em etilenoglicol), no Laboratório de Raios X do Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Engenharia da UFMG (DEMIN-EE/UFMG), utilizando difratômetro de raios X para amostras em pó PHILIPS (PANALYTICAL), sistema X'Pert-APD, controlador PW 3710/31, gerador PW 1830/40, goniômetro PW 3020/00.

1.5.6. Ensaios de aquecimento

Diversos estudos relatam os efeitos do aquecimento sobre cristais de ametista (e.g. Holden, 1925; Hassan, 1972; Cohen, 1989; Henn e Schultz-Güttler, 2009). Holden (1925), por exemplo, já apontava que, durante aquecimentos a temperatura constante e tempos maiores, a perda da cor da ametista se dava a temperaturas menores do que aumentando-se a temperatura gradualmente. A maioria dos estudos reporta a perda de cor a temperaturas entre 400 e 500°C.

Os testes de aquecimento foram conduzidos inicialmente em forno mufla do Laboratório de Minerais Pesados do CPMTC-IGC/UFMG verificando-se as temperaturas e tempos de permanência das amostras, e observando-se visualmente as modificações ocorridas. Estes testes foram feitos com amostras de Montezuma, Condeúba e Cordeiros. Ensaios adicionais visando a perda da cor das amostras submetidas a análises de EPR e EAO foram realizados em forno tubular do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da UFMG (ICEx/UFMG), a 450°C durante 30 minutos.

1.5.7. Análises de ressonância paramagnética eletrônica - EPR

A ressonância paramagnética eletrônica é uma técnica amplamente utilizada tanto em experimentos na área de física da matéria condensada quanto em química, biofísica e mineralogia, dentre outras áreas. Trata-se da absorção ressonante de radiação eletromagnética na faixa de microondas, na presença de um campo magnético estático, por sistemas que apresentam um spin eletrônico efetivo não nulo, como é o caso, por exemplo, dos íons de terras-raras e metais de transição, dos radicais livres em líquidos e sólidos, dos defeitos pontuais em sólidos (como centros de cor ou átomos intersticiais) e, enfim, de todos os sistemas que contenham elétrons desemparelhados. Esta técnica é uma das mais poderosas na identificação de defeitos paramagnéticos em sólidos. Isto se deve ao fato de que o espectro de EPR possui informações detalhadas sobre a estrutura eletrônica dos defeitos como sua

simetria local, dada pelo arranjo dos átomos ou íons na vizinhança próxima, e a distribuição da densidade de spin (Spaeth, 1992).

No estudo das causas de cores, a ressonância paramagnética eletrônica é uma técnica importante já que as principais causas de cor nas gemas são impurezas (defeitos cromóforos, ex. V, Fe, Cr e Mn) e imperfeições (centros de cor intrínsecos) como vacâncias na rede cristalina. Em geral, os centros de cor podem ser criados através de irradiação de alta energia (natural ou artificial) e destruídos através de aquecimento. As medidas de EPR foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética do Departamento de Física, localizado no ICEx/UFMG, a partir de amostras provenientes de Tupaciguara e Montezuma. Os cristais de ametista foram cortados em dimensões aproximadas de 3 mm x 2 mm x 1 mm e polidos, orientados com o eixo **c** aproximadamente paralelo à menor dimensão da plaqueta. Também tentou-se cortar as amostras com o eixo **a** paralelo à maior dimensão.

Para efetuar medidas de EPR, é importante conhecer a orientação das amostras, uma vez que os espectros para o quartzo apresentam forte anisotropia de acordo com a direção medida. As amostras foram submetidas a análises de EPR em temperatura ambiente, sendo posicionadas no porta amostra acopladas a um goniômetro de forma que, para o ângulo de 0°, o eixo **c** fosse posicionado paralelo ao campo magnético aplicado (**B**). As amostras foram giradas em torno do eixo **x**, que no caso é a direção paralela à maior dimensão das amostras. A dependência angular foi tomada para o intervalo de -10° a 10°, em passos de 2°. As medidas foram realizadas na banda X em um espectrômetro MiniScope MS 400 da Magnettech (Alemanha). O campo magnético central foi em torno de 325 mT e campo de varredura em torno de 500 mT. Todas as medidas foram efetuadas nas mesmas condições, tanto nas amostras naturais quanto nas amostras após os testes de aquecimento e irradiação.

1.5.8. Análises de espectroscopia de absorção ótica

Em termos óticos, as cores nos minerais são causadas pela combinação dos comprimentos de onda transmitidos ou refletidos, que não foram absorvidos pelo material. O instrumento chamado espectrômetro de absorção é capaz de medir o

fenômeno denominado absorção seletiva, que consiste da absorção de determinados comprimentos de onda do espectro ótico devido às transições eletrônicas internas de metais de transição, de transições de tipo transferência de carga entre metais ou entre metais e ligante, além de transições internas de vacâncias aprisionadoras de elétrons. O resultado final deste tipo de análise é o chamado espectro de absorção ou vales de transmissão. A posição e intensidade destas bandas são determinadas pela natureza do centro de cor ou metal de transição, e pela simetria e intensidade do campo cristalino (Burns, 1993).

Com o objetivo de auxiliar no estudo das causas de cores, foram realizadas medidas de absorção na região do ultravioleta, visível e do infravermelho próximo, nas mesmas amostras preparadas para análises de EPR, medidas também feitas no Departamento de Física da UFMG, em um espectrômetro Shimadzu UV-VIS 3600. Após as primeiras análises de absorção e EPR, as amostras foram submetidas a irradiação por raios gama a 400 kGy no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN).

1.5.9. Estudos de inclusões fluidas

Inclusões fluidas são pequenas porções de fluido aprisionadas no interior de um mineral durante seu crescimento a partir deste fluido (Roedder e Bodnar, 1980), ou ainda durante recristalização de seu mineral hospedeiro ou eventos metamórficos posteriores à formação do mineral (Fuzikawa, 1985). Seu estudo criterioso permite obter informações como composição e temperatura de aprisionamento do fluido (Brown e Hagemann, 1995).

A etapa inicial consiste na petrografia da amostra, considerada essencial no estudo de inclusões fluidas (Van den Kerkhof e Hein, 2001). Nesta etapa as inclusões fluidas presentes na amostra são localizadas, descritas e classificadas, sendo agrupadas nas chamadas *fluid inclusion assemblages* (FIA) de acordo com os critérios de Goldstein e Reynolds (1994). Segundo estes últimos, FIAs representam conjuntos de inclusões espacialmente associadas que denotam terem sido aprisionadas ao mesmo tempo.

Com relação à classificação temporal das inclusões fluidas, estas podem ser classificadas como primárias, secundárias ou pseudossecundárias (Shepherd et al., 1985; Bodnar, 2003). Inclusões fluidas primárias foram aprisionadas durante o crescimento do mineral, e como resultado direto deste, representando o fluido original responsável por sua cristalização. Inclusões fluidas secundárias são aquelas aprisionadas após o crescimento do mineral, e geralmente ocorrem preenchendo fraturas que atravessam o cristal. Inclusões fluidas aprisionadas durante o crescimento do mineral mas não como resultado direto deste são classificadas como pseudossecundárias.

Para tais estudos foram utilizadas amostras dos ambientes vulcânico (depósito de Tupaciguara – amostra Am1), de veio hidrotermal (depósito de Felício dos Santos – amostras FS01 e FS02) e pegmatítico (depósito de Pancas – amostra P01). A partir destas amostras foram confeccionadas, por laminador autônomo, lâminas bipolidas cortadas de forma aproximadamente paralela ao eixo c dos cristais. Após a etapa de petrografia e mapeamento das inclusões fluidas nas amostras, as regiões selecionadas para os estudos microtermométricos foram cortadas com cortadora de disco no Centro de Microscopia da UFMG. As lâminas foram posteriormente mergulhadas em acetona durante 24 horas para soltar as amostras cortadas da lamínula.

Os ensaios de resfriamento e aquecimento foram realizados no Laboratório de Metalogenia e Inclusões Fluidas (CPMTC-IGC/UFMG), com uso de platina de resfriamento e aquecimento Linkam THMSG600 acoplada a microscópio petrográfico Leica com câmera Leica DFC290, e dos *softwares* Linksys 32 (controle e registro dos experimentos) e MacFlincor (inserção dos dados dos experimentos e cálculos de densidade e salinidade). Os ensaios de resfriamento atingiram -140°C , e os de aquecimento cerca de 500°C . A platina foi calibrada com inclusões sintéticas de H_2O e CO_2 fornecidas pela Linkam. A precisão das medidas é de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ para temperaturas negativas e de $\pm 1^{\circ}\text{C}$ para medidas entre 0 e 500°C .

As densidades e salinidades foram calculadas através do software MacFlincor (Brown e Hagemann, 1995) utilizando-se as temperaturas de fusão de clatrato, fusão final de gelo, fusão de hidrohálita e homogeneização total. Nos casos em que foi observada fusão de hidrohálita, as salinidades foram obtidas pelas equações de

Bowers e Helgeson (1983). As densidades e salinidades foram calculadas considerando as equações de Bowers e Helgeson (1983) e Bodnar e Vityk (1994) para os sistemas H_2O-CO_2-NaCl e $H_2O-NaCl-[KCl]$, respectivamente.

1.6. Estruturação da tese

A tese está estruturada em 5 artigos científicos, os quais estão presentes nos capítulos 2 a 6 deste volume. A seguir é apresentado um resumo dos temas abordados em cada um desses capítulos.

O artigo I (capítulo 2) apresenta uma revisão do conhecimento sobre depósitos de diferentes ambientes geológicos de formação em Minas Gerais. No ambiente basáltico, foi abordado o depósito de Tupaciguara, na região do Triângulo Mineiro. Este depósito e outras duas ocorrências nesta mesma região são detalhados no artigo II (capítulo 3). Os depósitos descritos no ambiente de veios hidrotermais foram os de Montezuma, Felício dos Santos e Grão Mogol, sendo os dois primeiros encaixados respectivamente em quartzitos e mica-quartzo xisto do Grupo Macaúbas, enquanto o terceiro depósito insere-se em quartzitos do Supergrupo Espinhaço. No ambiente pegmatítico foi descrito o depósito de Pancas no Espírito Santo, próximo à fronteira com Minas Gerais, e, ainda, no ambiente secundário coluvionar foi descrito o depósito de Buenópolis. Este artigo foi publicado na revista *Geonomos*, vol. 27, n. 1, p. 22-31 (2019).

O artigo II (capítulo 3) aborda aspectos geológicos e petrográficos de duas ocorrências e um depósito de pequenas proporções (Fazenda Barreiro, Pedreira Incopol e Tembezinho) encaixados em basaltos na região do Triângulo Mineiro. Além de caracterizar tais mineralizações de ametista, este trabalho também teve como objetivo compará-las aos renomados depósitos do Rio Grande do Sul. Este artigo foi publicado na revista *Pesquisas em Geociências*, vol. 46, n. 3, p. 1-20 (2019).

O artigo III (capítulo 4) apresenta os resultados dos estudos petrográficos e microtermométricos em inclusões fluidas aprisionadas em cristais de ametista provenientes dos diferentes ambientes geológicos previamente apresentados. A amostra de ambiente basáltico estudada foi coletada no depósito de Tupaciguara,

enquanto as amostras de veio hidrotermal e pegmatito são provenientes de Felício dos Santos e Pancas, respectivamente. Este artigo foi submetido à revista *Mineralogical Magazine*.

O artigo IV (capítulo 5) teve como objetivo detalhar e comparar a geologia dos veios produtores de ametista de Montezuma, em Minas Gerais, Condeúba e Cordeiros, na Bahia, próximo à fronteira ao norte de Montezuma, bem como seu controle estrutural e mineralogia dos depósitos. Foi discutido também o posicionamento estratigráfico dos quartzitos encaixantes da mineralização de acordo com os diferentes mapas geológicos disponíveis. Este artigo foi submetido à revista *REM - International Engineering Journal*.

O artigo V (capítulo 6), em fase final de elaboração, apresenta uma revisão sobre as causas de cor em ametistas, discutindo sua relação com o ambiente de formação e as diferentes respostas a tratamentos térmicos e/ou irradiação dependendo dos ambientes de origem da amostra, conforme descrições contidas no primeiro artigo. São apresentados resultados de análises de espectroscopia de absorção ótica e EPR, realizadas juntamente com ensaios de aquecimento e irradiação por raios gama, permitindo observar as mudanças ocorridas nos cristais e nos espectros de EPR e absorção. Este artigo será ainda traduzido e submetido em periódico internacional sobre espectroscopia em minerais.

2. ARTIGO 1: “DEPÓSITOS DE QUARTZO AMETISTA EM MINAS GERAIS”

Este trabalho, introdutório e de caráter revisório, sintetiza o conhecimento geológico acerca dos depósitos enfocados em cada ambiente de formação. Está reproduzida a seguir sua versão conforme publicada na revista Geonomos, vol. 27, n. 1, p. 22-31 (2019).

Depósitos de quartzo ametista em Minas Gerais

Coralie H. Dias¹, Mario L. S. C. Chaves¹, Rosaline C. Figuiereado e Silva¹

¹ Centro de Pesquisa Manoel Teixeira da Costa - Instituto de Geociências da UFMG - Avenida Antônio Carlos, 6627 - Campus Pampulha, Belo Horizonte – MG, CEP 31270-901 (co.dias.minas@gmail.com; autor correspondente)

Recebido em 28 de fevereiro de 2019, aceito em 20 dezembro de 2019

Resumo: Em Minas Gerais, o quartzo ametista ocorre em diferentes ambientes geológicos de formação. O presente trabalho apresenta uma revisão do conhecimento acerca destas ocorrências e depósitos. Ametistas em cavidades de basaltos se restringem no Estado à região do Triângulo Mineiro. As cavidades preenchidas são presentes na porção superior do nível central de derrames, contendo, além de quartzo, minerais tipicamente formados em baixas temperaturas como argilominerais e calcita. Os depósitos em veios hidrotermais relacionam-se principalmente ao contexto geológico da Serra do Espinhaço e adjacências a leste e possuem provável idade Brasiliana, representando os maiores volumes em termos de produção e pesquisas relacionadas. Nestes, a ametista associa-se principalmente a quartzo hialino ou leitoso e óxidos de ferro. Em pegmatitos, a ametista não é muito comum, embora existam informações de ocorrências próximas a Teófilo Otoni, além da ocorrência estudada em Pancas (ES). Estas situam-se no contexto da Província Pegmatítica Oriental do Brasil, relacionadas a pegmatitos não zonados e pouco diferenciados, contendo quartzo, feldspato e muscovita, além de apatita, crisoberilo e água-marinha.

Palavras-Chave: Ametista, Depósitos Minerais, Minas Gerais.

Abstract: In Minas Gerais State, quartz amethyst occurs in different genetic geological environments. The present paper presents a review of the knowledge about such occurrences and deposits. Amethyst filling cavities in basalts, similar to those from southern Brazil, are restricted to Triângulo Mineiro region. Filled cavities are present

at the upper portion of the central level of volcanic flows and contain, besides quartz, minerals typically formed at low temperatures such as clay minerals and calcite. Hydrothermal vein deposits are mainly related to the Espinhaço Mountain Range and vicinities to east, showing a probable Brasiliano age, and represent the largest volumes in terms of related production and researches. They show amethyst associated mostly to hyaline or milky quartz and iron oxides. In pegmatites, amethyst is not very common, although occurrences close to Teófilo Otoni are reported, besides the studied occurrence in Pancas (ES). This is situated within the context of the Eastern Brazilian Pegmatite Province, related to unzoned and little differentiated pegmatites which contain quartz, feldspar, muscovite, besides apatite, aquamarine and chrysoberyl.

Keywords: Amethyst, Mineral Deposits, Minas Gerais State

2.1. Introdução

O Estado de Minas Gerais figura entre as maiores regiões produtoras de gemas e minerais industriais do país e do mundo. O quartzo é um dos minerais mais comuns e explorados, possuindo aplicação tanto industrial como gemológica, além de interesse como mineral de coleção. Dentre suas diversas variedades coloridas, a ametista é uma das mais apreciadas pelos comerciantes e fabricantes de joias, além de atrair o interesse do mercado de esoterismo.

Nesse Estado, a ametista ocorre em vários ambientes geológicos distintos: em cavidades de basaltos; em veios de quartzo hidrotermal; em pegmatitos graníticos; e ainda em depósitos secundários aluvionares e coluvionares. No entanto, os depósitos em veios hidrotermais da Serra do Espinhaço e, principalmente, suas adjacências a leste, são responsáveis pela maior quantidade de ocorrências e pesquisas científicas. Ametistas em pegmatitos graníticos são raras, e ocorrências em cavidades de basaltos e depósitos aluvionares e coluvionares também são incomuns, praticamente inexistindo relatos sobre elas.

No mercado gemológico, são comuns as práticas de irradiação e tratamento térmico de pedras com o intuito de modificar ou melhorar sua cor, agregando assim valor às gemas. Ambas as práticas fornecem resultados diferentes em função da

presença de diversas impurezas na estrutura do mineral tratado, que parece ter relação com seu ambiente e condições de formação.

O presente trabalho tem por objetivo descrever e comparar os principais aspectos geológicos e mineralógicos de depósitos e ocorrências de ametista conhecidos em cada um desses ambientes de formação no Estado de Minas Gerais (excetuando o depósito descrito no ambiente pegmatítico, situado no Espírito Santo na proximidade com a fronteira mineira), a partir de informações disponíveis na literatura e obtidas em trabalhos de campo realizados no âmbito do desenvolvimento da tese de doutorado da primeira autora.

2.2. Metodologia

Este estudo consistiu inicialmente da etapa de revisão bibliográfica, em que foram adquiridos materiais como artigos, dissertações e teses abordando a geologia e mineralogia dos depósitos de ametista nos diferentes ambientes geológicos. Em seguida, uma segunda etapa envolveu a realização de trabalhos de campo para visita aos locais abordados, descrição geológica e registro fotográfico, além de coleta de amostras para futuros trabalhos analíticos.

2.3. Resultados

Segundo Delaney (1996), as variedades gemológicas do quartzo, dentre elas a ametista, podem ser encontradas numa grande variedade de ambientes geológicos e rochas hospedeiras. Os mais comuns são: vulcânico, em cavidades preenchidas, ou geodos; veios, principalmente hidrotermais; granito-pegmatítico, em veios ou núcleos de pegmatitos; e aluvionar/coluvionar, em cascalhos aluviais, coluviais e *stonelines*.

Neste estudo serão enfocados depósitos e ocorrências minerais dos quatro tipos de ambientes presentes em Minas Gerais e adjacências (Figura 2.1).



Figura 2.1: Mapa de Minas Gerais e adjacências, mostrando a localização aproximada dos depósitos/ocorrências descritos neste trabalho. 1- Tupaciguara, 2- Felício dos Santos, 3- Buenópolis, 4- Grão Mogol, 5- Montezuma, 6- Pancas (ES).

2.3.1. Ambiente vulcânico

Segundo Delaney (1996), as ametistas mais importantes e de melhor qualidade gemológica são aquelas derivadas de cavidades (geodos) em basaltos. Cerca de 80% da produção brasileira é derivada dos depósitos nessas rochas no Rio Grande do Sul, associadas a derrames vulcânicos da Bacia do Paraná. Tais derrames podem atingir a espessura máxima de 1.700 m, cobrindo uma área aproximada de 917.000 km² no Brasil, Uruguai, Paraguai e Argentina (Piccirillo e Melfi, 1988; Frank et al., 2009).

Em Minas Gerais, ocorrem exclusivamente na região do Triângulo Mineiro, onde existem algumas poucas referências a depósitos de ametista (ou de ágata), todas elas fazendo breves menções (e.g. Leonardos, 1956; Mattos, 1974; Favacho-Silva, 2000). Recentemente, Dias et al. (2019a) descreveram as ocorrências de Tupaciguara (Figura 2.1), Ituiutaba e Nova Ponte.

As rochas vulcânicas em questão foram designadas como Formação Serra Geral – Grupo São Bento por Gordon Jr. (1947), termo largamente difundido na literatura. A origem destes derrames relaciona-se à atividade vulcânica ocorrida na plataforma Sul Americana, associada à abertura da porção sul do Oceano Atlântico,

com idades em torno de $134,7 \pm 1$ Ma (e.g., Thiede e Vasconcelos, 2010; Dodd et al., 2015). Em Minas Gerais, poucas informações estão disponíveis sobre esse evento (e.g., Barbosa et al., 1970; Sgarbi, 1997), além de inexistirem dados geocronológicos a respeito.

Dias et al. (2019a) descreveram três depósitos com características ligeiramente distintas no ambiente vulcânico em Minas Gerais (Figura 2.2): Fazenda Barreiro (município de Tupaciguara), Pedreira Incopol (município de Ituiutaba) e localidade de Tembezinho (município de Nova Ponte), abordando sua geologia e mineralogia, além de compará-los aos seus congêneres que ocorrem nos derrames basálticos do Rio Grande do Sul e Uruguai. Nas áreas enfocadas, os litotipos do vulcanismo Serra Geral são sobrepostos por depósitos sedimentares continentais do Grupo Bauru.

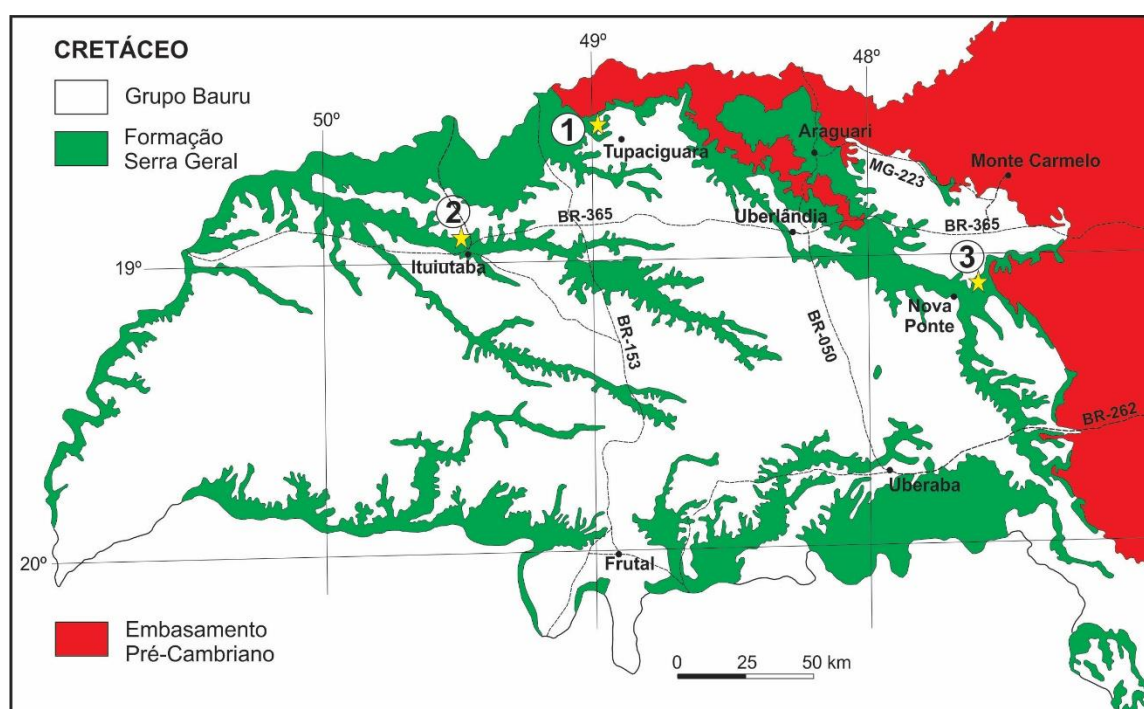


Figura 2.2: Geologia simplificada da região do Triângulo Mineiro (modificado de Pinto e Silva, 2014), ressaltando a distribuição do vulcanismo Serra Geral com a localização das ocorrências de ametista descritas em Dias et al. (2019a). 1: Fazenda Barreiro (Tupaciguara); 2: Pedreira Incopol (Ituiutaba); 3: Tembezinho (Nova Ponte).

De maneira geral, tais depósitos são tipicamente gerados na porção superior do nível central dos derrames de lavas do vulcanismo Serra Geral, onde cavidades podem ser preenchidas por ametista e/ou outras variedades de quartzo como

calcedônia, ágata e quartzo hialino, além de zeólitas, opala, calcita, gipsita, e mais raramente barita (Juchem et al., 1990; Juchem, 2013).

2.3.1.1. Fazenda Barreiro

Entre as ocorrências de ametista visitadas na região do Triângulo Mineiro, a única explorada economicamente, através de Permissão de Lavra Garimpeira, é a da Fazenda Barreiro. O depósito está localizado no município de Tupaciguara, nas proximidades da rodovia BR-452 (GPS-UTM 708060E e 7951970N, 22K). No local, segundo informações do proprietário da fazenda, a extração de cristais de ametista se dá desde 2011.

A mineralização ocorre a oeste da sede da fazenda em um regolito oriundo da alteração do basalto, com cerca de 3-5 m de espessura (Figura 2.3). A ametista neste depósito é encontrada principalmente em geodos esféricos a semiesféricos, às vezes um pouco alongados num dos eixos, exibindo formato cônico, de portes centimétricos a decimétricos. Individualmente, os cristais possuem formato alongado, de cristalização imperfeita, com a terminação mais larga que a base e zonamento da cor, sendo em geral mais intensa do centro para a terminação da pirâmide dos cristais. Em termos mineralógicos e cristalográficos ressalta-se a semelhança com as ametistas de geodos do Rio Grande do Sul.

O nível basal do depósito encontra-se exposto a nordeste, em cortes nas margens da rodovia (GPS-UTM 708680E e 7952508N, 22K). Em termos petrográficos, o basalto é hipocristalino, de textura ofítica a subofítica, composto principalmente por plagioclásio, clinopiroxênio e vidro vulcânico, além de minerais opacos, sendo que tais minerais encontram-se praticamente inalterados. A rocha hospedeira do nível mineralizado, situado cerca de 50 m acima do corte da estrada, é também um basalto hipocristalino, porém com mais vesículas e amígdalas (preenchidas por argilominerais). É petrograficamente similar ao nível inferior, além de possuir minerais secundários decorrentes de alteração hidrotermal de baixa temperatura, como óxidos/hidróxidos de ferro e esmectita (comprovada por difração de raios X) preenchendo cavidades ou interstícios da matriz.



Figura 2.3: A) Aspecto geral do regolito basáltico que hospeda a mineralização da Fazenda Barreiro. B) Detalhe das escavações desenvolvidas nas partes mais intemperizadas do depósito.

2.3.2. Ambiente hidrotermal

As maiores jazidas de veios hidrotermais de quartzo colorido em Minas Gerais se localizam na Serra do Espinhaço e adjacências a leste, inseridas principalmente em filitos e quartzitos do Supergrupo Espinhaço e do Grupo Macaúbas. São veios de dimensões métricas até quilométricas que ocorrem praticamente em toda a região e que se encontram condicionados principalmente a falhas inversas de alto ângulo. Os veios mais potentes em geral são maciços possuindo pequenas porções no núcleo onde ocorre a cristalização (Carvalho, 1982). Os de menor porte podem ser tanto maciços como cristalizados, como ocorre no caso dos depósitos de ametista (Chaves e Coutinho, 1992).

Carvalho (1982) propôs um modelo simples para o desenvolvimento dos veios de quartzo na Serra do Espinhaço, em que fluidos hidrotermais ascendentes, aquecidos e saturados em sílica, precipitam seu conteúdo devido à diminuição da temperatura em direção aos níveis crustais superiores, tornando a solução supersaturada em sílica. Deste modo, veios irregulares, de tamanhos variados, sem cristalinidade e bastante leitosos, são gerados em zonas de baixa solubilidade de sílica, onde a temperatura não ultrapassa 200-300°C. Em níveis crustais inferiores, em temperaturas em torno de 400°C e onde possivelmente a solubilidade de sílica é maior, os veios gerados possuem mais regularidade e facilidade de migração devido a este aumento de solubilidade, formando veios de comprimentos superiores a 1 km (Carvalho, 1982).

Com relação à origem destes veios, o processo hidrotermal está relacionado ao metamorfismo regional de idade Brasiliana que afetou as unidades geológicas presentes na Serra do Espinhaço e adjacências; sua geração principal foi datada em cerca de 490 Ma (Chaves et al., 2010; Chaves et al., 2018; U-Pb em monazita e xenotima, respectivamente). Os três principais depósitos conhecidos neste ambiente são os de Montezuma, Felício dos Santos e Grão Mogol, descritos a seguir. Existem ainda outros depósitos pouco conhecidos, como o da Serra do Pinho (Alvinópolis), na porção terminal sul da Serra do Espinhaço (Supergrupo Espinhaço), e o de Itamarandiba, associado ao Grupo Macaúbas.

2.3.2.1. Montezuma

É uma lavra bastante antiga e ainda importante, primeiramente descrita por Moraes (1936). Este autor denominou tal lavra de “Anta Gorda”, estando situada na Fazenda Tábua, nas proximidades do vilarejo de Água Quente (GPS-UTM 771517E e 8322349N, 23L), que atualmente corresponde à sede do município de Montezuma. Àquela época, a localidade pertencia ao município de Rio Pardo de Minas.

A geologia desta área é alvo de controvérsias. Bruni e Schobbenhaus Filho (1976) consideraram os quartzitos encaixantes dos veios mineralizados como pertencentes ao Supergrupo Espinhaço (Paleo-Mesoproterozoico). No entanto, mapeamento geológico de Knauer et al. (2015) considerou tais rochas como pertencentes ao Grupo Serra de Inhaúma (Neoproterozoico), embora estes autores não tenham mencionado o depósito em questão.

Conforme diversos autores (e.g., Bruni e Schobbenhaus Filho, 1976; Cassedanne e Cassedanne, 1975, 1976, 1977), a ametista ocorre relacionada a um enxame principal de veios de quartzo, de possança entre decímetros até 2 m de espessura, e ainda em vários veios menores interconectados com o principal, os quais preenchem uma zona de falha na encaixante. Segundo Cassedanne e Cassedanne (1975) a linha principal de veio tem direção N45°W/70°SW até subvertical. Conforme Imagem Google recente da zona de mineralização (Figura 2.4A) observa-se nitidamente que os veios se associam a uma zona de charneira NE-SW de uma dobra fechada a isoclinal, rompida a leste.

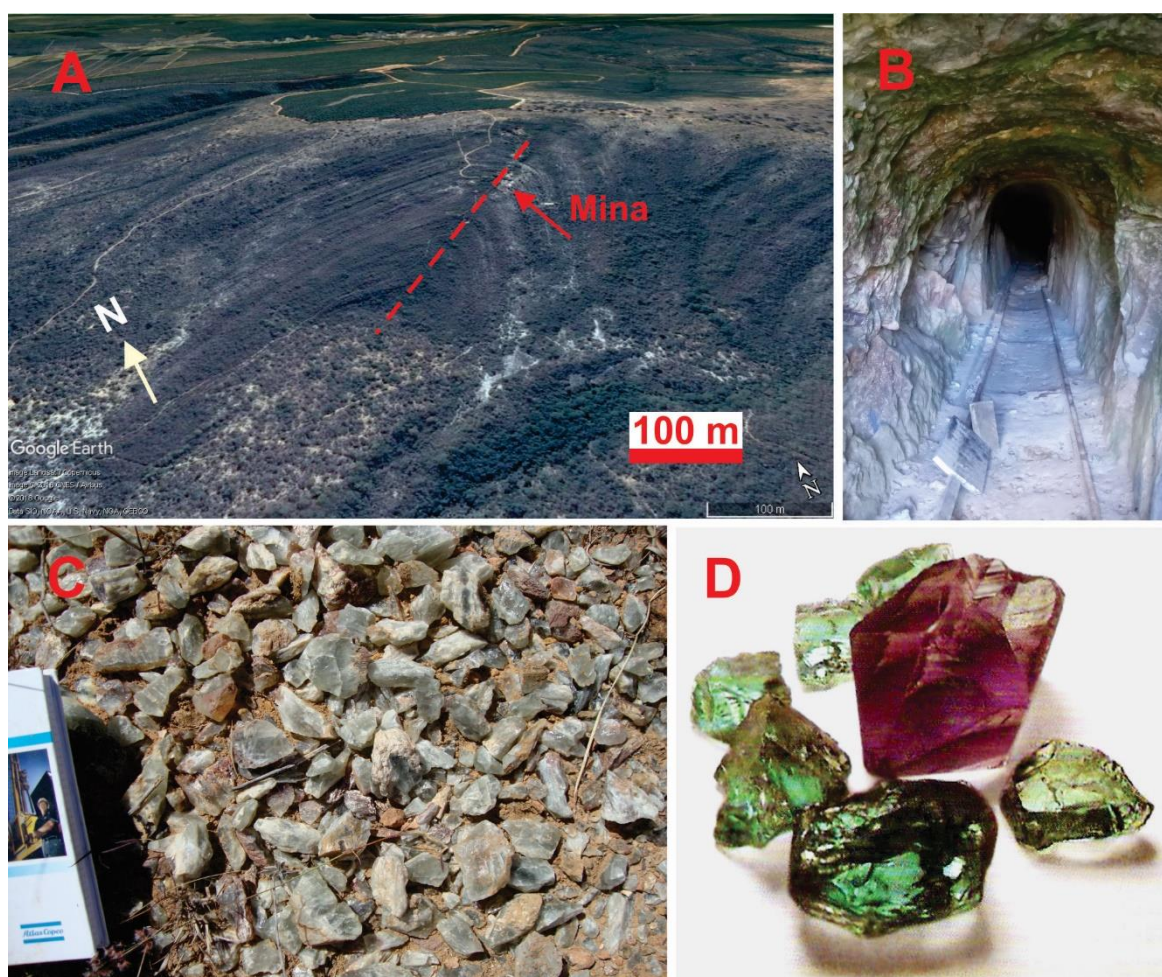


Figura 2.4: A) Imagem Google da dobra fechada a isoclinal que provavelmente controla o depósito de ametista de Montezuma, onde a mineralização ocorre no plano axial da mesma. B) Vista da entrada da galeria principal da mina. C) Material de rejeito de coloração esverdeada. D) Ametista de Montezuma (ao centro) transformada em prasiolita pelo aquecimento em cerca de 550°C (conforme Schultz-Güttler, 2007).

Os veios são atapetados de cristais de ametista de cor roxa forte, de tamanho variado, podendo alcançar 20 cm nas drusas. Apresenta sempre zonas de crescimento repetidas, e somente as extremidades são aproveitadas. Localmente, argila branca pode preencher as cavidades nos veios, assim como brechas cimentadas com calcedônia. Ainda segundo Cassedanne e Cassedanne (1975), os vários veios se caracterizam por conterem somente um tipo de cristal, ou com três ou com seis faces na pirâmide terminal. Atualmente paralisada, a mineração era feita pela Mineração Badin Ltda. através de uma galeria com 180 m de comprimento (Figura 2.4B), que produzia por mês cerca de 900-1000 kg de material de primeira qualidade, selecionado manualmente.

Sob aquecimento em cerca de 550°C, tal material tem a característica de adquirir uma tonalidade verde oliva diferenciada das demais cores naturais do quartzo (Figuras 2.4C e 2.4D), conhecido como prasiolita no mercado gemológico (Schumann, 1995), uma das poucas localidades em que se sabe que tal fenômeno ocorre. Com a mineração em questão paralisada, a prasiolita disponível atualmente é originada de tratamento com radiação gama. Segundo Hebert e Rossman (2008), a cor da prasiolita não é decorrente simplesmente de aquecimento ou exposição ao sol, sendo resultado de mudanças químicas e térmicas na solução que precipitou o mineral.

2.3.2.2. Felício dos Santos

Chaves e Coutinho (1992) foram os primeiros a descreverem tal depósito. Segundo esses autores, entre as décadas de 1940 e 1980, duas zonas principais de ocorrências na Fazenda Sobrado produziram amostras para lapidação e coleção (Figura 2.5A). O depósito, também conhecido como Lavra da Pedra Roxa, está localizado cerca de 7 km a sudeste de Felício dos Santos (centroide em GPS-UTM 692039E e 7997949N, 23K). Recentemente (2017) verificou-se uma tentativa de retomada dos serviços, embora de modo intermitente (Figura 2.5B).

O depósito da Fazenda Sobrado está situado no flanco ocidental da Serra Negra, a qual constitui uma extensão a leste da Serra do Espinhaço. Na área, ocorrem inúmeros veios contendo ametista que cortam as rochas regionais, que correspondem a mica-quartzo xistos, atribuídos inicialmente de modo informal à “Sequência Serra Negra” conforme Uhlein (1987). Tupinambá et al. (1996) redefiniram tais rochas como pertencentes à Formação Capelinha, topo do Grupo Macaúbas.

A mineralização de ametista se dá em corpos lenticulares de alguns decímetros até alguns metros de comprimento, compostos por quartzo leitoso e algumas drusas atapetadas de cristais, que podem ser de quartzo leitoso, hialino ou morion claro, e atingir 30 cm de comprimento. Segundo Chaves e Coutinho (1992), as lentes são em geral paralelas à xistosidade da rocha encaixante, de atitude N40°E/20°NW. A ametista ocorre comumente associada a caulim, crescendo sobre quartzo incolor ou leitoso com hematita, e tendo a extremidade superior dos cristais sempre mais corada.



Figura 2.5: Vistas parciais da ocorrência da Fazenda Sobrado. A) Área de lavra mais antiga, abandonada. B) Escavações recentes com fragmentos de quartzo leitoso e hialino em meio ao xisto encaixante intensamente alterado.

2.3.2.3. Grão Mogol

No início da década de 1970 foram descobertas duas pequenas ocorrências de ametista bem próximas, na Fazenda Riacho do Barreiro, região de Grão Mogol, que forneceram desde então de modo esporádico material para lapidação e principalmente drusas para coleção. A última tentativa de lavra foi feita em meados de 1998. Essa fazenda está localizada a cerca de 15 km a norte da cidade, na borda oeste da Serra do Espinhaço enquanto os veios com ametista situam-se no próprio espigão serrano (Figura 2.6A; GPS-UTM 725286E e 8183248N, 23K).

A geologia de tal região foi levantada por Chaves et al. (1999a), que observaram neste trecho serrano quartzito fino, laminado, pertencente à Formação Resplandecente (Supergrupo Espinhaço), onde o acamamento paralelo à xistosidade orienta-se na direção N10-30°E/55-70°SE, com sistemas de fraturas superimpostos segundo W-E e NW-SE. O veio “superior” (cota 950 m) possui espessura variável entre 10-30 cm, orientado W-E/75°N, concordante ao padrão de fratura local; os cristais de ametista neste local são normalmente mal formados e menores que 5 cm de comprimento, agregando-se uns aos outros irregularmente.

No depósito “inferior” (cota 900 m) o veio possui espessura maior (0,5-1,0 m), estando orientado N30°W/70°SW, subparalelamente ao padrão de fraturas. Neste local, porém, podem ser observadas drusas mais bem formadas, preenchendo bolsões no veio de quartzo hialino (Figura 2.6B), com cristais terminados nas faces

piramidais, alcançando até cerca de 30 cm de base. A maior parte das cerca de 2 toneladas de material produzido na região são provenientes deste veio inferior.

A coloração roxa é bem distribuída ao longo do cristal na maior parte dos espécimes observados, fato incomum nessa variedade, onde a coloração em geral concentra-se no vértice das pirâmides. No entanto, em termos econômicos, a ametista de Grão Mogol tem seu potencial bastante limitado (para lapidação), uma vez que a coloração roxa é perdida após alguns dias de exposição solar (Karfunkel et al., 1998).



Figura 2.6: A - Vista parcial da entrada da escavação no depósito da Fazenda Riacho do Barreiro. B - Porção de veio de quartzo hialino com cristais euédricos.

2.3.3. Ambiente pegmatítico

O maior volume de quartzo encontrado na Província Pegmatítica Oriental do Brasil associa-se ao núcleo dos corpos pegmatíticos. A ametista não é muito comum neste ambiente geológico, porém segundo Favacho-Silva (2000) ela ocorre principalmente em alguns corpos nas proximidades de Teófilo Otoni, não sendo fornecidas suas localizações, e em Pancas (ES), apresentando uma coloração roxa escura incomum.

Os pegmatitos são oriundos de frações residuais do magma, formadas a partir do fracionamento magmático, ou ainda de atividade hidrotermal tardi-magmática, por mistura de fluidos quimicamente distintos. Tais processos levam ao enriquecimento do fluido em elementos incompatíveis, substâncias voláteis e metais raros (Be, Nb,

Ta, Li, Rb, Ce e Ga), refletindo na mineralogia única dos pegmatitos, como a presença de gemas, minerais raros e minerais industriais, o que leva à exploração econômica desta rocha.

Devido à mineralogia presente, os pegmatitos podem ser não zonados ou zonados. Os não zonados, também denominados homogêneos, são constituídos majoritariamente por quartzo, feldspato potássico e mica, essencialmente muscovita, e os minerais distribuem-se de forma regular ao longo do corpo, em cristais que variam de centimétricos a decimétricos. No entanto, podem apresentar turmalina, apatita, berilo, granada e topázio como minerais acessórios (e.g., London, 2008). Em pegmatitos que apresentam zonamento, este pode se dar quanto à distribuição de tamanho dos cristais, quanto à assembleia mineral ou ainda textura da rocha, e é geralmente dividido nas seguintes zonas: marginal ou de borda, sendo a zona mais externa e que mostra transição com a rocha encaixante, é constituída essencialmente por quartzo, feldspato e grandes placas de muscovita, podendo ainda haver presença de cassiterita e granada; zona mural ou de parede, que assemelha-se a um pegmatito homogêneo em sua granulação, composição e estrutura, ocupando o maior volume do corpo e passando gradativamente para a zona intermediária, que se destaca pela presença de minerais de minério como ambligonita, berilo, columbita-tantalita, espodumênio, dentre outros, além de feldspatos em cristais gigantes; por fim a zona axial ou núcleo é constituída por um núcleo de quartzo maciço, de cores variadas, de forma regular, irregular ou disseminado em grandes blocos, dispostos simetricamente ou não em relação às outras zonas. Os corpos de substituição são unidades formadas primariamente por substituição de pegmatito preexistente, com ou sem controle estrutural óbvio (Correia Neves, 1981). Também são conhecidos como pockets ou ainda, na linguagem garimpeira, como “caldeirões”.

2.3.3.1. Pancas

Em virtude da imprecisão acerca da proveniência de amostras de ametista de pegmatitos de Minas Gerais, será descrita a ocorrência de Pancas, no Espírito Santo, próximo à fronteira com aquele estado, na Fazenda Itajobi (GPS-UTM 306017E e 7870342N, 24K). Esta região, constituída por rochas graníticas e gnáissicas, insere-se na Província Pegmatítica Oriental do Brasil. Vieira et al. (2013) mapearam o estado

do ES, identificando nas proximidades de Pancas rochas intrusivas sin- a pós-orogênicas das suítes Ataleia e Carlos Chagas (neoproterozoicas) e Aimorés (cambriana).

Água-marinha e crisoberilo são os principais objetivos da atividade garimpeira local, sendo explotados tanto em pegmatitos alterados quanto em depósitos aluvionares secundários. Os pegmatitos são normalmente tabulares, pouco espessos (< 2 metros) e pouco diferenciados, não apresentando zonamento aparente. A ametista, além das variedades de quartzo leitoso, hialino, fumê e morion, ocorre em cavidades atapetadas com drusas, nos pegmatitos intensamente alterados, ou associada aos depósitos de pláceres (Figuras 2.7A e 2.7B). Nas cavidades, as amostras coletadas apresentam na base quartzo maciço hialino, sobre o qual cresceram os cristais de ametista e várias linhas paralelas de inclusões sólidas de hematita (Figura 2.7C).

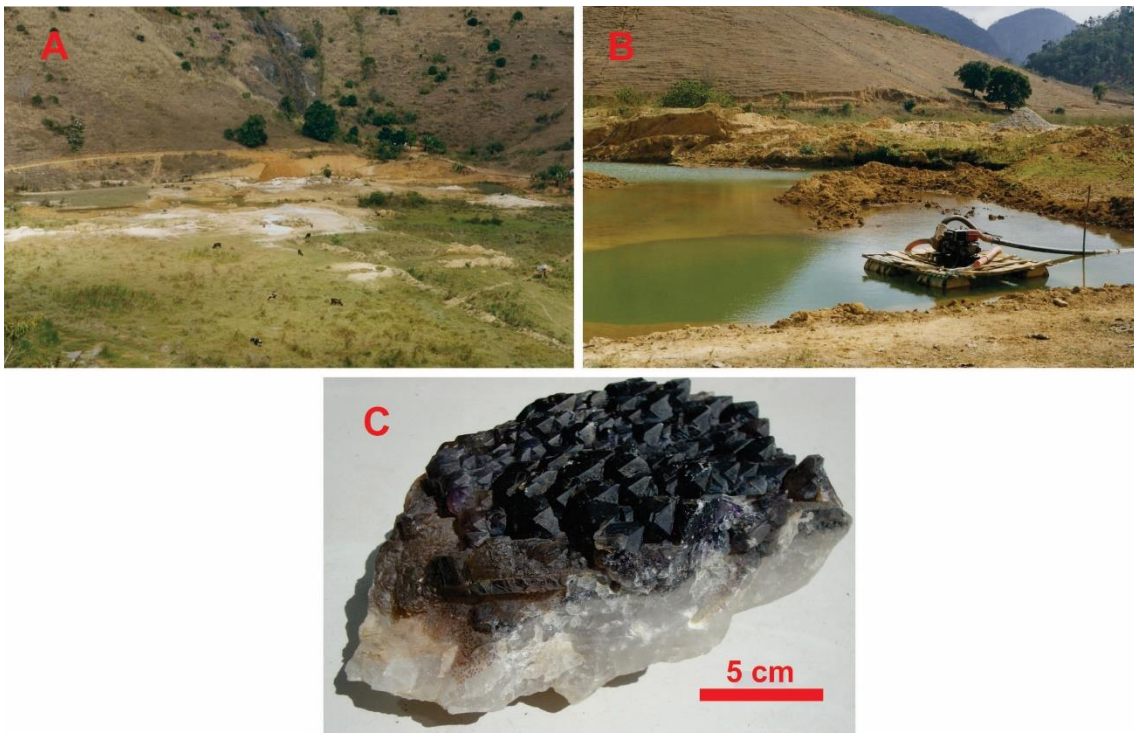


Figura 2.7: A) Vista geral da ocorrência de Pancas, em área rebaixada entre as intrusões graníticas. B) Área de dragagem de depósito aluvionar da região de Pancas. C) Amostra coletada na região de Pancas, mostrando a base de quartzo hialino e as extremidades terminadas em ametista de cor roxa intensa.

2.3.4. Ambiente secundário coluvionar

Em depósitos secundários, a ametista é também encontrada em colúvios, *stonelines* e, mais raramente, aluviões.

2.3.4.1. Buenópolis

O principal depósito do tipo coluvionar em Minas Gerais é o da Fazenda Rainha, município de Buenópolis, embora, pelo seu contexto geológico, também se trate de um depósito originalmente de gênese hidrotermal. Desde meados da década de 1990 essa área vem produzindo grande quantidade de quartzo hialino ou levemente arroxeadado ou esverdeado (centroide em GPS-UTM 619452E e 8033396N, 23K).

Tal depósito foi brevemente descrito por Chaves e Favacho-Silva (2000), e as cascalheiras arenosas onde a ametista foi descrita associam-se, conforme Noce e Fogaça (1997), a uma zona de afloramentos da Formação Galho do Miguel do Supergrupo Espinhaço (Paleo-Mesoproterozoico), próximo ao contato com metadiamicritos do Grupo Macaúbas (Neoproterozoico).

A cascalheira coluvionar em lavra é rica em fragmentos angulosos de quartzo e quartzito, ocupando um vale de direção aproximada N-S (Figuras 2.8A e 2.8B). Possui espessura média em torno de 30-40 cm, embora possa alcançar até 2 m, ou mesmo estar totalmente ausente (Chaves e Favacho-Silva, 2000; Favacho-Silva, 2000). A maior parte dos clastos de quartzo aproveitáveis economicamente situam-se na faixa entre 1-3 cm de comprimento, sendo subangulosos a subarredondados. Embora a maioria destes clastos sejam incolores, segundo Pinheiro (1999) tal material adquire coloração violeta forte após irradiação com raios gama.

De acordo com o Sr. Mikio Takada, então dono da lavra, no período entre 1996-1997 o local chegou a produzir cerca de 10 kg por dia, e provavelmente cerca de 5 ton de material altamente lapidável já haviam sido extraídos (Chaves e Favacho-Silva, 2000; Favacho-Silva, 2000). Aparentemente, o tamanho original dos clastos favorece a recuperação e posterior tratamento deste material.

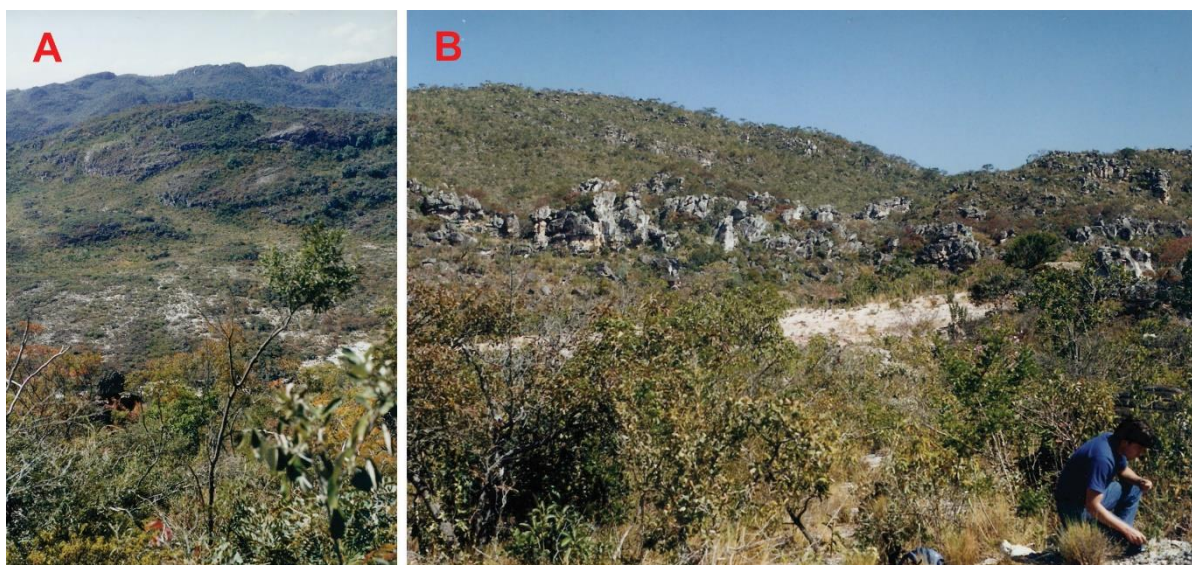


Figura 2.8: A) Vista geral do depósito da Fazenda Rainha. B) Área de extração na cascalheira coluvionar.

2.3.5. Discussões

Depois do Rio Grande do Sul, Bahia e Minas Gerais, respectivamente, se destacam como os maiores produtores de ametista do Brasil, ocorrendo em diferentes ambientes de formação. As ametistas que ocorrem em geodos nos basaltos da Formação Serra Geral, coletadas na região do Triângulo Mineiro, apresentam cor mais fraca que nos outros ambientes de formação, e seus depósitos ou ocorrências mostram extensões bem mais limitadas e restritas do que nos renomados depósitos do sul do país.

O ambiente hidrotermal se destaca como o mais importante para a produção de ametistas em Minas Gerais. Tais depósitos representam não somente os maiores volumes em termos de produção, mas também de pesquisas científicas relacionadas (e.g., Moraes, 1936; Bruni e Schobbenhaus Filho, 1976; Cassedanne e Cassedanne, 1975, 1976, 1977; Chaves e Coutinho, 1992; Karfunkel et al., 1998). Destacam-se nesse contexto os veios encaixados em quartzitos e xistos do Grupo Macaúbas (Neoproterozoico), que ocorrem em serranias mais baixas, a leste do grande espigão montanhoso do Espinhaço.

As poucas amostras obtidas do ambiente pegmatítico (Pancas, ES) apresentaram cor mais intensa. Entretanto, tal variedade do quartzo parece ser bastante incomum na maior área de ocorrência de pegmatitos de Minas Gerais, a

Província Pegmatítica Oriental do Brasil. Tanto neste ambiente quanto no ambiente hidrotermal a ametista é frequentemente encontrada com numerosas inclusões sólidas de hematita, que podem afetar o aproveitamento do material como gema. A presença de impurezas de ferro é relacionada à aquisição da cor violeta característica da ametista (e.g., Lehmann e Moore, 1966; Dennen e Puckett, 1972; Cohen e Hassan, 1974; Cox, 1977; Cohen, 1985; Fischer et al, 1999; Dedushenko et al., 2004; Scholz et al., 2012), portanto a presença destas inclusões de hematita revela o caráter enriquecido em ferro das soluções que precipitaram a ametista.

2.4. Conclusão

Em cada um dos ambientes geológicos estudados, a ametista apresenta particularidades mineralógicas e geológicas. Em relação aos depósitos de classe mundial encontrados no Rio Grande do Sul e Uruguai, as amostras estudadas que mais se assemelham àquelas destes depósitos, em termos mineralógicos, são as do próprio ambiente vulcânico (Tupaciguara), entretanto, ametistas coletadas neste ambiente em Minas Gerais apresentam cor menos intensa, sendo as de pegmatito e veio hidrotermal as que possuem tonalidade violeta mais forte. Embora o ambiente vulcânico seja responsável por fornecer as maiores quantidades de ametistas e de melhor qualidade gemológica, com maior relevância em termos econômicos, os depósitos/ocorrências deste tipo genético em Minas Gerais apresentam potencial muito inferior aos famosos depósitos da região sul, ocorrendo exclusivamente na região do Triângulo Mineiro. Em contrapartida, as amostras gemológicas de destaque em Minas Gerais são provenientes do ambiente hidrotermal, fornecendo maior volume de amostras de coloração mais intensa e homogênea.

2.5. Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, através de concessão de bolsa de doutorado à autora C. H. D.

Agradecemos também ao Centro de Pesquisa Professor Manoel Teixeira da Costa (CPMTC-IGC/UFMG), onde parte dos trabalhos foram desenvolvidos.

3. ARTIGO 2: “OCORRÊNCIAS DE AMETISTA EM BASALTOS DO TRIÂNGULO MINEIRO (MINAS GERAIS): DESCRIÇÃO E COMPARAÇÕES COM DEPÓSITOS SIMILARES DO RIO GRANDE DO SUL”

Este artigo aborda aspectos mineralógicos, petrográficos e geoquímicos das ocorrências de ametista situadas na região do Triângulo Mineiro, hospedadas em basaltos da Bacia do Paraná. Sua reprodução a seguir está conforme o formato da revista Pesquisas em Geociências, vol. 46, n. 3, p. 1-20 (2019), na qual foi publicado.

Ocorrências de ametista em basaltos do Triângulo Mineiro (Minas Gerais): descrição e comparações com depósitos similares do Rio Grande do Sul

Coralie Heinis DIAS¹, Mario Luiz de Sá Carneiro CHAVES¹, Pedro Luiz JUCHEM² & Antônio Wilson ROMANO¹

¹ Centro de Pesquisa Manoel Teixeira da Costa, Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais. Av. Antônio Carlos, 6627, CEP 31.270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil (co.dias.minas@gmail.com, mlschaves@gmail.com, romanoaw@gmail.com).

² Laboratório de Gemologia, Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9.500, CEP 91.540-000, Porto Alegre, RS, Brasil (labogem@ufrgs.br).

Resumo: Depósitos de ametista de classe mundial ocorrem associados à Formação Serra Geral (Cretáceo Inferior) no sul do país e imediações, particularmente nas regiões de Ametista do Sul (RS) e de Artigas (Uruguai). Tais derrames se estendem para norte até a região do Triângulo Mineiro (MG), onde foram estudados duas ocorrências e um depósito de pequenas proporções (Fazenda Barreiro, Pedreira Incopol e Tembezinho), juntamente com seus basaltos encaixantes. O objetivo principal deste trabalho foi caracterizar a geologia e a mineralogia destas ocorrências, bem como compará-los aos que ocorrem em derrames congêneres do sul. Petrograficamente, tais basaltos mostraram plagioclásio, piroxênio, vidro vulcânico e opacos, além da alteração do vidro e dos minerais silicáticos da matriz para argilominerais, e preenchimentos secundários de calcedônia, esmectita, quartzo micro e macrocristalino e calcita. Análises geoquímicas indicaram basaltos com altos teores de Ti (2,67-3,98% TiO₂); somente uma amostra foi caracterizada como andesito basáltico segundo o diagrama TAS. Comparadas a seus congêneres do sul do país, são rochas quimicamente similares aos basaltos mineralizados de alto Ti de Ametista do Sul. As ocorrências de ametista estudadas estão associadas a derrames que possuem espessuras aparentes menores que 50 m, preenchendo fraturas verticais ou formando geodos de forma semi-esférica a cônica. Calcita e celadonita, minerais comuns e abundantes associados à ametista do RS, foram observados apenas na

ocorrência da Pedreira Incopol. Com base nas altitudes observadas, considerou-se a possibilidade de existência de pelo menos três derrames distintos da Formação Serra Geral na região do Triângulo Mineiro.

Palavras-chave: Vulcanismo, Formação Serra Geral, petrografia, mineralogia.

Abstract: AMETHYST OCCURRENCES IN BASALTS FROM TRIÂNGULO MINEIRO REGION (MINAS GERAIS): DESCRIPTION AND COMPARISONS WITH SIMILAR DEPOSITS FROM RIO GRANDE DO SUL. In southern Brazil and surrounding areas, especially in Ametista do Sul (RS) and Artigas (Uruguay) regions, global-class amethyst deposits occur associated to Serra Geral Formation (Lower Cretaceous). They extend to the north up to Triângulo Mineiro region (MG), where two amethyst deposits and one occurrence (Barreiro Farm, Incopol Quarry and Tembezinho) with small proportions, along with their host basalts, have been studied. The main objective of this work was to characterize geologically and mineralogically such occurrences, as well as to compare them to the deposits which occur in akin basalt flows in the south. Petrographically these basalts present plagioclase, pyroxene, volcanic glass and opaque minerals, besides devitrification and alteration of glass and silicate minerals from the rock mesostasis to clay minerals, as well as secondary fillings of chalcedony, smectite, micro and macrocrystalline quartz and calcite. Geochemical analyses indicated they are high Ti (2.67-3.98% TiO₂); only one sample has been characterized as basaltic andesite according to TAS diagram. When compared to their southern counterparts, they are rocks chemically similar to mineralized high Ti basalts from Ametista do Sul. Studied amethyst occurrences are associated to basaltic flows with apparent thickness less than 50 m, filling vertical fractures or semi-spherical to conical geodes. Calcite and celadonite, which are common and abundant minerals associated with amethyst from RS, were only observed at Incopol Quarry. Based on observed elevations, possibly at least three different lava flows can be considered for the Serra Geral Formation at Triângulo Mineiro region.

Keywords: Volcanism, Serra Geral Formation, petrography, mineralogy.

3.1. Introdução

O Brasil é o maior produtor mundial da variedade ametista do quartzo, sendo cerca de 80% de sua produção derivada dos depósitos contidos em rochas vulcânicas do Rio Grande do Sul, associadas à Bacia do Paraná. Tais derrames basálticos podem atingir a espessura máxima de 1.700 m, cobrindo uma área aproximada de 917.000 km² no Brasil, Uruguai, Paraguai e Argentina (Piccirillo e Melfi, 1988; Frank et al., 2009). Em Minas Gerais, este tipo de mineralização ocorre exclusivamente na região do Triângulo Mineiro, no oeste do estado; tais ocorrências possuem, no entanto, pequena importância econômica em comparação aos depósitos do sul do país. Outros estados brasileiros que se destacam na produção de ametista, embora de outros tipos genéticos, são Bahia, Espírito Santo e Pará.

As mineralizações estudadas se associam a basaltos, sendo tipicamente geradas em derrames de lavas da Formação Serra Geral, onde cavidades podem ser preenchidas por ametista e/ou outras variedades de quartzo como calcedônia, ágata e quartzo hialino, além de zeólitas, opala, calcita, gipsita, e mais raramente barita (Juchem et al., 1990; Juchem, 2013). Apesar de serem relacionadas principalmente a geodos em basaltos, são reportadas também ocorrências de ametista deste tipo em rochas ácidas, como riodacitos, no Rio Grande do Sul (Juchem, 2014). Em Minas Gerais, ocorrências ou depósitos de ametista de tipologias genéticas distintas relacionam-se a veios hidrotermais da Serra do Espinhaço e a pegmatitos da Província Pegmatítica Oriental do Brasil (Scholz et al., 2012).

O objetivo principal do estudo é caracterizar a geologia e a mineralogia das ocorrências em basaltos de Minas Gerais, bem como compará-las aos seus congêneres que ocorrem no Rio Grande do Sul e no Uruguai.

3.2. Área, material e métodos

Os vulcanitos em questão foram designados como Formação Serra Geral – Grupo São Bento por Gordon Jr. (1947), termo largamente difundido na literatura, e ocorrem na porção sul do país (Figura 3.1). Para Wildner et al. (2007) e Hartmann (2014), essa unidade envolve, além de basaltos, também andesitos basálticos,

andesitos, riolitos e riodacitos, e poderia ser enquadrada na categoria de Grupo, uma vez que tais autores identificaram unidades distintas mapeáveis em campo, com base em dados químicos, litológicos e estratigráficos. Juntamente com suas equivalentes na Namíbia (África Ocidental), tais rochas vulcânicas constituem a Província Magmática Paraná-Etendeka (Erlank et al., 1984; Peate, 1997). O Grupo São Bento é integrado ainda pelos arenitos eólicos da Formação Botucatu, que aparecem abaixo ou localmente intercalados nos derrames, e da Formação Piramboia, que não ocorre na área de estudo.



Figura 3.1: Distribuição espacial aproximada das rochas vulcânicas da Formação Serra Geral (modificado de Hartmann, 2014), ressaltando a nordeste a região das ocorrências estudadas no Triângulo Mineiro (MG).

Na região do Triângulo Mineiro, os derrames cobrem de 20-25% da superfície da Bacia do Paraná (Figura 3.2). O substrato da bacia ocorre ao norte e a leste, sendo principalmente composto por rochas neoproterozoicas dos grupos Canastra e Araxá, além de intrusões graníticas. Na parte leste dessa região, na área da ocorrência de Tembezinho, os derrames capeiam rochas xistosas do Grupo Araxá, principalmente micaxistos granatíferos com intercalações de quartzito micáceo e anfibolito (Pinto e Silva, 2014; Chaves e Dias, 2017a) (Figura 3.2).

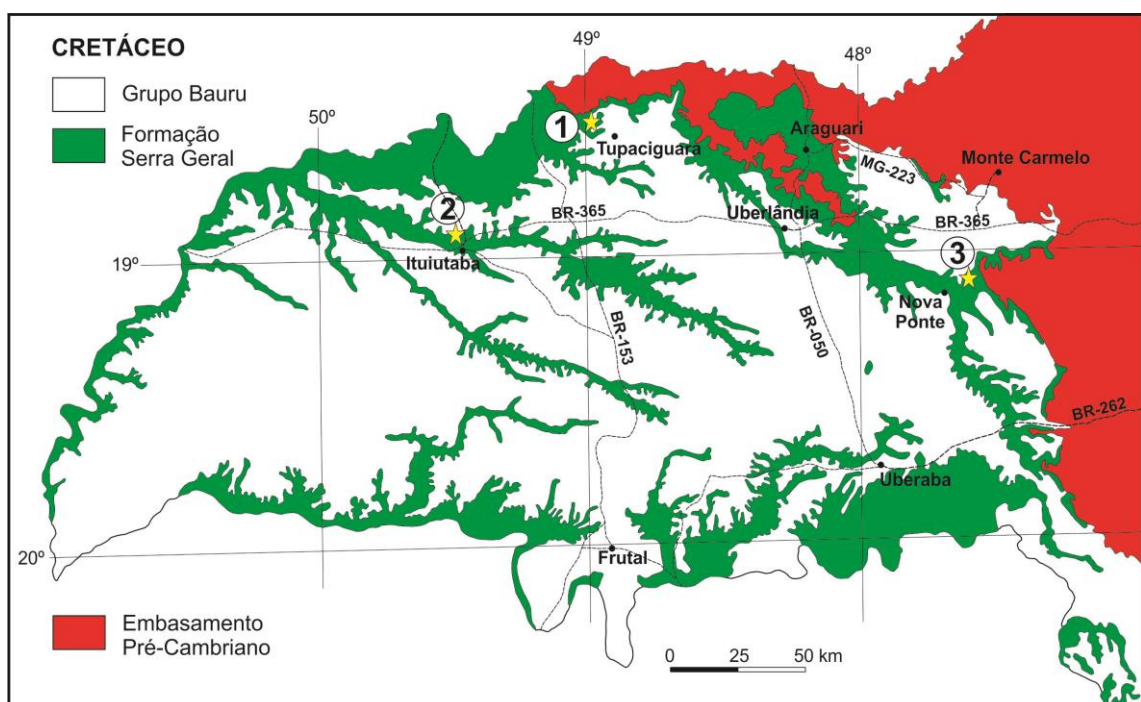


Figura 3.2: Geologia simplificada da região do Triângulo Mineiro (modificado de Pinto e Silva, 2014), ressaltando a distribuição da Formação Serra Geral com a localização das ocorrências de ametista estudadas neste trabalho. 1: Fazenda Barreiro (Tupaciguara); 2: P Pedreira Incopol (Ituiutaba); 3: Tembezinho (Nova Ponte).

A origem dos derrames em questão relaciona-se à atividade vulcânica ocorrida na plataforma Sul Americana associada à abertura da porção sul do Oceano Atlântico. Thiede e Vasconcelos (2010), utilizando o método Ar-Ar, encontraram uma idade de $134,7 \pm 1$ Ma para tais rochas, sugerindo um evento curto de erupção ($< 1,2$ Ma). De outro modo, Dodd et al. (2015) apresentaram dados paleomagnéticos que demonstram um período de atividades vulcânicas com mais de 4 Ma. Em Minas Gerais, poucas informações estão disponíveis sobre esse evento (e.g., Barbosa et al., 1970; Sgarbi, 1997), além de inexistirem dados geocronológicos a respeito.

Nas áreas enfocadas, os litotipos da Formação Serra Geral são sobrepostos por depósitos sedimentares continentais das formações Vale do Rio do Peixe e Marília, do Grupo Bauru (Cretáceo Superior), além de coberturas detrítico-lateríticas cenozoicas (Heineck et al., 2003; Pinto e Silva, 2014). A deposição dos arenitos da Formação Vale do Rio do Peixe é relacionada a ambiente eólico, enquanto os pelitos, arenitos e conglomerados da Formação Marília são associados a sistemas lacustres, aluviais e de leques aluviais (Batezelli et al., 2006).

A gênese das estruturas conhecidas como “geodos” (embora nem todas, como o nome assim supõe, sejam esféricas ou semiesféricas) em basaltos e outras rochas vulcânicas, bem como os mecanismos de preenchimento dessas cavidades não são completamente entendidos, suscitando ainda discussões de diversas ordens. Modernamente, duas principais hipóteses sobre sua formação parecem predominar: a) geração de “bolhas” através da desgaseificação do magma ascendente por exsolução dos componentes voláteis inicialmente dissolvidos (e.g., Proust e Fontaine, 2007; Morteani et al., 2010); e b) formação epigenética por processos hidrotermais em baixas temperaturas, havendo brechação pela atuação de fluidos durante um estágio inicial de ruptura e posterior abertura das cavidades com a deposição dos minerais de preenchimento (e.g., Duarte et al., 2009; Commin- Fischer et al., 2010).

Esta segunda hipótese é ilustrada na Figura 3.3, que mostra a percolação de fluidos de baixa temperatura através de fraturas. Juchem (1999) e Commin-Fischer et al. (2010) atribuíram o preenchimento destas cavidades à circulação de fluidos enriquecidos em sílica, e a sequência de deposição dos minerais à concentração de sílica nesse fluido. Ainda segundo tais autores, a deposição de calcedônia é favorecida a partir de uma solução supersaturada, enquanto o decréscimo de concentração de sílica possibilita o crescimento mais lento de cristais de quartzo maiores, ocorrendo um estágio final oxidante que pode resultar na cor da ametista.

Com relação à origem do fluido mineralizante, a maioria dos autores acredita que esteja relacionada ao Arenito Botucatu, subjacente, que encerra o Aquífero Guarani (Gilg et al., 2003; Morteani et al., 2010; Hartmann, 2014). Entretanto, Commin-Fischer et al. (2010) não descartaram também a possibilidade de contribuição magmática direta para a origem de tal fluido; neste caso a fonte da sílica para a cristalização da ametista poderia ser o vidro intersticial altamente reativo dos

basaltos hospedeiros (conforme Gilg et al., 2003; Proust e Fontaine, 2007), embora contribuições dos arenitos da Formação Botucatu ainda terem sido consideradas.

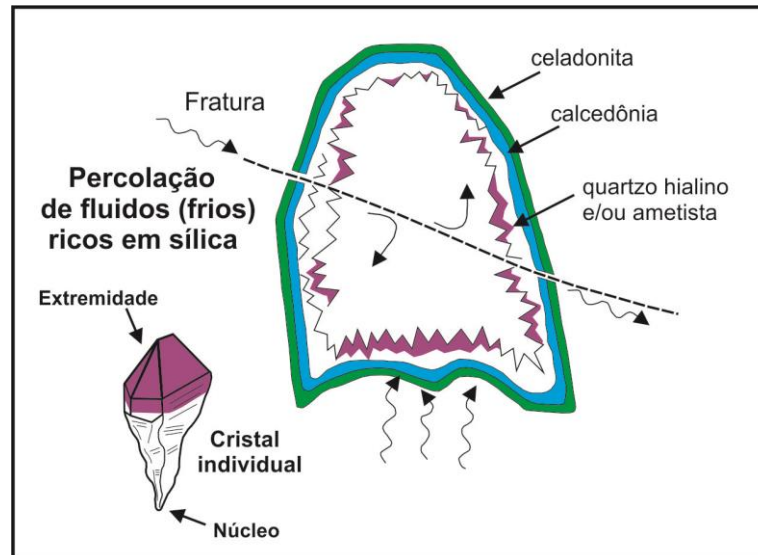


Figura 3.3: Modelo idealizado da formação de um geodo de ametista em cavidade basáltica (conforme Commin-Fischer et al., 2010; modificado; figura esquemática; sem escala).

Dados obtidos de inclusões fluidas sugerem temperaturas abaixo de 100° C para o preenchimento dos geodos e, logo, para a formação da ametista e outros minerais associados (Juchem, 1999; Gilg et al., 2003; Commin-Fischer et al., 2010). Outros pesquisadores, no entanto, propuseram temperaturas consideravelmente maiores, alcançando até 204-238° C (Proust e Fontaine, 2007). Estudos de inclusões fluidas em ametista dos depósitos em basaltos do Triângulo Mineiro estão sendo conduzidos, a fim de fornecer informações adicionais sobre tal controvérsia.

No presente trabalho, duas ocorrências e um depósito com características ligeiramente distintas foram abrangidos (Figura 3.2). O depósito de ametista da Fazenda Barreiro está localizado no município de Tupaciguara, nas proximidades da rodovia BR-452 (18°30'45" S e 49°01'45" W, altitude 700-710 m). A Pedreira Incopol (município de Ituiutaba) está localizada na periferia desta última cidade (18°57'36" S e 49°28'25" W, altitude 525-550 m), às margens da rodovia BR-365. A ocorrência de ametista da localidade de Tembezinho se situa no município de Nova Ponte (19°06'19" S e 47°37'32" W, altitude 880-890 m), nas proximidades da represa homônima no Rio Araguari.

Os trabalhos consistiram em etapas de campo e etapas de laboratório e escritório. Nas etapas de campo, ocorridas ao longo de 2016 no âmbito do Projeto Triângulo Mineiro (CODEMIG/UFMG-IGC-CPMTC), foram visitados os locais descritos no presente trabalho, e coletaram-se amostras para posteriores análises geoquímicas. Em termos de estratigrafia dos derrames, não foi observada em campo nenhuma exposição contínua e completa da Formação Serra Geral desde sua base até o topo, impossibilitando a individualização de derrames conforme apresentado por Gomes (1996) e Juchem (1999). Estes autores definiram a estruturação dos derrames com base na presença de vesículas e no padrão de fraturamento dos diferentes níveis dos derrames.

Em laboratório, foram realizadas análises petrográficas dos basaltos coletados. Os serviços de laminação e descrição das lâminas delgadas foram conduzidos nas dependências do Centro de Pesquisa Manoel Teixeira da Costa. Foram também enviadas ao Laboratório da SGSGEOSOL, em Vespasiano-MG, seis amostras de basaltos coletados para determinação da geoquímica de rocha total, a partir do método de fusão com metaborato de lítio – ICP-OES/ICP-MS.

A fim de corroborar as descrições petrográficas, efetuaram-se também análises de difração de raios X em argilominerais presentes nos basaltos coletados, pelo método de glicolação (saturação das amostras pulverizadas em etilenoglicol), no Laboratório de Raios X do DEMIN-EE/UFMG. As amostras de argilominerais foram obtidas a partir de raspagem das cavidades preenchidas com tamanhos suficientes para extração do material com canivete ou instrumento de dentista.

3.3. Resultados

Existem pouquíssimas referências a depósitos de ametista (ou de ágata) na região do Triângulo Mineiro, todas elas fazendo menções curtas (e.g. Leonardos, 1956; Mattos, 1974; Favacho-Silva, 2000). São detalhadas a seguir as ocorrências estudadas neste trabalho, bem como a geoquímica de suas rochas encaixantes.

3.3.1. Fazenda Barreiro

O depósito situa-se no topo de uma colina com inclinações suaves para nordeste e sudeste, possuindo área aproximada de 1.000 m². No local, segundo informações do proprietário da fazenda, a extração de geodos e cristais de ametista se dá desde 2011, atualmente integrando uma área minerária de Permissão de Lavra Garimpeira.

O nível inferior ao depósito encontra-se bem exposto logo a nordeste, em cortes artificiais de ambas as margens da rodovia (18°31'08" S e 49°01'01" W, altitude 650 m – Figura 3.4). Neste nível, a rocha apresenta padrão de fraturamento semelhante ao entablamento descrito por Gomes (1996) em basaltos do Rio Grande do Sul (Figura 3.4A), e também feições de alteração intempérica como esfoliação esferoidal (Figura 3.4B). Ocorrem ainda, em cotas mais elevadas do afloramento, fraturas e/ou cavidades preenchidas por quartzo leitoso e hialino (Figura 3.4C-D).

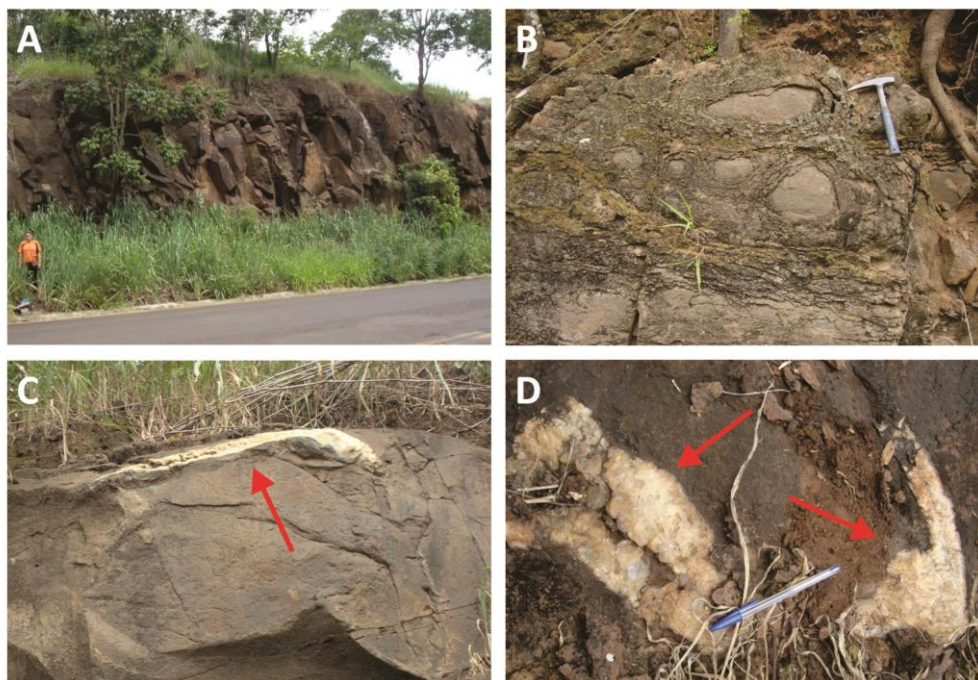


Figura 3.4: Aspectos gerais da rocha no nível inferior ao depósito da Fazenda Barreiro. A) Vista parcial do afloramento de basalto fraturado do nível inferior do depósito em corte da Rodovia BR-452. B) Neste mesmo afloramento, ocorrem feições de esfoliação esferoidal. C) Preenchimento de cavidade com quartzo leitoso, em forma de veio (seta). D) Detalhe de outros preenchimentos, com quartzo hialino drusiforme de forma irregular (setas).

Em termos petrográficos, o basalto é hipocristalino, de textura ofítica a subofítica, composto principalmente por plagioclásio, de composição entre andesina e labradorita (An₄₂-An₅₇), clinopiroxênio ferrífero e vidro vulcânico, além de minerais

opacos (Figura 5). Tais minerais encontram-se praticamente inalterados, sendo que somente o vidro exibe processo de desvitrificação.

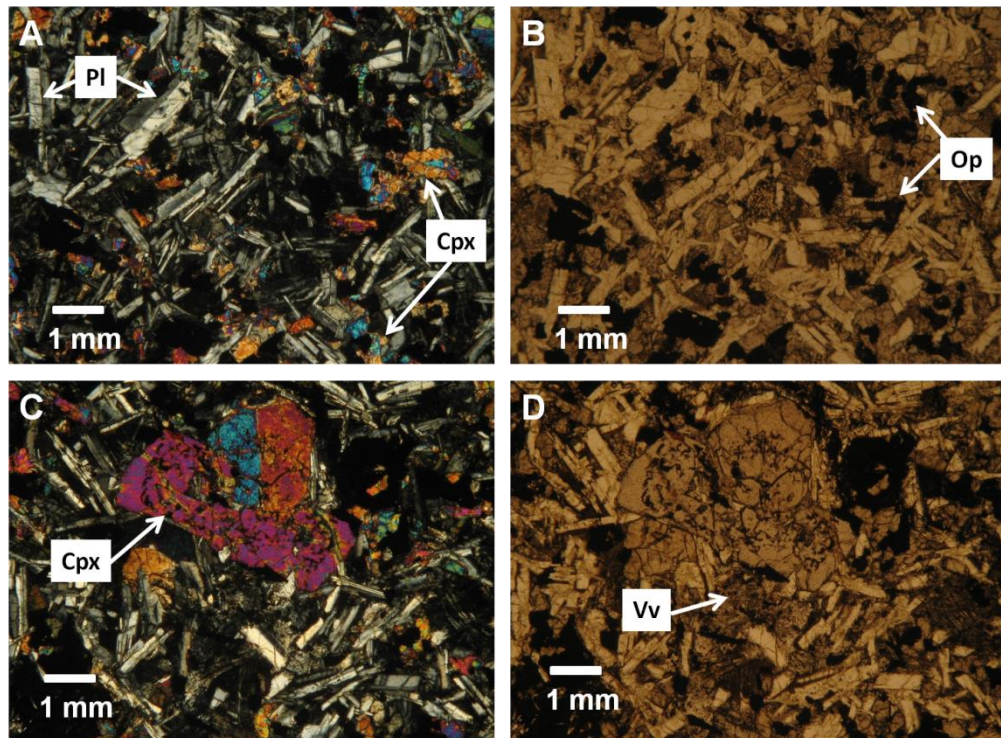


Figura 3.5: Fotomicrografias do basalto inferior, maciço, da Fazenda Barreiro. A) Aspecto geral da matriz da rocha (polarizadores cruzados), composta por plagioclásio (Pl), clinopiroxênio (Cpx) e vidro vulcânico (Vv). B) Mesma imagem anterior, evidenciando os opacos xenomórficos (Op) (polarizadores descruzados). C) Detalhe dos fenocristais de piroxênio (polarizadores cruzados). D) Mesma imagem anterior (polarizadores descruzados).

A rocha hospedeira do nível mineralizado, situado cerca de 50 m acima do corte da estrada, é também um basalto hipocristalino, porém com mais vesículas e amígdalas (preenchidas por argilominerais, principalmente esmectitas), conforme foi observado no campo e em lâmina delgada (Figura 3.6). Petrograficamente apresenta textura ofítica a subofítica, sendo constituído de modo majoritário por plagioclásio, de composição entre andesina e labradorita ($An_{33}-An_{59}$), clinopiroxênio ferrífero e vidro vulcânico, além de minerais secundários decorrentes de alteração hidrotermal, como óxidos/hidróxidos de ferro (Figura 3.6A-B) e esmectita (Figura 3.6C-D), esta comprovada por difração de raios X (Figura 3.7), preenchendo cavidades ou interstícios da matriz.

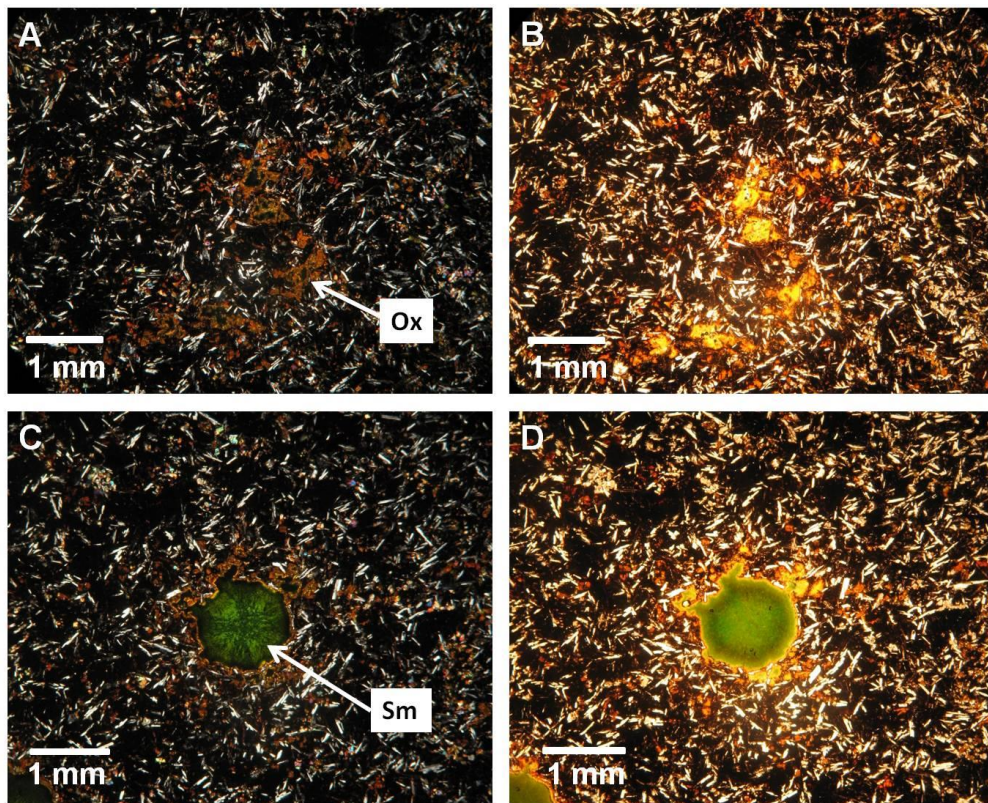


Figura 3.6: Fotomicrografias do basalto superior, vesicular (Fazenda Barreiro), portador da mineralização. A) Aspecto geral da matriz da rocha, composta por plagioclásio, clinopiroxênio e vidro vulcânico, além de óxidos/hidróxidos de ferro (Ox) secundários nos interstícios da matriz (polarizadores cruzados). B) Mesma imagem anterior (polarizadores descruzados). C) Cavidade preenchida por esmectita (Sm) (polarizadores cruzados). D) Mesma imagem anterior (polarizadores descruzados).

A mineralização ocorre a oeste da sede da fazenda (Figura 3.8A) em um regolito oriundo da alteração desse basalto, com cerca de 3-5 m de espessura. Este nível encontra-se bastante retrabalhado superficialmente pela atividade garimpeira (Figura 3.8B). No local, podem ser observadas diversas pilhas com grande quantidade de cristais, aparentemente rejeitados, já quase sem a coloração violeta típica (Figura 3.8C). No entanto, as amostras que foram desenterradas logo abaixo da superfície em geral apresentam um tom roxo mais evidente (Figura 3.8D), indicando a perda de cor dos cristais perante exposição prolongada à luz solar.

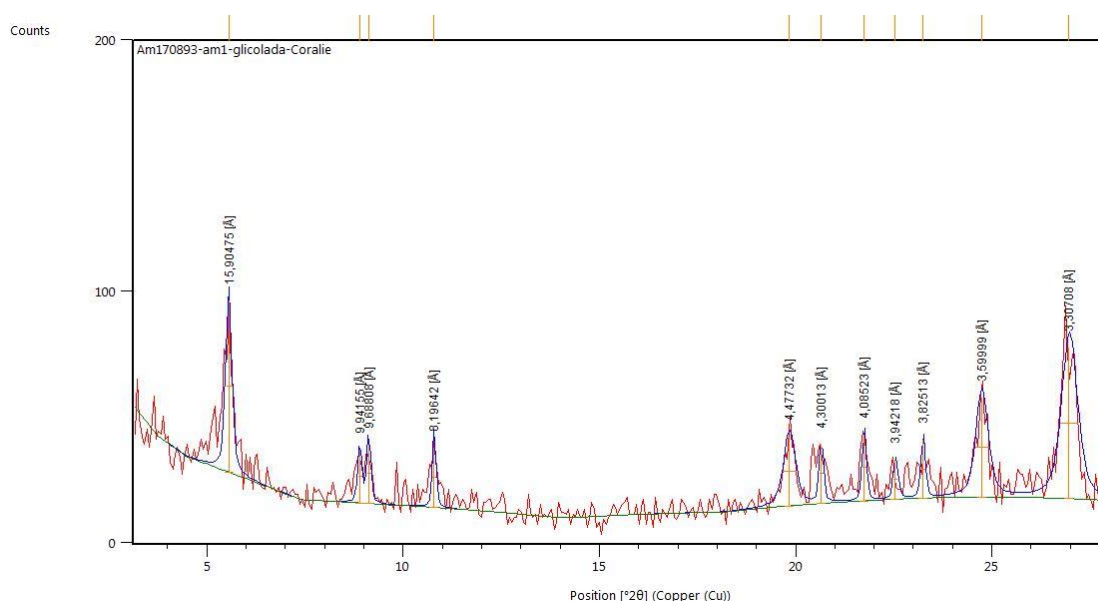


Figura 3.7: Difratoograma de amostra de argilomineral esverdeado da Fazenda Barreiro, após glicolação, com o pico principal (15,90475 Å) comprovando a presença de esmectita.

A ametista neste depósito é encontrada principalmente em geodos esféricos a semiesféricos, às vezes um pouco alongados num dos eixos, exibindo formato cônico, de porte centimétrico a decimétrico (Figura 3.8E). Tais geodos podem apresentar uma fina camada de calcedônia como preenchimento inicial, e massas aparentemente argilosas compactas ao centro (Figura 3.8F), mas também compostas de sílica conforme identificado por difração de raios X; celadonita capeando os geodos não foi observada neste local (ela é típica das amostras da região sul do país).

Individualmente, na maioria das vezes os cristais possuem formato alongado, de cristalização imperfeita, com a terminação mais larga que a base. A coloração apresenta zonamento, sendo em geral mais intensa do meio para a terminação da pirâmide dos cristais. Estes ainda exibem comumente linhas de crescimento paralelas entre si e perpendiculares ao eixo cristalográfico “c”. Em termos mineralógicos e cristalográficos ressalta-se a semelhança com as ametistas em geodos do Rio Grande do Sul.

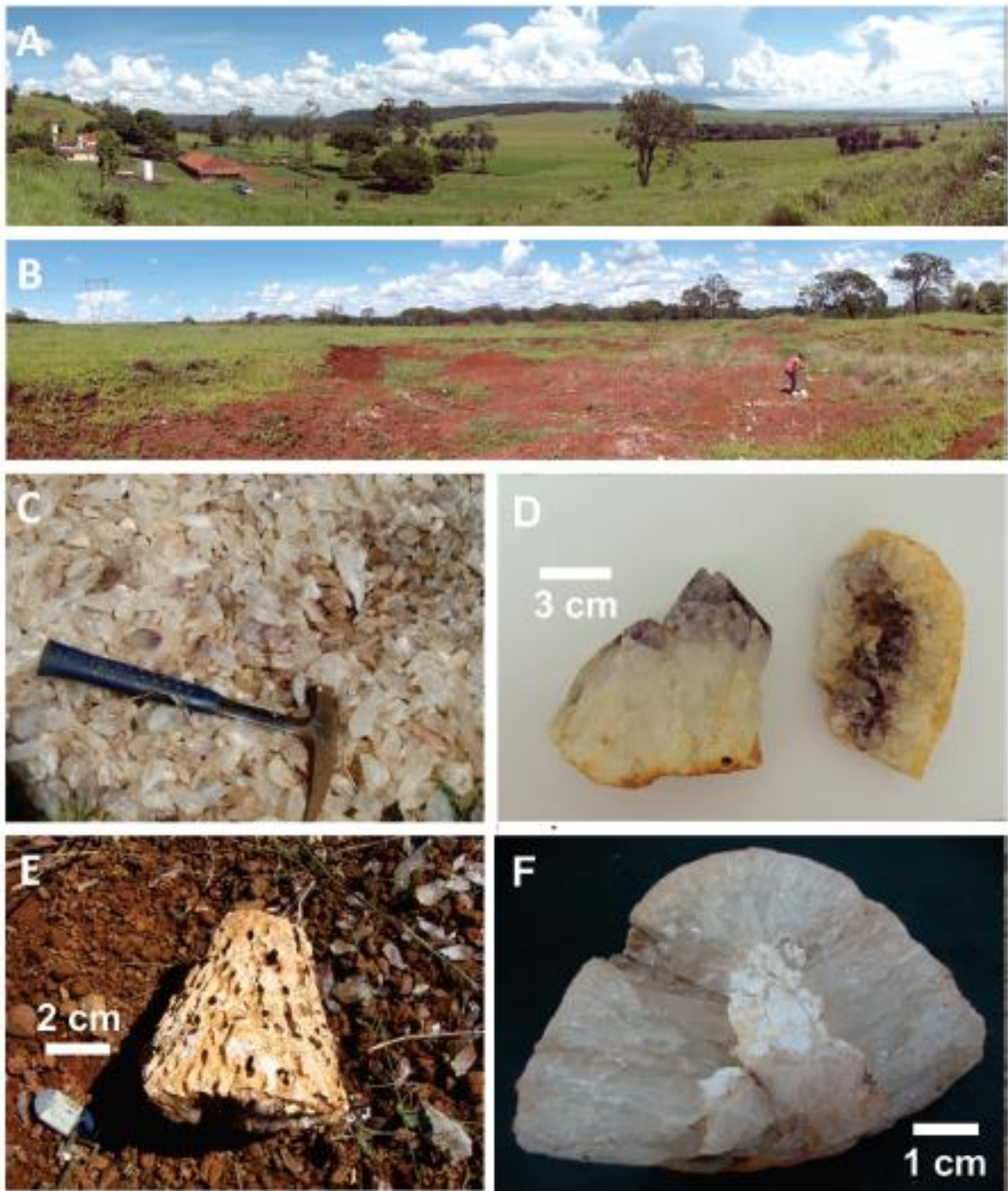


Figura 3.8: Imagens de campo do depósito da Fazenda Barreiro. A) Vista geral da fazenda. B) Vista geral do depósito. C) Lote de cristais quebrados, aparentemente rejeitados na lavra, onde se ressalta a perda intensa de cor na maioria das amostras. D) Amostras recuperadas com coloração mais intensa. E) Fragmento de geodo típico desta localidade, com formato cônico. F) Parte de geodo preenchido por quartzo incolor e quartzo microcristalino ao centro.

3.3.1. Pedreira Incopol

Na área da pedreira da Incopol Indústria e Comércio Pontal Ltda., que possui concessão de lavra de 590 ha, minera-se o basalto para produção de brita visando

seu uso na construção civil e ainda como pó, o material mais fino resultante da fragmentação da rocha, que é utilizado em misturas de massa asfáltica. O relevo na região é razoavelmente plano, sendo abrupto em dois níveis artificiais dados pelos paredões da mina. As rochas aflorando em tais níveis podem ser bem distinguidas; no nível inferior, o basalto é visivelmente mais maciço e denso, de coloração cinza escura (alvo principal de lavra da empresa), e apresenta fraturamento semelhante ao entablamento descrito por Gomes (1996) em basaltos do Rio Grande do Sul (Figura 3.9A).

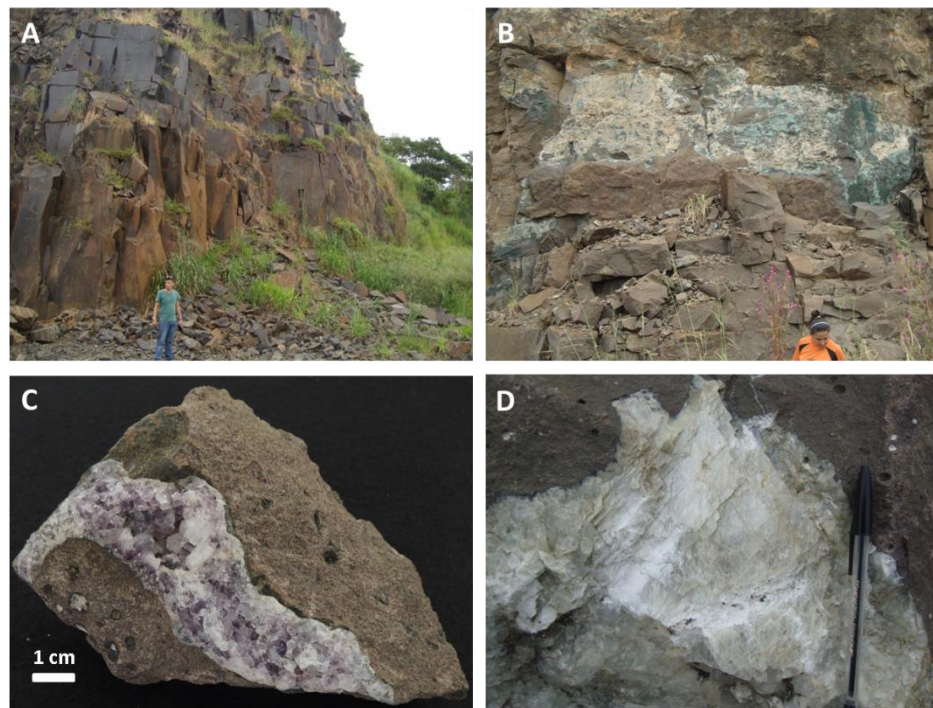


Figura 3.9: Imagens de campo da Pedreira Incopol. A) Visão do nível inferior da mina, onde o basalto mostra feições de entablamento, sendo explotado para a produção de brita e pó de rocha. B) Porção superior da mina, em que ocorre o basalto mineralizado com quartzo incolor a leitoso e ametista, destacando a forte alteração hidrotermal da rocha. C) Amostra de ametista preenchendo fratura irregular em basalto deste nível superior. D) Cavidade de formato irregular preenchida por quartzo + calcita.

No nível superior, que hospeda a mineralização de ametista (e calcita), o basalto apresenta por sua vez coloração cinza mais clara, é vesicular e amigdaloidal, sendo medianamente alterado e possuindo fraturas métricas (preenchidas ou não), além de cavidades desde milimétricas até métricas (Figura 3.9B). Essas cavidades podem ser preenchidas por minerais variados, como esmectita, quartzo hialino, quartzo ametista (Figura 3.9C), calcita (Figura 3.9D) e celadonita.

A ametista ocorre neste nível aparentemente com pouca frequência. Entretanto, foi encontrada, entre os fragmentos gerados pela detonação com explosivos, uma amostra de excelente qualidade, com padrão de preenchimento de fratura (Figura 3.9C). Além disso, o gerente da mina afirmou que o encontro dessa variedade não é incomum. A maioria dos cristais de quartzo encontrada *in situ*, porém, consistia das variedades hialina ou branco leitosa. A ocorrência de minerais preenchendo cavidades mostra potencial para produção de amostras de coleção, mas como estas são dispersas e esporádicas não constituem um produto de interesse por parte da empresa.

Em lâmina delgada, foram estudadas amostras representativas tanto do nível inferior, maciço, quanto do nível superior, rico em cavidades contendo minerais secundários. A amostra do nível inferior, descrita como um basalto hipocristalino, de textura ofítica a subofítica e matriz microporfirítica, é composta na maior parte por plagioclásio, predominantemente andesina de composição entre An_{38} e An_{49} , vidro vulcânico e clinopiroxênio ferrífero. Os fenocristais de plagioclásio e piroxênio se mostram bastante alterados, e podem ultrapassar 4 mm (Figura 3.10A-B). O vidro exhibe processos de desvitrificação, e a calcedônia aparece preenchendo cavidades (Figura 3.10C-D), sendo interpretada como resultado da alteração do próprio vidro na interação com fluidos.

As amostras do nível superior foram caracterizadas como basaltos hipocristalinos amigdaloidais, de textura ofítica a subofítica, formados principalmente por plagioclásio de composição entre andesina e labradorita (An_{44} - An_{57}), clinopiroxênio ferrífero e vidro vulcânico, além de minerais opacos acessórios. Fenocristais de plagioclásio e piroxênio exibem por vezes textura glomeroporfirítica (Figura 3.11A-B). Os basaltos apresentam também minerais decorrentes de sua alteração, como quartzo e esmectita (Figura 3.11C-D), preenchendo cavidades e/ou interstícios da matriz. A esmectita destas amostras também foi comprovada por difração de raios X (Figura 3.12).

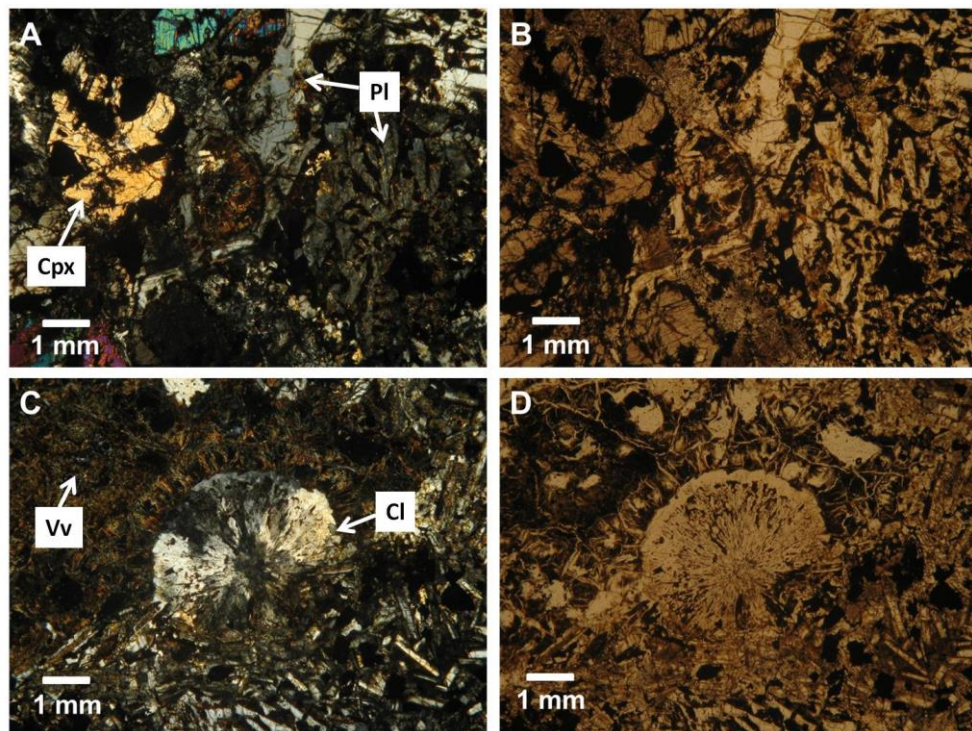


Figura 3.10: Fotomicrografias do basalto inferior, maciço, da Pedreira Incopol. A) Fenocristais alterados de plagioclásio (PI), e clinopiroxênio (Cpx), da matriz da rocha (polarizadores cruzados). B) Mesma imagem anterior (polarizadores descruzados). C) Agregado de calcedônia (Cl) preenchendo cavidade (polarizadores cruzados), e vidro vulcânico (Vv) exibindo desvitrificação. D) Mesma imagem anterior (polarizadores descruzados).

3.3.2. Tembezinho

Neste local, o relevo local é predominantemente plano, com declive suave em direção às margens da represa de Nova Ponte. Esta ocorrência encontra-se nas encostas de uma pequena drenagem seca, afluente do Rio São João, que por sua vez é um tributário direto do Rio Araguari.

A mineralização está dispersa em um regolito basáltico de cor marrom avermelhado, de espessura desconhecida, aparecendo principalmente na forma de geodos bem arredondados e de porte decimétrico (Figura 3.13A). A maioria das amostras encontradas nesta localidade são bastante friáveis, se desmanchando com facilidade. Esse material aparece parcialmente enterrado no regolito, que já foi intensamente trabalhado por máquinas para fins de agricultura. Segundo o relato de um trabalhador da fazenda próxima, que acompanhou a visita, frequentemente amadores pesquisam e recolhem drusas e cristais no local, muitas vezes com a coloração violeta típica da ametista. Entretanto, todo material então descoberto apresentou-se completamente incolor (Figura 3.13B). Afloramentos dispersos de

arenito fino e silicificado da Formação Botucatu ocorrem nos arredores, aparentemente entremeados aos basaltos.

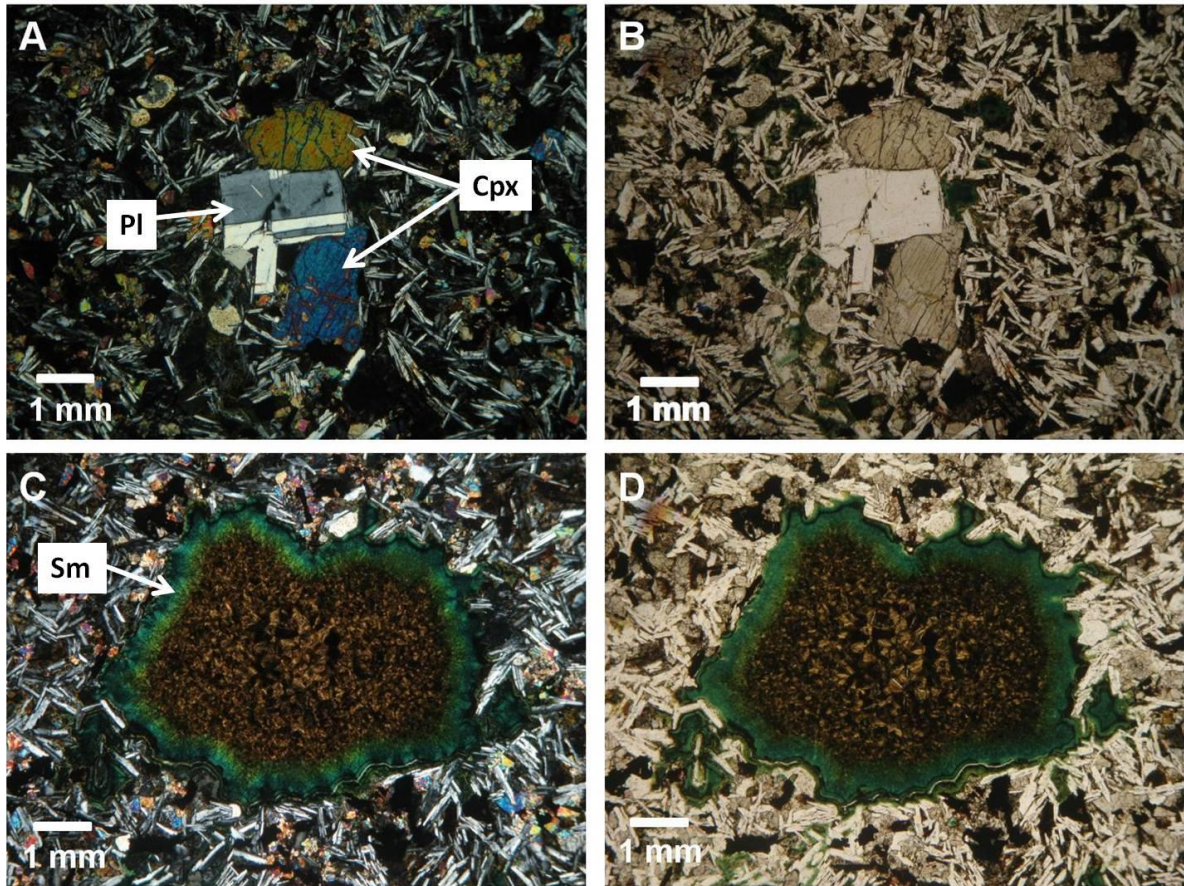


Figura 3.11: Fotomicrografias do basalto superior, vesicular da Pedreira Incopol. A) Fenocristais de plagioclásio (Pl) e clinopiroxênio (Cpx) exibindo textura glomeroporfirítica (polarizadores cruzados). B) Mesma imagem anterior (polarizadores descruzados). C) Agregado de esmectita (Sm) preenchendo cavidade da rocha (polarizadores cruzados). D) Mesma imagem anterior (polarizadores descruzados).

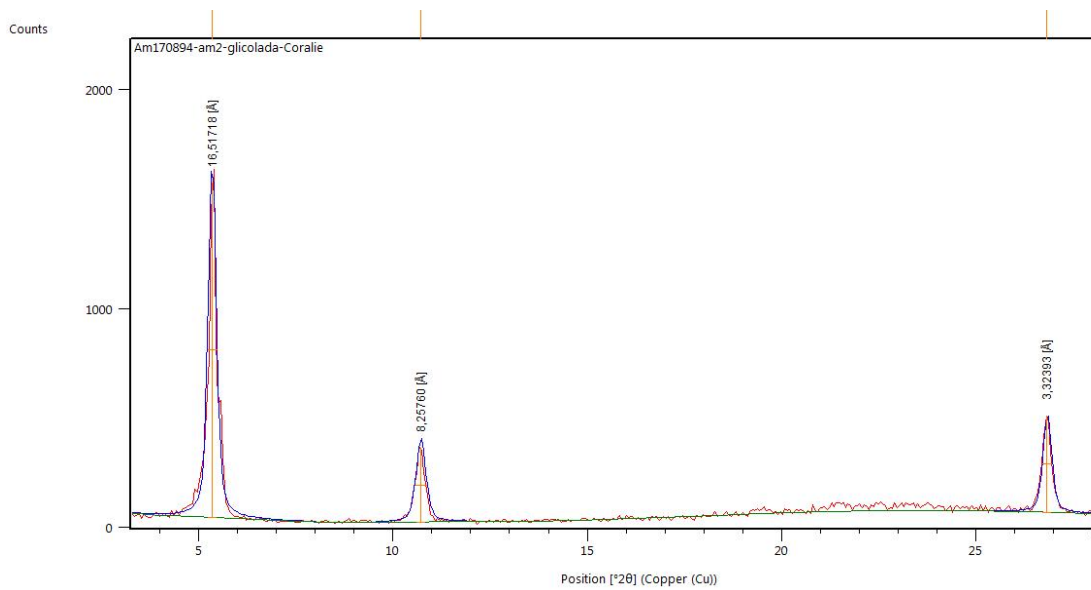


Figura 3.12: Difratoograma de amostra de argilomineral esverdeado da Pedreira Incopol, após glicolação, com o pico principal (16,51718 Å) comprovando a presença de esmectita.

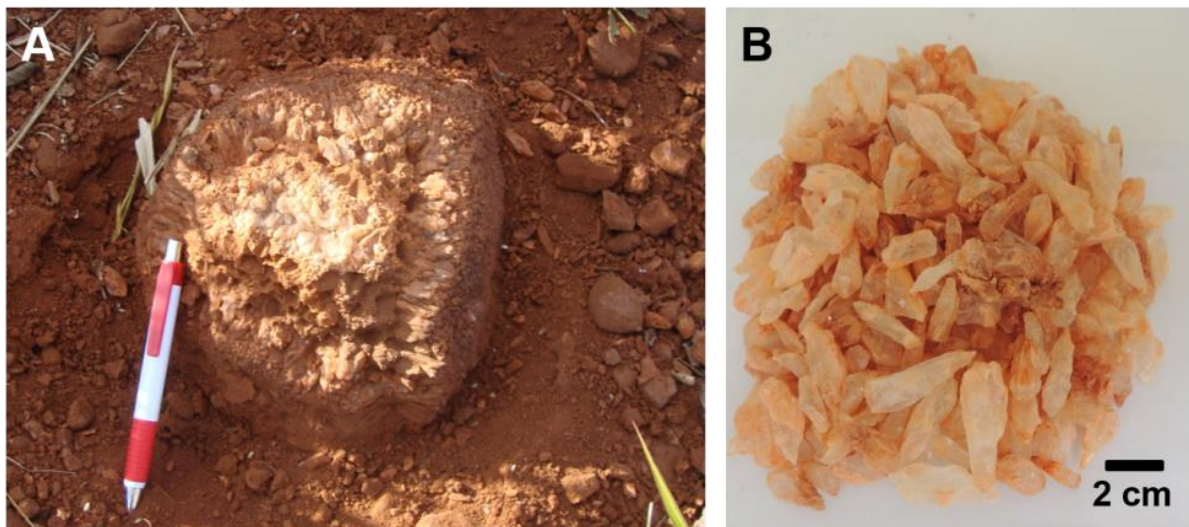


Figura 3.13: Amostras coletadas na ocorrência de Tembezinho. A) Geodo semi-esférico de quartzo hialino encontrado no solo basáltico da ocorrência de Tembezinho. B) Cristais desagregados de quartzo a partir de geodos alterados dessa mesma área.

3.3.3. Geoquímica dos basaltos encaixantes

Amostras frescas de basalto foram coletadas na Fazenda Barreiro e na Pedreira Incopol para análises geoquímicas. Foram também analisadas duas outras amostras de basalto maciço da região do Triângulo Mineiro, coletadas nos municípios de Nova Ponte (19°16'59" S e 47°37'26" W) e de Estrela do Sul (18°52'36" S e

47°56'44" W), onde não são conhecidas ocorrências de ametista, para fins de comparação.

Os resultados analíticos apresentados (Tabela 3.1) apontam para basaltos com altos teores de Ti (>2,67%) e baixos de voláteis. Comparando apenas os valores de perda ao fogo, que Peate et al. (1992) associam à intensidade da alteração sofrida pela rocha, os basaltos do Triângulo Mineiro analisados apresentam valores mais baixos, entre 0,21 e 0,87, com média de 0,55. Os de Ametista do Sul variam entre 1,4 e 5,4 (média de 3,02), segundo análises de Amorim (2007), e entre 0,5 e 5,1 (média de 2,27), conforme Rosenstengel (2011). Nas análises de Duarte (2008) para os basaltos de Artigas, Uruguai, os valores variam entre 0,1 e 7,6 com média de 1,72.

Tabela 3.1: Análises químicas por ICP-OES das rochas básicas analisadas. Amostras: 1 – Fazenda Barreiro, nível inferior. 2 – Fazenda Barreiro, nível superior. 3 – Pedreira Incopol, nível inferior. 4 – Pedreira Incopol, nível superior. 5 – Amostra ES-038. 6 – Amostra NP-013 (Análises Lab. SGS-GEOSOL; dados de óxidos em % em peso, elementos em ppm; todo ferro como Fe³⁺; (<) – abaixo do limite de detecção).

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	51,9	57,17	50,63	49,45	50,56	50,05
TiO ₂	3,37	2,67	3,37	3,98	3,41	3,03
Al ₂ O ₃	12,22	11,04	11,44	12,2	12,55	12,71
Fe ₂ O ₃	14,14	13,59	16,04	15,53	14,32	13,58
MnO	0,19	0,17	0,16	0,27	0,22	0,21
MgO	3,78	2,32	3,75	3,39	4,68	5,32
CaO	7,35	5,2	5,74	7,55	8,85	9,04
Na ₂ O	2,71	2,35	2,8	2,85	2,62	2,37
K ₂ O	1,57	2,48	1,88	2,37	0,93	0,86
P ₂ O ₅	0,44	0,54	0,67	0,46	0,39	0,32
Cr ₂ O ₃	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02
LOI	0,21	0,87	0,83	0,63	0,49	0,28
Total	97,88	98,4	97,31	98,68	99,02	97,81
Ba	474	596	574	604	443	343
Ce	77,5	92,8	95,9	74,4	65,3	56,3
Co	31,9	26,7	29,4	32,6	37,9	40
Cs	0,22	0,05	0,25	0,28	0,2	0,16
Cu	51	70	47	54	177	189
Dy	7,18	8,43	7,62	5,97	6,07	5,28
Er	3,57	4,14	3,92	3	3,07	2,75
Eu	2,83	3,18	3,03	2,52	2,33	2,09
Ga	23,2	22,1	22,7	21,8	22,5	21,2
Gd	8,65	10,24	9,6	7,66	7,24	6,4
Hf	7,36	8,26	7,74	6,75	5,57	4,96
Ho	1,38	1,63	1,48	1,17	1,18	1,03
La	36,7	45,7	47,3	36,2	31,7	27,7
Lu	0,42	0,49	0,46	0,4	0,38	0,32
Mo	2	<2	2	<2	<2	<2

Nb	24,16	26,34	29,98	28,8	20,77	21,76
Nd	42,5	51,6	50,6	39,2	35,3	30,9
Ni	26	17	9	13	55	69
Pr	10,03	12,25	12,44	9,62	8,49	7,31
Rb	30	40,3	35,7	49,8	20,1	17,6
Sm	9,5	11,4	10,8	8,5	7,9	6,8
Sn	2,2	2,6	2,6	2	3,4	1,5
Sr	418	353	718	449	449	424
Ta	1,18	1,22	1,62	1,66	1,13	0,93
Tb	1,33	1,59	1,42	1,14	1,13	0,99
Th	4,5	6,9	6,3	5,3	4,3	2,6
Tl	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Tm	0,48	0,57	0,54	0,41	0,42	0,37
U	0,97	1,17	1,29	1,85	0,85	0,66
V	373	267	279	398	410	386
W	0,5	1,3	1,2	0,9	0,4	<0,1
Y	36,12	43,67	39	30,84	31,56	27,72
Yb	2,9	3,4	3,1	2,6	2,6	2,2
Zn	145	142	170	139	158	131
Zr	284	326	308	284	213	176

Os resultados foram plotados no diagrama TAS (conforme Le Bas et al., 1986; Figura 3.14). Nesta figura, os campos A e B representam multidades geoquímicas dos basaltos hospedeiros de geodos com ametista de Ametista do Sul, Rio Grande do Sul (Amorim, 2007; Rosenstengel, 2011) e de Artigas, Uruguai (Duarte, 2008), respectivamente. Embora a amostragem tenha sido restrita, os basaltos associados às mineralizações no Triângulo Mineiro (amostras 1 a 4), bem como os aparentemente não mineralizados (amostras 5 e 6), em sua maioria se assemelham em termos geoquímicos aos de Ametista do Sul, com exceção da amostra do nível superior da Fazenda Barreiro, que foi classificada como um andesito basáltico de acordo com o diagrama TAS, correspondendo ao extremo silicoso dos basaltos do Uruguai (Figura 3.14).

Na região sul do país, Peate et al. (1992) distinguiram seis tipos magmáticos nos derrames basálticos da Formação Serra Geral, com base principalmente na geoquímica do titânio: os de baixo Ti ($\text{TiO}_2 < 2\%$) – Gramado, Esmeralda e Ribeira – e os de alto Ti ($\text{TiO}_2 > 2\%$) – Urubici, Pitanga e Paranapanema. Tais variações composicionais possuem ligação direta com os processos de ruptura continental e abertura do Oceano Atlântico Sul (e.g., Wildner et al., 2007). Segundo estes últimos autores, o vulcanismo teve início com a geração de magma de alto Ti na parte

setentrional da bacia, tendo evoluído para magmas contaminados e altamente fracionados de baixo Ti na porção sul.

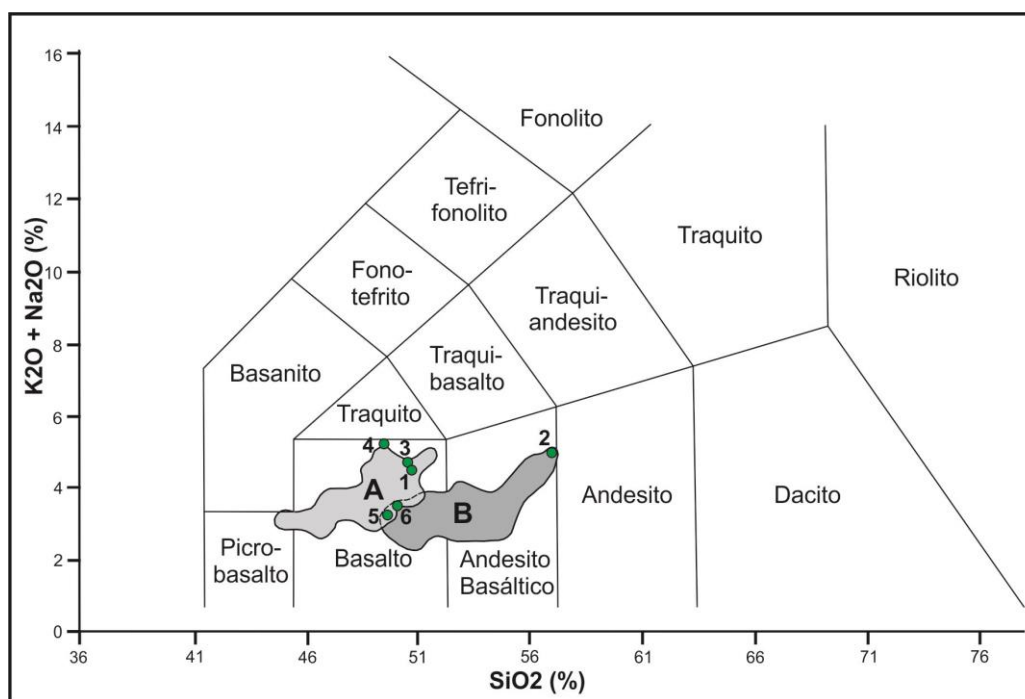


Figura 3.14: Diagrama TAS (total de álcalis x sílica) das rochas básicas analisadas (círculos verdes) em comparação com as multianálises de rochas congêneres do Rio Grande do Sul (A) e Uruguai (B). 1, Fazenda Barreiro, nível basal. 2, Fazenda Barreiro, nível superior. 3, Pedreira Incopol, nível basal. 4, Pedreira Incopol, nível superior. 5, Estrela do Sul. 6, Nova Ponte.

Os basaltos portadores de geodos da região de Ametista do Sul foram relacionados às variedades químicas Pitanga e Paranapanema (e.g., Gilg et al., 2003; Amorim, 2007; Rosenstengel, 2011), enquanto os da região de Artigas, no Uruguai, corresponderiam ao tipo Gramado, de baixo Ti (Duarte, 2008). Os derrames da região do Triângulo Mineiro, em que se ressalte a ainda baixa quantidade de análises, se aproximam do tipo Urubici. Os derrames do nordeste do Estado de São Paulo, os mais próximos geograficamente aos da área estudada com análises disponíveis, também correspondem a esta mesma tipologia (Fernandes et al., 2010).

Entre os elementos traços, observam-se os baixos valores de Cs nos basaltos de Minas Gerais (Tabela 3.1); nos de Artigas (Uruguai) até 9,5 ppm deste elemento são verificados (Duarte, 2008). Já em relação ao Zn, na região sul os valores de tal elemento em geral são duas a três vezes menores (Amorim, 2007; Duarte, 2008).

Quanto aos basaltos próximos do norte de São Paulo, os valores de elementos menores e traços são extremamente semelhantes (Fernandes et al., 2010).

3.4. Discussão dos resultados

As ocorrências estudadas pertencem a um tipo de mineralização relativamente comum em termos mundiais, em que cavidades na porção superior do nível central de derrames basálticos são preenchidas por ametista, bem como outros minerais tardios formados tipicamente em baixas temperaturas (Gomes, 1996; Juchem, 1999). No Brasil, os depósitos de Ametista do Sul (RS) podem ser considerados como de “classe mundial”. No Planalto do Deccan, na Índia, também possuem renome internacional os depósitos que produzem minerais do grupo das zeólitas, principalmente para colecionadores.

Na região do Triângulo Mineiro, as mineralizações descritas apresentam semelhanças e diferenças entre si e em relação aos depósitos do sul do país, sendo, ao que parece, bem menos potentes e expressivas do que nestes. Os cristais de ametista coletados se assemelham cristalograficamente e na cor pouco intensa. Calcita e celadonita, minerais comuns e abundantes associados à ametista do RS, foram observados apenas na ocorrência da Pedreira Incopol. Quimicamente, os basaltos analisados são de alto Ti, assim como as encaixantes dos depósitos de Ametista do Sul, embora se enquadrem em um tipo magmático diferente. Portanto, aparentemente a existência da mineralização em ametista não é condicionada pelo quimismo da rocha hospedeira.

Os valores inferiores de perda ao fogo para os basaltos analisados de Minas Gerais poderiam expressar uma menor percolação de fluidos e conseqüentemente menor alteração hidrotermal destas rochas em relação às do sul do país, no entanto deve-se ressaltar que o enriquecimento em voláteis pode também ter ocorrido posteriormente aos eventos mineralizantes. Outra constatação de relevância geológica para o conhecimento local da Formação Serra Geral e que envolve as três localidades estudadas diz respeito às suas altitudes. Sumarizando-se os dados sobre as cotas das ocorrências em basaltos (ou seus regolitos), tem-se que, na Fazenda Barreiro, o basalto aflora entre 650 m e 700-710 m; na Pedreira Incopol entre 525 m e 550 m; e a ocorrência de Tembezinho situa-se entre 880-890 m.

Tais dados indicam que existe uma diferença de mais que 350 m entre o ponto mais baixo (525 m) e o ponto mais alto (890 m) de ocorrências. Ressalta-se que não foram individualizados derrames distintos em campo por não terem sido observadas exposições espessas e contínuas da Formação Serra Geral. Entretanto, considerando que as mineralizações são típicas do nível central de derrames basálticos e que o comportamento destes é horizontal ou subhorizontal, provavelmente exista pelo menos três derrames distintos, que poderão ser individualizados em trabalhos regionais futuros de maior detalhe.

Ainda neste sentido, no âmbito do Projeto Triângulo Mineiro, executado pela CODEMIG em parceria com a UFMG, não são reportados falhamentos regionais envolvendo a Formação Serra Geral que pudessem deslocar verticalmente partes dos derrames nas folhas que abrangem as áreas estudadas e seus entornos (Quintão et al., 2017; Felmer et al., 2017; Chaves e Dias, 2017a, 2017b; Chaves et al., 2017a; Pacheco et al., 2017; Seer e Moraes, 2017).

No distrito mineiro de Ametista do Sul (RS), Gomes (1996) individualizou 12 derrames distintos. Os geodos ocorrem em quatro horizontes mineralizados distintos, com altitudes entre 240 e 440 m segundo Amorim (2007) e entre 310 e 480 m segundo Rosenstengel (2011). Já na região de Artigas, no Uruguai, Duarte (2008) reporta dois níveis mineralizados entre as cotas de 185 e 250 m, aproximadamente, portanto ainda inferiores aos do RS.

Segundo Hartmann (2014), as aberturas geradas em função do fraturamento das rochas vulcânicas durante seu resfriamento seriam os canais alimentadores para o preenchimento das cavidades em derrames espessos. Assim, esperam-se ocorrências de ametista logo acima de níveis de basalto apresentando fraturas. De fato, basaltos fraturados ocorrem nos dois locais onde foi possível se observar o pacote inferior, ou seja, na Fazenda Barreiro e na Pedreira Incopol. No caso específico da Pedreira Incopol, como o topo do derrame ainda pouco alterado é aflorante, possivelmente a zona mineralizada mais rica já tenha sido erodida.

3.5. Conclusões

O estudo realizado permitiu caracterizar mineralógica e quimicamente os basaltos hospedeiros das ocorrências de ametistas no Triângulo Mineiro, além de

compará-los aos depósitos semelhantes e mundialmente famosos do sul brasileiro e do Uruguai. Em termos de composição química, conforme evidenciado pelo diagrama TAS, os basaltos estudados se assemelham àqueles hospedeiros das mineralizações de Ametista do Sul (RS), sendo também de alto Ti conforme as análises químicas realizadas. No entanto, estes últimos são relacionados aos tipos geoquímicos Pitanga e Paranapanema, enquanto os do Triângulo Mineiro se aproximam mais do tipo Urubici, evidenciando que provavelmente ocorrem variações químicas regionais importantes.

Sugere-se que a menor expressão de tais depósitos em Minas Gerais possa estar relacionada aos conteúdos mais baixos de elementos voláteis, indicando uma extensão limitada da percolação de fluidos e alterações nos basaltos por estes, ao menos nos níveis expostos da região estudada. Por fim, avaliando as espessuras e altitudes observadas nos basaltos, sugere-se que existam pelo menos três derrames distintos presentes nos vulcanitos Serra Geral na região do Triângulo Mineiro.

Destaca-se ainda a pouca expressividade de tais ocorrências em comparação aos depósitos do sul do país e do Uruguai. Entretanto, de início há que ressaltar que não existia qualquer estudo sobre a prospectividade ou potencialidade dos mesmos; além disso, conforme informações locais obtidas durante a execução do Projeto Triângulo Mineiro (CODEMIG/IGC-CPMTC), a existência pontual de mineralizações de ametista e/ou ágata associadas aos basaltos parece ser muito mais corriqueira do que antes se supunha.

3.6. Agradecimentos

Este trabalho integra parte da Tese de Doutorado do primeiro autor (C.H.D.), que agradece ao Programa de Pós-Graduação em Geologia pela Bolsa de Pesquisa CAPES concedida. O segundo autor (M.L.S.C.C.) agradece ao CNPq pela concessão de Bolsa de Produtividade em Pesquisa. Os trabalhos de campo foram parcialmente financiados pelo Projeto Triângulo Mineiro (CODEMIG/UFMG-IGC-CPMTC), a quem os autores também agradecem. Ao Prof. Paulo Brandão (DEMIN-EE/UFMG) pela realização das análises de difração de raios X.

4. ARTIGO 3: “FLUID INCLUSIONS IN AMETHYST QUARTZ OF DIFFERENT GEOLOGICAL ENVIRONMENTS FROM BRAZIL”

Este artigo apresenta dados de estudos em inclusões fluidas de ametistas brasileiras, de um depósito hidrotermal de Felício dos Santos (MG), um depósito vulcânico de Tupaciguara (MG) e um depósito pegmatítico de Pancas (ES). Está reproduzida a seguir sua versão conforme submetido à revista Mineralogical Magazine.

Fluid inclusions in amethyst quartz of different geological environments from Brazil

Coralie Heinis Dias ^{1*}, Mario Luiz de Sá Carneiro Chaves ², Rosaline Cristina Figueiredo e Silva ², Sylvio Dutra Gomes ³

¹ Professor at Universidade do Estado de Minas Gerais, Departamento de Geociências, Ciências Humanas e Linguagens, Av. Brasília, 1304, Bairro Baú, João Monlevade, Minas Gerais, 35930-314, Brazil. PhD student at Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Geologia, Av. Antônio Carlos, 6627, Belo Horizonte, Minas Gerais, 31270-901, Brazil.

² Professor at Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Geologia, Av. Antônio Carlos, 6627, Belo Horizonte, Minas Gerais, 31270-901, Brazil.

³ Professor at Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências, R. Barão de Jeremoabo, s/n, Ondina, Salvador, Bahia, 40170-290, Brazil.

Manuscript submitted september 09 2020.

Abstract: Fluid inclusion studies were conducted in amethyst quartz samples from three different geological environments - basalt cavities, hydrothermal veins and granitic pegmatites of Eastern Brazil in order to understand the conditions of amethyst crystallization in each one of these environments. In samples from basalt cavities, fluid inclusions are exclusively one-phase aqueous, suggesting a formation environment of low-temperature. Crystals from the two other environments reveal that fluid inclusions can be either one-phase aqueous, two-phase aqueous, three-phase aqueous carbonic or three-phase aqueous, with the presence of precipitated solid halite. The carbonic composition of the system H₂O-CO₂-NaCl was confirmed by Raman spectroscopy analysis and suggests a metamorphic or magmatic fluid source. Fluid inclusions trapped in samples from hydrothermal veins reveal at least two different fluid generations based on homogenization temperatures. The first shows minimum trapping temperatures between 249°C and 391°C. The second generation of lower temperature fluids registers minimum trapping temperatures varying from 82°C to 203°C. Fluid inclusions of this group record eutectic temperatures that indicate the

presence of Ca, Fe and Mg cations besides Na. Fluid inclusions trapped in amethyst from a pegmatite body have moderate salinity values between 15 and 25 wt.% NaCl equivalent, thus reflecting elevated salt content in pegmatite forming fluids. In this sample, the first fluid generation would be represented by aqueous fluid inclusions with minimum trapping temperatures ranging from 268°C to 375°C. The estimated eutectic temperatures mainly below -50°C indicate the presence of Ca cations besides Na. Minimum trapping temperatures correspond to temperatures of late- to post pegmatitic hydrothermal stages. The second generation registers minimum trapping temperatures between 125°C and 247°C. Amethyst from both hydrothermal veins and pegmatite environments show hematite solid inclusions, an indicative that the mineralizing fluid was Fe rich and thus possibly magmatic in origin.

Keywords: fluid inclusions, amethyst, basalt, hydrothermal vein, pegmatite.

4.1. Introduction

Amethyst, the violet variety of quartz, is a gemological material that can be found in different types of geological environments. In Minas Gerais State (Figure 4.1), amethyst quartz deposits mainly occur (1) filling cavities in basaltic rocks (geodes) of the Triângulo Mineiro area, (2) in hydrothermal veins associated with the geological units of the Espinhaço mountain range, and (3) in granitic pegmatites from the Eastern Brazilian Pegmatite Province.

Gilg (2012) summarized the main environments of amethyst formation worldwide, their temperature ranges and types of fluids involved. According to this author, amethyst can be formed in miarolitic cavities of intrusive felsic rocks, at temperatures up to 300°C by gas-rich magmatic brines; in epithermal veins in felsic to intermediate volcanic terrains at temperatures between 160°C and 270°C, by low salinity meteoric fluids; in low-temperature veins in gneiss, granite and ferruginous quartzite at temperatures below 150°C by fluids of variable salinity with low gas content; and in geodes hosted in basaltic volcanic rocks, by low-salinity connate fluids with low gas content at maximum 100°C.

Gilg et al. (2003) and Commin-Fischer et al. (2010) reported maximum trapping temperatures of 100°C and low salinity fluids for amethyst hosted in basalt cavities of

Rio Grande do Sul, Brazil. For amethyst related to Cretaceous granite in South Korea, Yang et al. (2001) discussed higher formation temperatures, between 280°C and 400°C, and average salinity of 4 wt.% NaCl equivalent. Dumanska-Slowik et al. (2017) studied fluid inclusions trapped in amethyst associated with Lower Cambrian siltstone-sandstone, and report homogenization temperatures between 210°C and 330°C and salinity values between 6 and 13 wt.% NaCl equivalent. According to these authors, amethyst is formed by more heated and saline fluids than colorless quartz. This work focuses on the petrographic and microthermometric studies on fluid inclusions trapped in amethyst quartz from the three main genetic environments in Brazil, in order to better understand the conditions of its crystallization. The main techniques used were freezing and heating of fluid inclusions and Raman spectroscopy. We also aim to differentiate amethyst types regarding their geological genesis and conditions of the original forming fluid, as well as the fluid composition.

4.2. Materials and methods

The selected samples correspond to amethyst quartz from three distinct geological environments in the state of Minas Gerais (MG) and surrounding regions (Figure 4.1, Table 4.1): (1) cavities in basaltic rocks of the Serra Geral Formation, Tupaciguara municipality, in the Triângulo Mineiro area (MG) (Figure 4.2A); (2) metamorphic veins in metasedimentary rocks of the Macaúbas Group, Felício dos Santos municipality (MG) (Figure 4.2B); and (3) granitic pegmatite of the Eastern Brazilian Pegmatite Province, Pancas municipality, in the state of Espírito Santo, close to the border with Minas Gerais state (Figure 4.3). Four doubly polished thin sections, cut parallel to the “c” axis, were made to study fluid inclusions in single crystals or amethyst crystal aggregates (Figures 4.2 and 4.3). Thin sections were labelled T01 (amethyst crystal from Tupaciguara), FS1 (amethyst crystal from Felício dos Santos), FS2 (second amethyst crystal from Felício dos Santos) and P01 (amethyst crystal aggregate from Pancas).

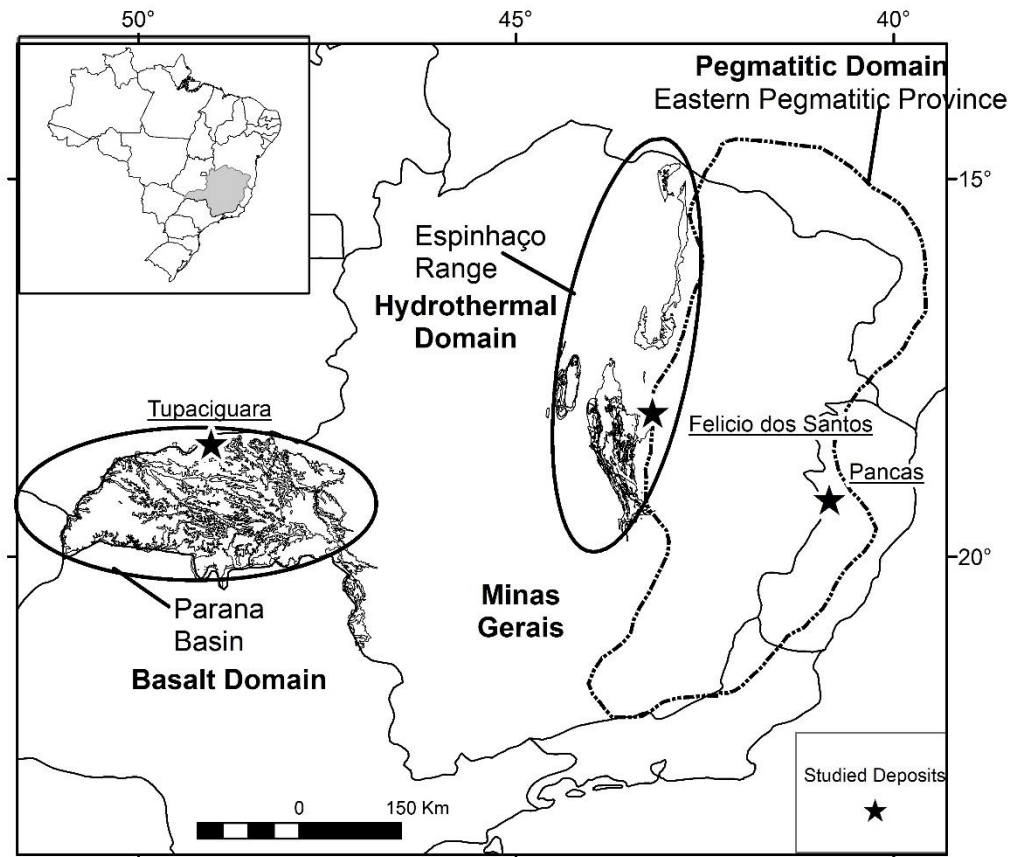


Figure 4.1: Map of Minas Gerais State indicating the sample locations: 1- Tupaciguara (amethyst from basaltic rocks), 2- Felício dos Santos (amethyst from metamorphic quartz veins), and 3- Pancas (amethyst from granitic pegmatite). The basalt, hydrothermal and pegmatitic domains are shown. Based on Pinto and Silva (2014).

Table 4.1: Main information about the three different locations sampled.

GENETIC ENVIRONMENT	VOLCANIC	METAMORPHIC-HYDROTHERMAL	PEGMATITE
Mineralization type	Geodes and cavities	Quartz veins with amethyst	Amethyst aggregates on milky quartz
Location name	Barreiro Farm	Sobrado Farm	Itajobi Farm
County/State	Tupaciguara/Minas Gerais	Felício dos Santos/Minas Gerais	Pancas/Espírito Santo
UTM latitude	7951970N	7997949N	7870342N
UTM longitude	708060E	692039E	306017E
UTM zone	22K	23K	24K
Host rock	Weathered basalt	Mica-quartz schist	Weathered pegmatite

Inclusions were firstly mapped using a Leica optical microscope with an integrated Leica DFC290 camera, at the Manoel Teixeira da Costa Research Center/CPMTC-IGC-UFMG Metallogeny Laboratory, in order to locate, describe, classify and group the inclusions in assemblages (fluid inclusion assemblages - FIA) according to Goldstein and Reynolds (1994) criteria. FIAs were classified temporally as primary, pseudo-secondary or secondary based on criteria set out in Shepherd et al. (1985) and Bodnar (2003). The selected regions were marked on the thin sections and removed using a cutting wheel (Figure 4.3C), at the UFMG Microscopy Center, followed by immersion in acetone to remove the coverslip. Each piece (chip) was named (C1, C2, C3...), as well as the assemblages measured on each chip (C1FIA1, C1FIA2, etc.).

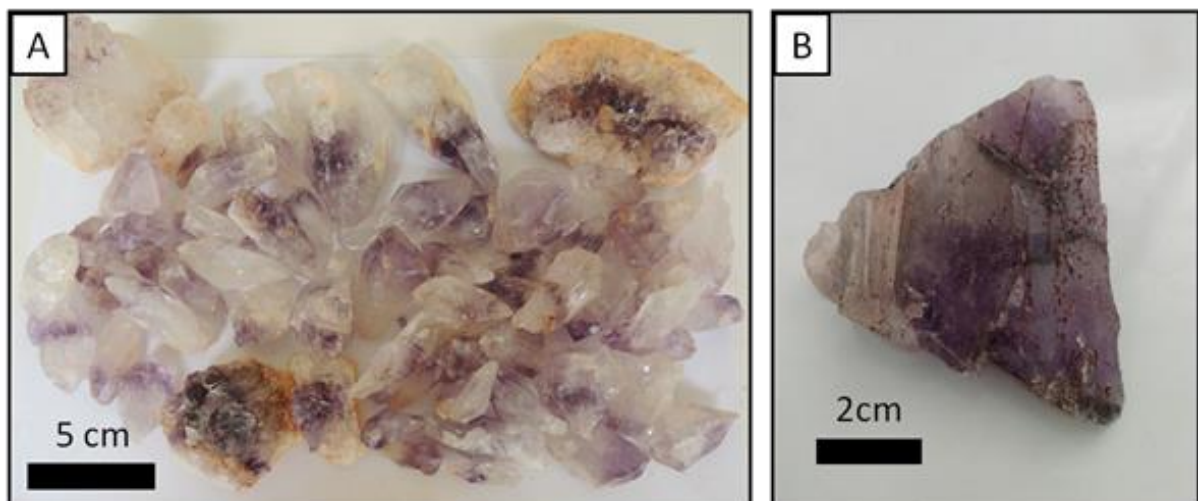


Figure 4.2: Selected amethyst samples. A) Crystals from basalt cavity of Tupaciguara. B) sample from hydrothermal vein of Felício dos Santos.

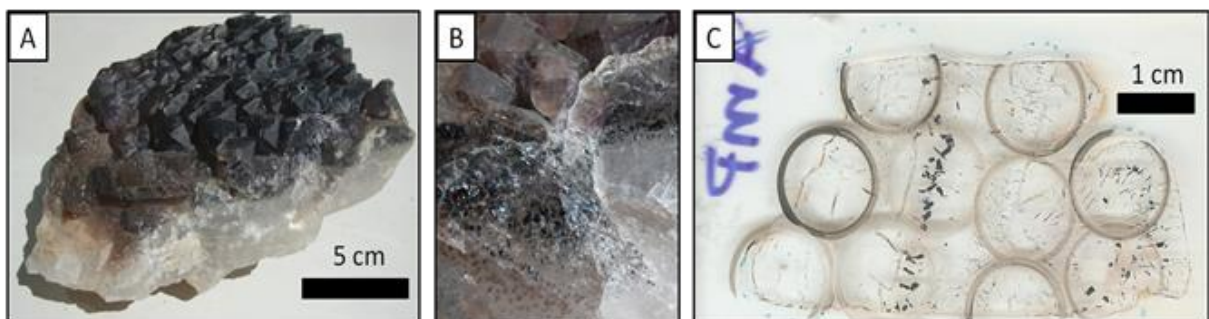


Figure 4.3: A) Amethyst crystal aggregate from pegmatite (Pancas county). B) Detail of hematite solid inclusions in the same sample; and (c) thin section from this sample after making the cuts with a cutting wheel, delimiting the regions selected in the mapping stage.

The microthermometric studies were conducted on an automated Linkam THMSG600 heating/freezing stage with a temperature controller TMS93 coupled to a Leica petrographic microscope, at the CPMTC Metallogeny Laboratory, using the Linksys 32 software to control and record the experiments. Freezing and heating experiments were conducted on two- or three-phase fluid inclusions trapped in FS1, FS2 and P01 amethyst samples in order to obtain clathrate melting (T_{clath}), CO₂ melting (T_{mCO_2}), first ice melting (T_e), last ice melting (T_{mlce}), hydrohalite melting (T_{mHH}), halite final dissolution (T_{mHal}) and total homogenization temperatures (homogenization temperature of the liquid and vapor phases - T_{htot}). Homogenization temperatures for aqueous carbonic inclusions were observed through the expansion of CO₂ phase, and for aqueous inclusions through homogenization into liquid phase.

The freezing tests reached -140°C, and the heating tests about 500°C. The stage was calibrated with synthetic CO₂ and H₂O inclusions provided by Linkam. Measurement accuracy is $\pm 0.1^\circ\text{C}$ for negative temperatures and $\pm 1^\circ\text{C}$ for temperatures between 0-500°C. The temperature measurements of clathrate melting (T_{clath}), final ice melting (T_{mlce}), hydrohalite melting (T_{mHH}) and total homogenization (homogenization temperature of liquid and vapor phases - T_{htot}) obtained during the tests were entered in the MacFlincon software (Brown and Hagemann, 1995) for the density and salinity calculation. For the single halite final dissolution temperature acquired, salinity was obtained by the equations of Bowers and Helgeson (1983). The densities and salinities were calculated considering the equations for H₂O-CO₂-NaCl and H₂O-NaCl-[KCl] systems by Bowers and Helgeson (1983) and Bodnar and Vityk (1994), respectively.

Due to the lack of independent geothermometric data for the hosting rocks, it was not possible to calculate isochores and apply pressure corrections to homogenization temperatures. Since there is no evidence that satisfies the criteria for boiling (Ramboz et al., 1982), the measured homogenization temperatures are considered as the minimum trapping temperatures. Additional Raman spectroscopy analyses were taken at the Raman Spectroscopy Laboratory (Metallurgy Department of the Engineering School/UFMG), in order to support data interpretation from the microthermometric studies, as presented by Frezzotti et al. (2012). For Raman analysis it was used a LabRam-HR 800 (Horiba Jobin Yvon) spectrograph, provided with a He-Ne laser (excitation at 632.8 nm, focused to a spot of 1-2 mm² at the

samples), and a Olympus BX41 microscope provided with a lense of 100X long distance. The collected back-scattered light was dispersed by a monochromator and detected by a LN2 cooled CCD system. The spectra ranged from 700 to at least 3700 cm^{-1} with a step size of 1.1cm^{-1} . The acquisition time ranged from 30s to a maximum of one minute. To increase signal-to-noise ratio, spectra were acquired at minimum ten times.

4.3. Geological context

4.3.1. Basalt cavity amethyst

Amethyst from basalt cavities occurs within volcanic flows of the Paraná Basin, which can reach a thickness of 1,700 m in an area of more than 900,000 km^2 in Brazil, Uruguay, Paraguay and Argentina (Piccirillo and Melfi, 1988; Frank et al., 2009). In Minas Gerais, these volcanic flows occur exclusively in the Triângulo Mineiro region in the Serra Geral Formation (Figure 4.4).

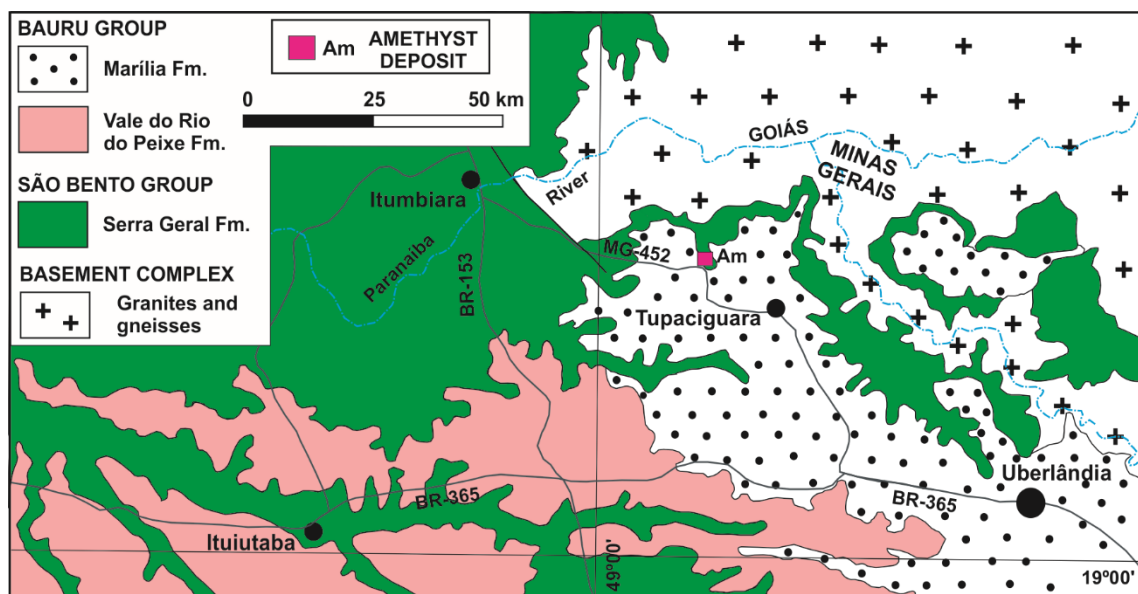


Figure 4.4: Simplified geological context of Tupaciguara region. Based on Valente et al. (2004).

In this type of mineralization, amethyst occurs in general at the upper part of the lava flow's central level, inside cavities that can also contain chalcedony, agate or hyaline quartz in addition to zeolites, opal, calcite, gypsum and, more rarely, baryte

(Juchem et al., 1990; Juchem, 2013); the mineralised horizons are generally 1 to 5 m thick. The origin of the flows is related to the volcanic activity that occurred on the South American platform during the opening of the South Atlantic Ocean at ca. 135 Ma (eg, Thiede and Vasconcelos, 2010; Dodd et al., 2015).

In the Tupaciguara region, the basement rocks outcrop to the north and east, and are mainly constituted of Neoproterozoic granites and gneisses. To the south, sedimentary rocks of the Upper Cretaceous Bauru Group occur. The selected amethyst crystal comes from the Barreiro farm, Tupaciguara municipality, close to highway (Table 4.1), where amethyst occurs in a regolith of weathered basalt (Figure 4.5A). Crystals are mainly found in spherical to semi-spherical geodes, sometimes lightly elongated in one of the axes, and exhibit a centimetric to decimetric conical shape (Figure 4.5B).

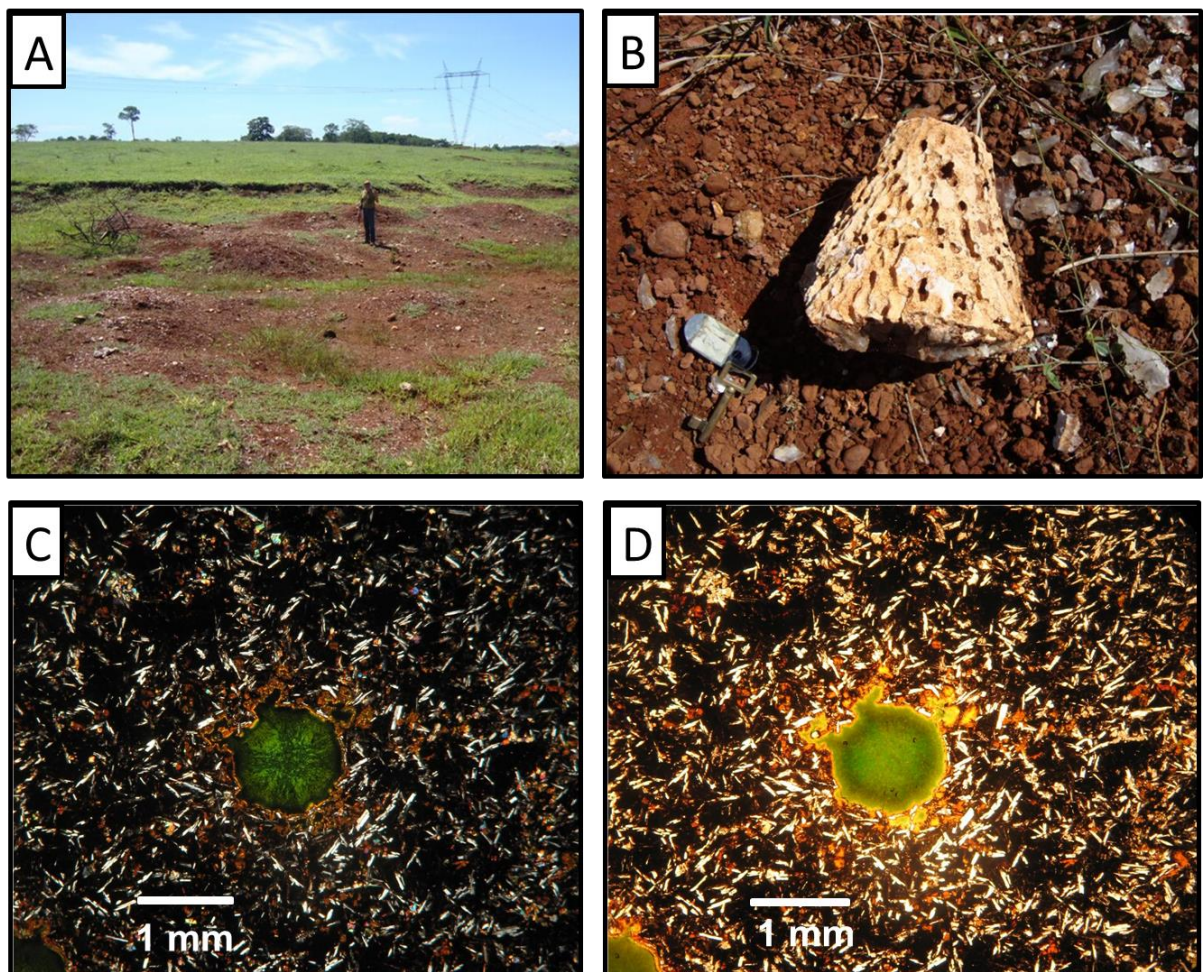


Figure 4.5: A) General view of the regolith where amethyst crystals were recovered. B) Geode fragment typical for this locality, with conical shape. C) General aspect of the host rock's matrix, composed of plagioclase, clinopyroxene and volcanic glass, besides smectite filling cavity (crossed polarizers). D) Same picture as the previous (uncrossed polarizers).

The crystals are subhedral, have an elongated shape with a wider termination and show a light violet color zoning, in general more intense from the center to the apical portion of the crystal. Detailed petrography of the deposit's host rocks is presented in Dias et al. (2019a). In short, it is described as a hypocrySTALLINE amygdaloidal basalt, with ophitic to subophitic texture. The main mineral assemblage is composed of plagioclase, clinopyroxene and volcanic glass, along with secondary minerals such as iron oxides/hydroxides and smectite filling cavities or matrix interstices (Figure 4.5C-D).

4.3.2. Hydrothermal vein amethyst

Hydrothermal quartz veins are generally formed by devolatilization reactions in rocks during regional metamorphism (Yardley, 1983), when quartz precipitates from silica-rich solutions as a result of decompression. In Minas Gerais State this type of deposit contributes for the majority of amethyst production. The amethyst samples from hydrothermal veins were collected at the Sobrado Farm deposit, also known as “Lavra da Pedra Roxa” (Purple Stone mine), located about 7 km southeast of Felício dos Santos municipality (Figure 4.6).

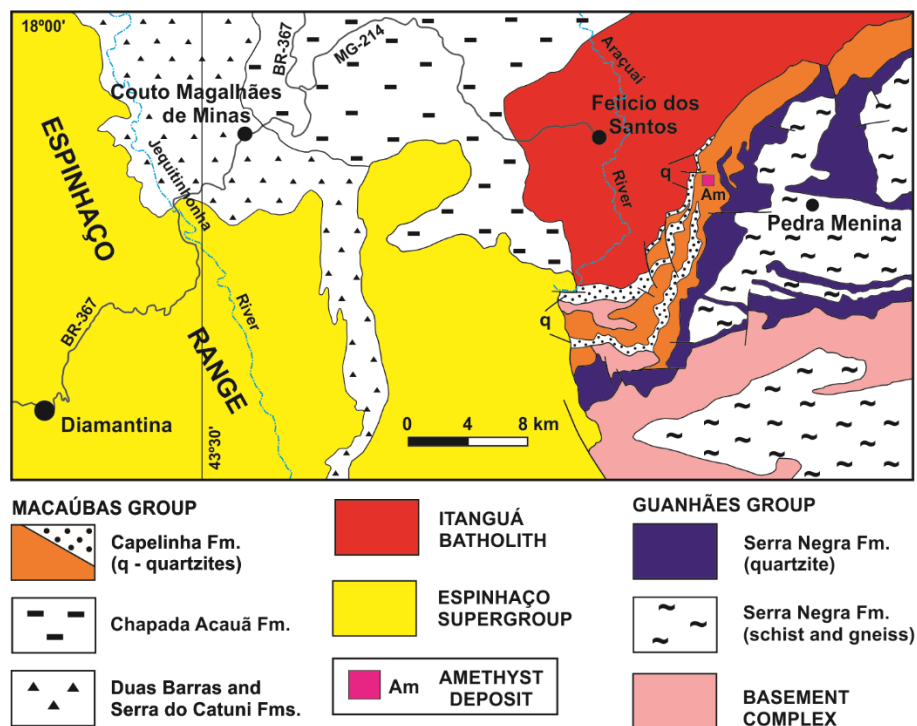


Figure 4.6: Simplified geological context of Felício dos Santos region. Based on Tupinambá et al. (2012) and Fogaça (2012).

The deposit is located on the western flank of Negra Range, a small range located to the east of Espinhaço mountain range. There are numerous veins cutting regional rocks in the area, mostly in mica-quartz schists of the Neoproterozoic Capelinha Formation, Macaúbas Group (Tupinambá et al., 1996). The vein generation is related to the regional deformation and metamorphism that affected several geological units during the Araçuaí Orogeny between 630-480 Ma, in the Brasiliano cycle (Almeida, 1977; Pedrosa-Soares et al. 2011).

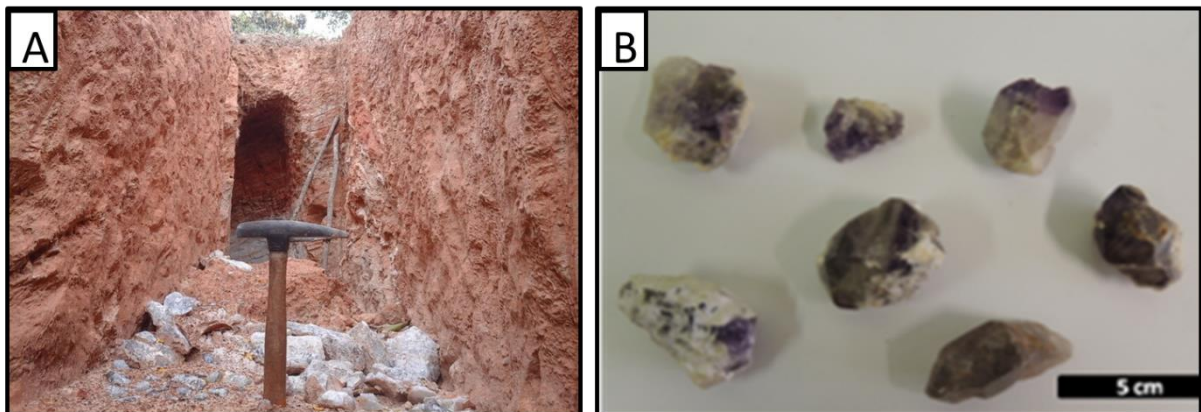


Figure 4.7: A) Recent excavations at Sobrado Farm, Felício dos Santos, in intensely weathered mica-quartz schist, showing milky and hyaline quartz fragments. B) Amethyst samples associated with kaolin and milky or colorless quartz. The upper end of the crystals has a dark violet hue.

Felício dos Santos's amethyst mineralization forms decimetric to metric lenticular bodies commonly associated with kaolin. The host mica-quartz schist is intensely weathered (Figure 4.7A). Crystals grow over colorless or milky quartz with hematite, with the upper end of a dark violet hue (Figures 4.2B and 4.7B). According to Chaves and Coutinho (1992), the lenses are generally parallel to the host rock foliation at N40°E/20°NW.

4.3.3. *Pegmatite amethyst*

The selected pegmatite sample is from the Pancas municipality occurrence, in the state of Espírito Santo close to the border with Minas Gerais (Figure 4.8). It is often difficult to certify the exact origin of these crystals, so the sample was selected from a known occurrence outside Minas Gerais. This region is comprised by granitic and gneissic rocks and is located in the Eastern Brazilian Pegmatite Province, which covers

an area of approximately 150,000 km². The pegmatite bodies are mainly related to the granitic magmatism developed during the Araçuaí Orogeny (Pedrosa-Soares et al., 2011). Granitic rocks, including pegmatites, reveal ages that range from the end of the Neoproterozoic to the Cambro-Ordovician and cover around one third of this region (Dardenne and Schobbenhaus, 2003; Pedrosa-Soares et al., 2009). Vieira et al. (2013) identified syn- to post-orogenic granitic intrusive rocks from Neoproterozoic and Cambrian suites around Pancas.

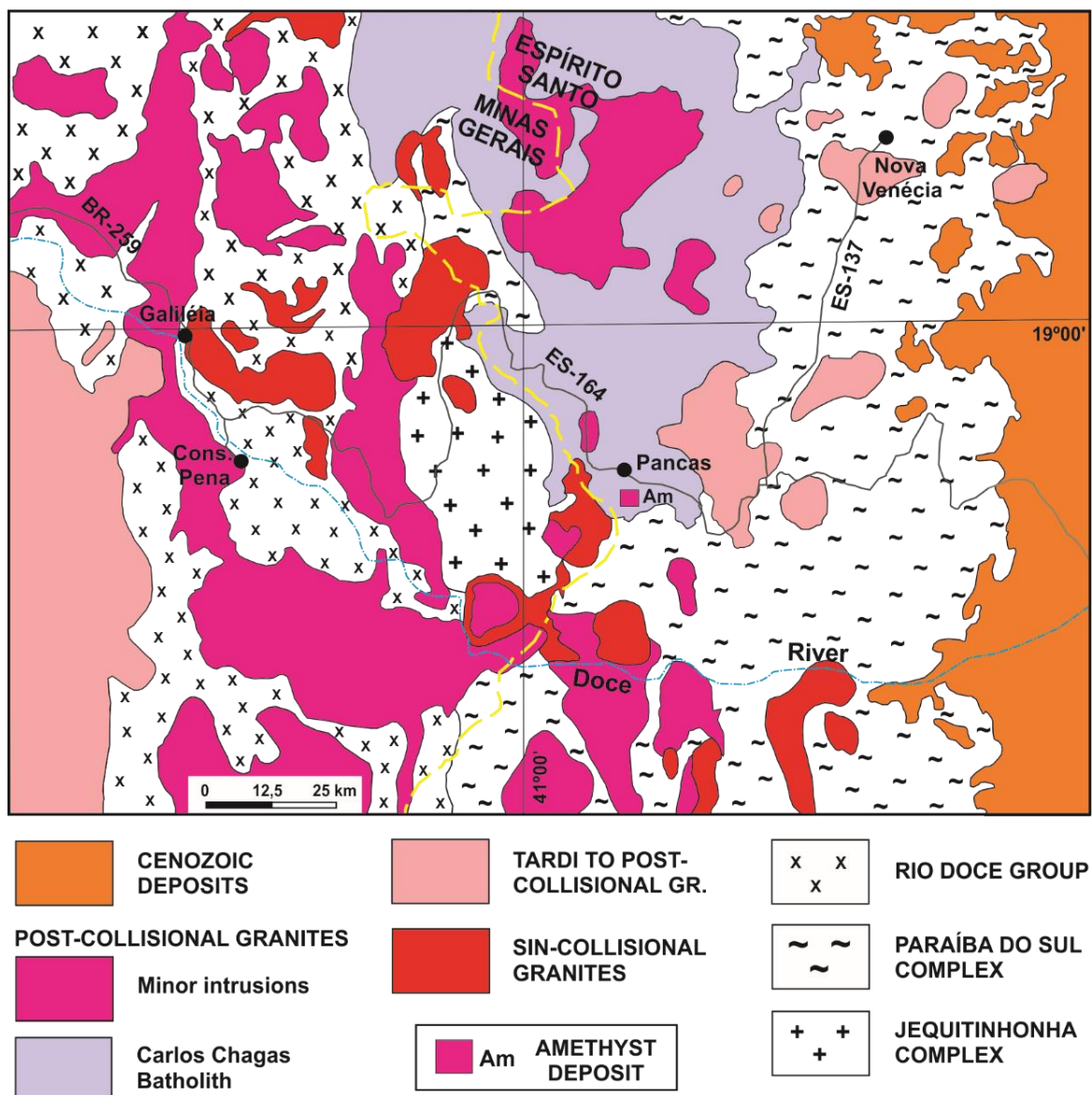


Figure 4.8: Simplified geological context of Pancas region. Based on Leite et al. (2004).

Pancas amethyst occurrence is located at the Itajobi Farm, where post-collisional Carlos Chagas Batholith outcrops. In this region, pegmatites are usually

tabular, up to 2 m thick and poorly differentiated, with no apparent zoning. Aquamarine and chrysoberyl are the main products of the local mining activity, extracted from both altered pegmatites and secondary alluvial deposits. Amethyst, in addition to milky, hyaline, smoky and morion quartz varieties, occurs in cavities covered with druses in intensely weathered pegmatites, or associated with placer deposits. The collected samples from the cavities show massive hyaline quartz at the base, on which the amethyst crystals and several parallel lines of solid hematite inclusions have overgrown (Figure 4.3).

4.4. Results

4.4.1. Mapping and classification of fluid inclusions

4.4.1.1. Basalt cavity amethyst

The sample from basalt cavity (Tupaciguara municipality) presents only one-phase aqueous inclusions (Figure 4.9), which do not allow homogenization temperatures to be obtained from heating tests and consequently will not be further considered. The fluid inclusions are rounded and mainly elongated, with a larger dimension between 100 and $<1 \mu\text{m}$, arranged in trails and clouds inside the crystal (Figure 4.9A) or filling healed fractures with necking-down features (Figure 4.9B). They were classified as pseudo-secondary. The absence of primary fluid inclusions could be explained by a post-crystallization deformational event.

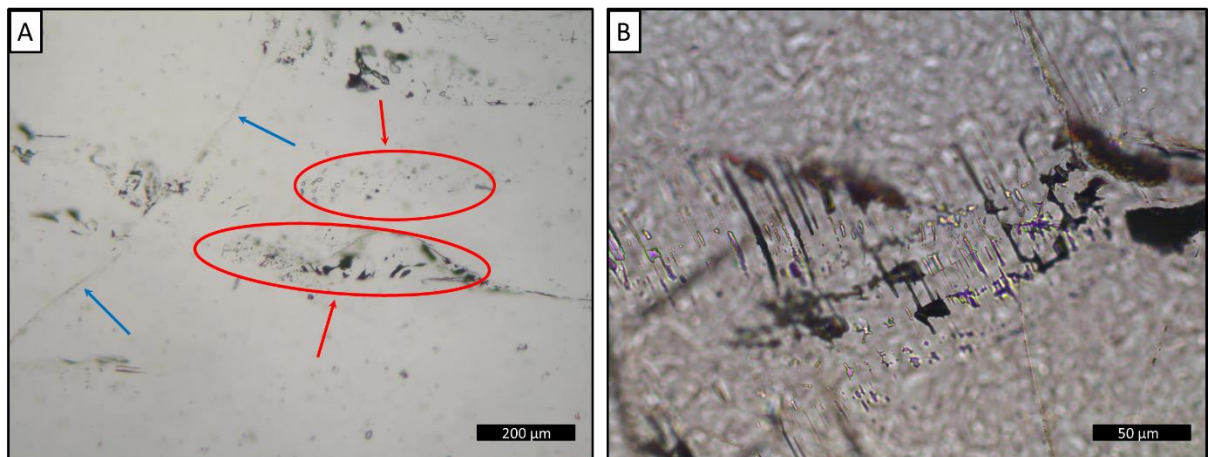


Figure 4.9: Photomicrographies of fluid inclusions in basalt cavity amethyst. A) Trails (blue arrows) and clouds (red arrows and ellipses) of one-phase inclusions inside the crystal. B) Detail of elongated one-phase inclusions with necking-down features.

4.4.1.2. Hydrothermal vein amethyst sample 1

Felício dos Santos hydrothermal vein sample 1 (Figure 4.10) has both one-phase and two- or three-phase fluid inclusions. The studied thin section was made from a single crystal. Approximate *c* axis direction is shown on Figure 4.10A. Several trails parallel to this direction were observed through the smallest magnification of the petrographic microscope (2,5x). Several other trails are observed perpendicular or oblique to the first ones, in addition to fractures without preferential direction. These are indicative of possible deformation processes after the mineral crystallization. Most of the inclusions on these trails are not preserved.

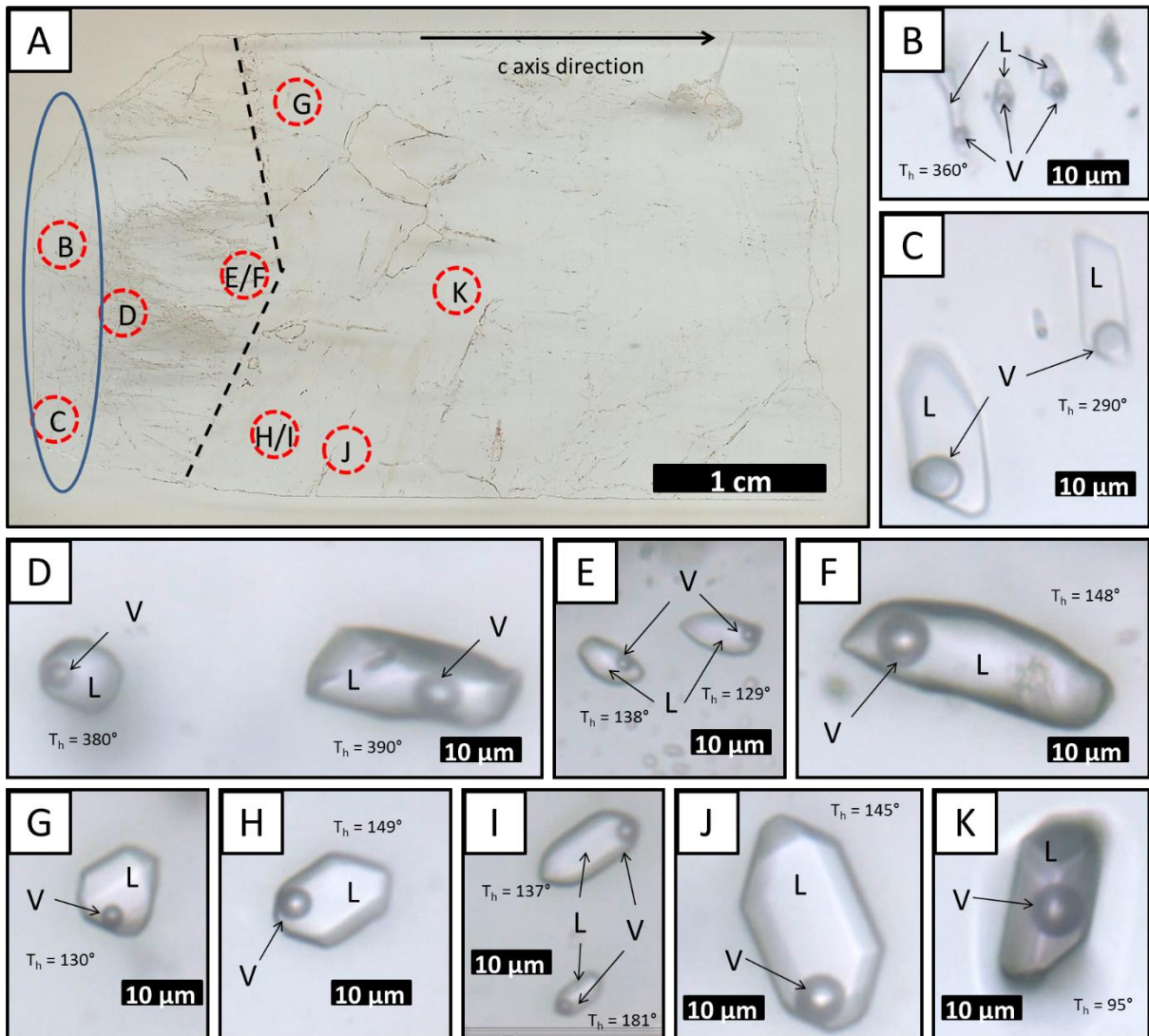


Figure 4.10: A) Scanned surface of hydrothermal vein (Felício dos Santos) sample 1, showing location of photomicrographies B to K. B-D) Type II two-phase aqueous fluid inclusions (100x zoom). E-K) Type III two-phase aqueous fluid inclusions (100x zoom). Dashed line shows a growth zone; ellipse delimitates the region of occurrence of aqueous carbonic inclusions. L: aqueous liquid; V: water vapor; T_h : total homogenization temperature.

The main types of fluid inclusions in hydrothermal vein sample 1 (Figures 4.10 and 4.11) are described as types I, II, III and IV. In this sample, type I inclusions are three-phase aqueous carbonic (water, liquid CO_2 and vapor), with variable CO_2 volume ratio of 50-80% in relation to total inclusion volume. They are polygonal to elongated with the largest dimension reaching 50 μm , commonly in negative crystal shapes. Type I inclusions are distributed in planes, clusters or trails that are limited to the interior of the crystal, being classified as pseudo-secondary (Figure 4.11).

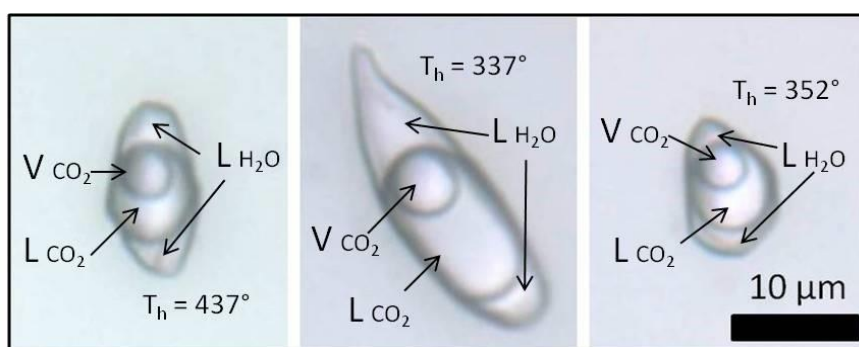


Figure 4.11: Photomicrographies of type I three-phase aqueous-carbonic fluid inclusions trapped in amethyst quartz from hydrothermal vein (Felício dos Santos sample 1). L_{H_2O} : aqueous liquid; L_{CO_2} : CO_2 liquid; V_{CO_2} : CO_2 vapor; T_h : total homogenization temperature.

Most inclusions are two-phase aqueous fluid inclusions, with low vapor ratios of 5-20% in relation to total inclusion volume. Based on heating tests results, these inclusions were differentiated in types II (high T , with homogenization temperatures above $249^\circ C$) and III (low T , with homogenization temperatures below $203^\circ C$). Type II inclusions are rounded to polygonal, elongated or irregular, and can be up to $70\ \mu m$ in length. They are distributed in planes or trails that are limited to the interior of the crystal and are classified as pseudo-secondary. They only occur at the base of the crystal, before the growth line shown on Figure 4.10A. Type III inclusions are rounded to polygonal, elongated or negative crystal shape, and can be up to $150\ \mu m$ in length. They are distributed in planes or trails that are limited to the interior of the crystal and are also classified as pseudo-secondary. Unlike type II inclusions, they occur after or close to the growth line shown on Figure 4.10A. Type IV inclusions are one-phase aqueous, rounded to elongated or irregular in shape, and up to $30\ \mu m$ in length. They are preferentially distributed in trails cutting through the crystal or planes of different depths within it, and are classified as secondary.

Fluid inclusions can locally show necking-down features, which may suggest deformation after their trapping. These inclusions were not considered. No inclusions were classified as primary because characteristics such as preserved inclusions in growth zones or isolated inclusions are not well recognized in the analyzed crystals. The microthermometric measurements were performed only in types I, II and III inclusions, classified as pseudo-secondary, which would be related to the crystallization conditions of the amethyst.

4.4.1.3. Hydrothermal vein amethyst sample 2

Amethyst from hydrothermal vein sample 2 (Felício dos Santos) contains both one-, two- and three-phase fluid inclusions, with dominant one-phase aqueous inclusions. The studied thin section was made from a single crystal (Figure 4.12). The main types of fluid inclusions are described as types I, II and III. Type I inclusions are three-phase aqueous carbonic (water, liquid CO₂ and vapor), with high CO₂ volume ratio of 70-90% in relation to total inclusion volume. These are polygonal to elongated, commonly in negative crystal shape, and can reach 100 μm in the largest dimension. Type I inclusions are distributed along planes, clusters or trails that are limited to the interior of the crystal, and are classified as pseudo-secondary (Figure 4.13A-D).

Type II are two-phase aqueous fluid inclusions, with low vapor ratio of 5-10% in relation to total inclusion volume. Those inclusions are polygonal, elongated or irregular, and can be up to 70 μm in length. They are distributed in planes or trails that are limited to the interior of the crystal, being classified as pseudo-secondary (Figure 4.13E). Type III inclusions are one-phase aqueous, rounded to elongated or irregular in shape, up to 30 μm in length. They are mainly distributed in trails that cut through the crystal, or planes of different depths within it, and are classified as secondary (Figure 4.13F).

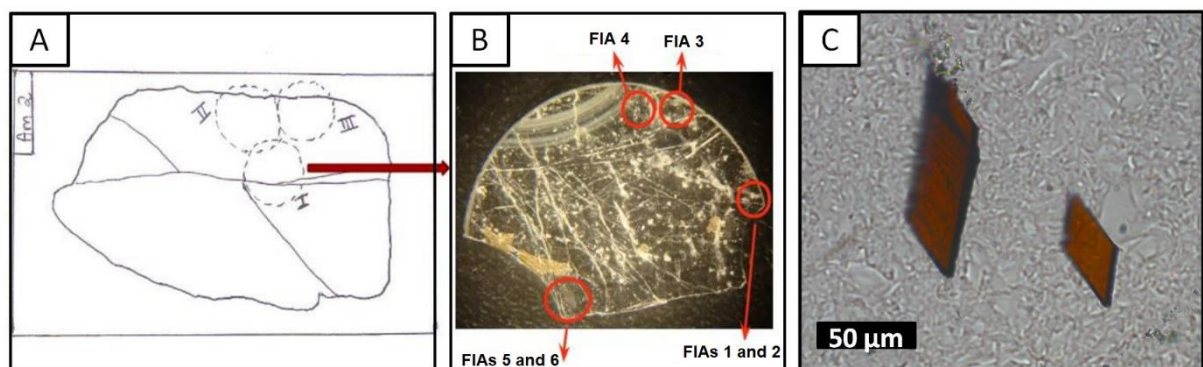


Figure 4.12: A) Thin section sketch of hydrothermal vein sample 2 (Felício dos Santos), with main fractures and regions selected for cutting. B) Chip I after making the cuts with a cutting wheel, in the regions shown at A, showing FIAs measured. C) Photomicrographies of hematite solid inclusions observed in this sample.

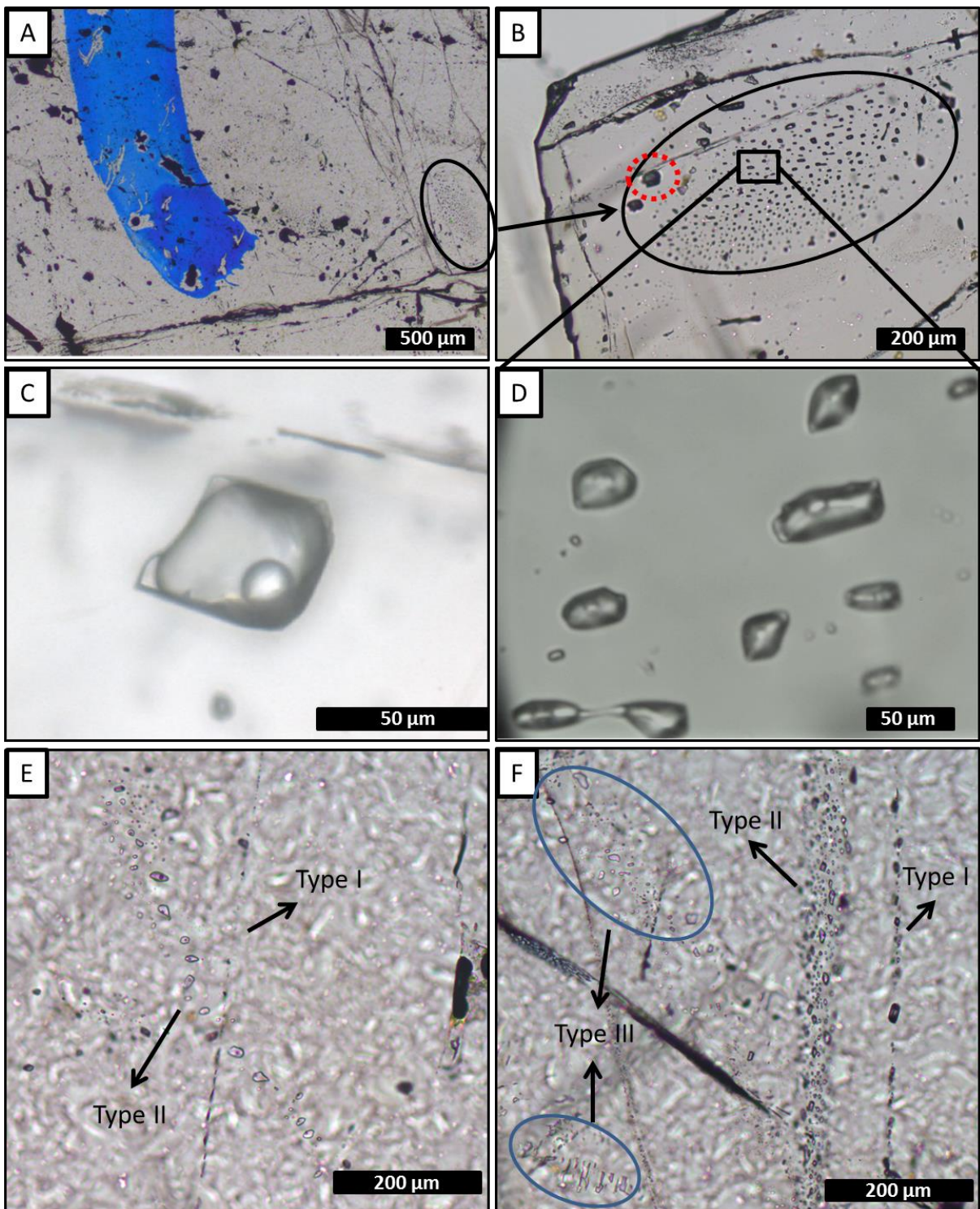


Figure 4.13: A) Hydrothermal vein (Felício dos Santos) sample 2, showing part of chip I and blue mark where the chip was cut, FIA 5 delimited at the right side (2,5x zoom). B) Type I three-phase aqueous-carbonic inclusions cloud - FIA 5, red dashed line marks inclusion shown at C (10x zoom). C) FIA 5 inclusion in detail (50x zoom). D) FIA 5 inclusions in detail (100x zoom). E) FIA of type II two-phase aqueous inclusions crosscutting a FIA of type I very small aqueous-carbonic inclusions (10x zoom). F) Clusters of type III one-phase aqueous inclusions and trails of type II and III inclusions.

The fluid inclusions of the three types described can show necking-down features, which may suggest deformation after their trapping. No inclusions were identified with characteristics that could confirm them as primary. Types II and III inclusions are generally small and phase changes are difficult to observe. Thus, the microthermometric measurements were performed only in the type I inclusions, classified as pseudo-secondary, which would be related to the crystallization conditions of the amethyst. Numerous hematite solid inclusions can be observed at naked eye inside the crystals (Figure 4.12C).

4.4.1.4. Pegmatite amethyst

Fluid inclusions trapped in amethyst from Pancas pegmatite (Figure 4.14) occur as trails or clusters with different spatial orientations. The studied thin section was cut from a crystal aggregate with hyaline quartz at its base and amethyst at the top. Approximate c axis direction is shown on Figure 4.14A. The two types of quartz are roughly separated by a band of hematite solid inclusions. Several other hematite inclusions are observed perpendicular to growth zones and most of the inclusions on these zones are not preserved.

The fluid inclusions are described as types I, II, III and IV. Type I inclusions are three-phase aqueous carbonic (water, liquid CO₂ and vapor), with a variable CO₂ volume ratio of 90-95% in relation to total inclusion volume. They are polygonal to elongated, commonly in negative crystal shapes, and can reach up to 150 μm. These are distributed in clouds or trails that are limited to the interior of the crystal, being classified as pseudo-secondary (Figure 4.14D).

Type II are three-phase (liquid, vapor and solid) aqueous fluid inclusions with precipitated halite, showing low vapor ratio of 5-10% in relation to total inclusion volume. They have rounded to polygonal, elongated or irregular shapes, with sizes reaching up to 280 μm, but larger inclusions are almost always stretched. Type II inclusions are distributed in clusters or trails that are limited to the interior of the crystal, and are classified as pseudo-secondary (Figure 4.14B). Two-phase aqueous (liquid and vapor) inclusions also occur. Based on heating tests results, they were separated into types III (high T, with homogenization temperatures above 268°C) and IV (low T, with homogenization temperatures below 247°C). Both type III and type IV fluid

inclusions have rounded to polygonal, elongated or irregular shapes. These are also distributed in clusters or trails that are limited to the interior of the crystal, being classified as pseudo-secondary (Figure 4.14C).

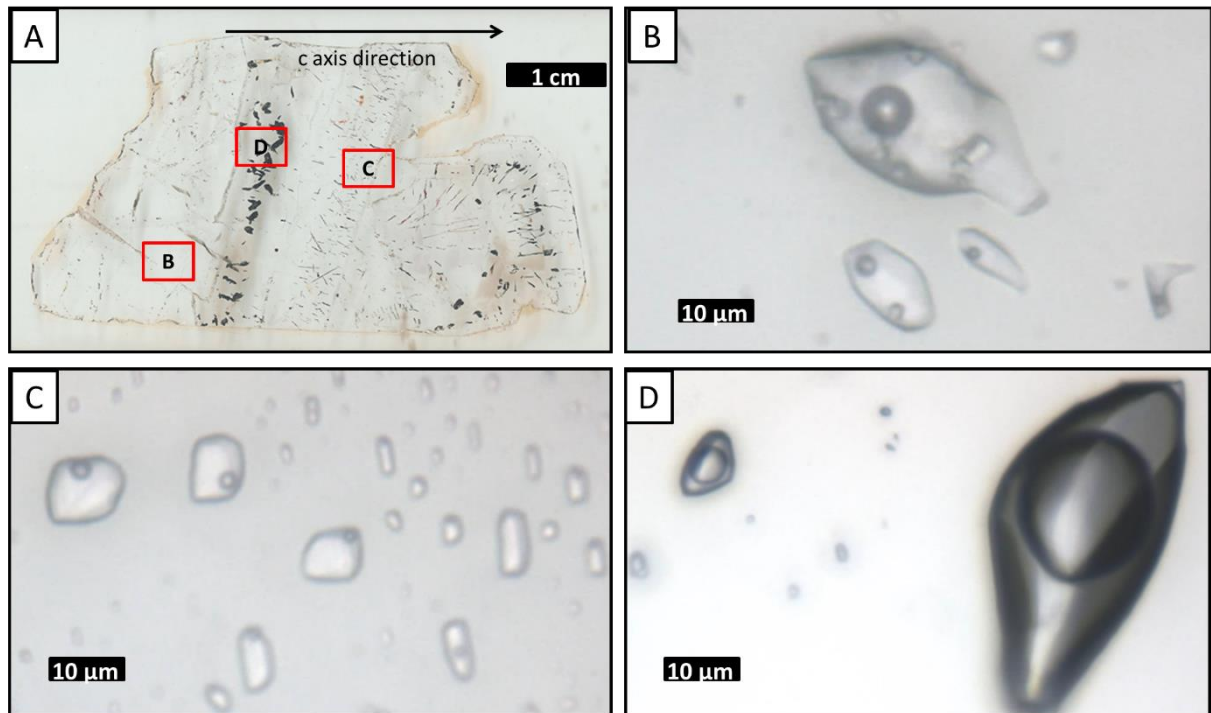


Figure 4.14: A) Pancas pegmatite sample, showing location of figures B, C and D. B) Type II three-phase aqueous inclusions FIA. C) Type III two-phase aqueous inclusions FIA. D) Type I three-phase aqueous-carbonic inclusions FIA.

4.4.2. Microthermometry of the fluid inclusions

Data obtained from freezing and heating experiments are summarized on Tables 4.2, 4.3 and 4.4. It was quite difficult to determine the eutectic melting temperature (T_e) in most measured inclusions. However, the estimation of the T_e of $H_2O-NaCl$ ($-21.2^\circ C$) was used to discriminate the presence of other cations besides Na in aqueous inclusions from both hydrothermal vein and pegmatite samples (Figure 4.15A). Eutectic temperatures below $-30^\circ C$ were observed in samples FS1 (types II and III) and P01 (types II, III and IV), and below $-50^\circ C$ in samples FS1 (type III) and P01 (types II, III and IV), indicating the presence of cations such as Ca and Fe other than Na^+ . Also, eutectic temperatures around $-11^\circ C$ observed in type II fluid inclusions from sample FS1 may indicate the presence of H_2O-KCl system composition.

Homogenization temperature was only observed in some aqueous carbonic inclusions, since the separation between aqueous and carbonic phases seem to remain until the end of heating tests and most inclusions decrepitate during other tests. Consequently, few homogenization temperatures could be observed for this type of inclusions. Due to the decrepitation of many fluid inclusions during the heating tests, only 99 homogenization temperature measurements were obtained, most of them in aqueous inclusions (Figures 4.15D and 4.16).

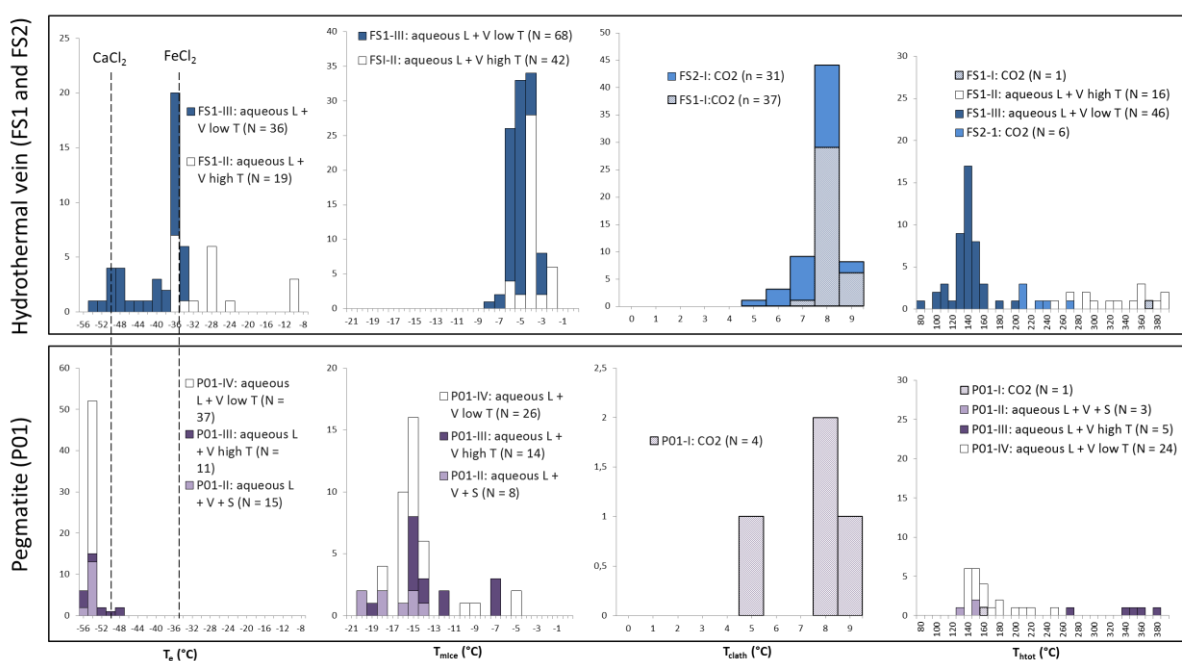


Figure 4.15: Histograms of A) Eutectic; B) Final ice melting; C) Clathrate melting; D) Total homogenization temperatures for the samples from hydrothermal vein (Felício dos Santos - FS1 and FS2) and pegmatite (Pancas - P01).

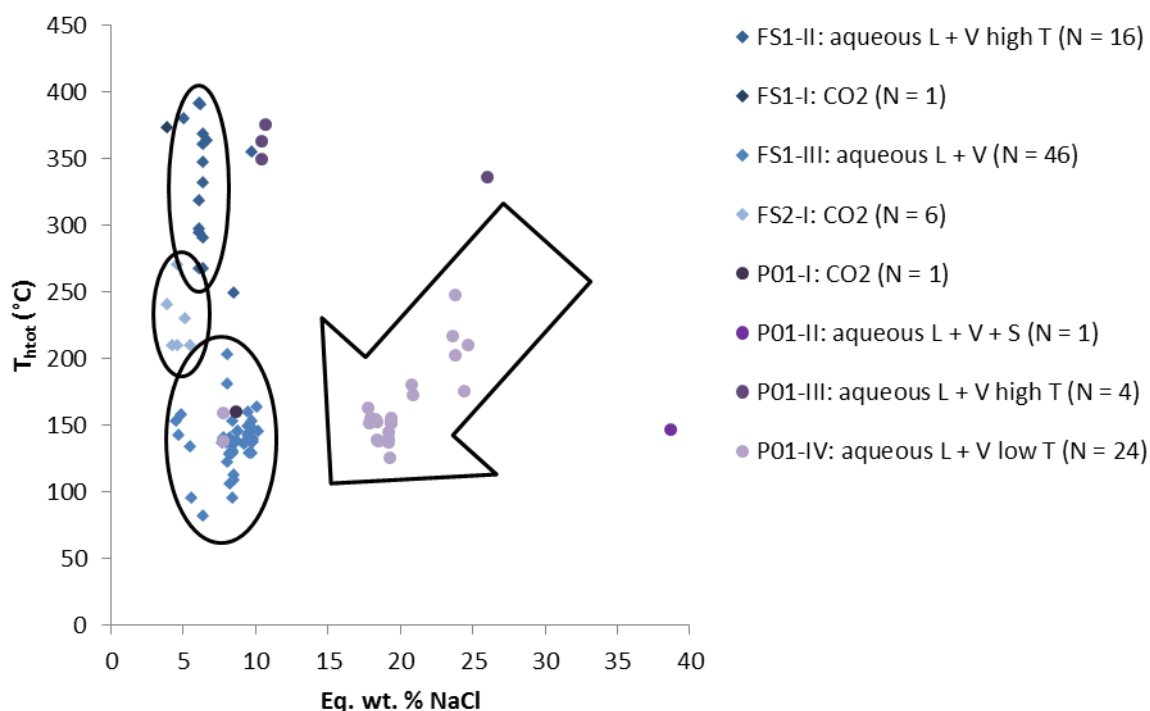


Figure 4.16: Binary diagram of salinity x homogenization temperatures. FS1: Felício dos Santos hydrothermal vein - sample 1; FS2: Felício dos Santos hydrothermal vein - sample 2; P01: Pancas pegmatite sample. Ellipses delimitate FIAs of samples from hydrothermal vein (Felício dos Santos); arrow delimitates most samples from pegmatite (Pancas).

4.4.2.1. Hydrothermal vein amethyst sample 1

Type I inclusions show salinity values varying from 2.4 to 5.0% equivalent in weight of NaCl. Only one homogenization temperature of 373°C was observed (Table 4.2) through expansion of CO₂ phase. Salinities were obtained from clathrate melting temperatures. For type II inclusions, the salinities were obtained from ice melting temperatures and vary in a wider range between 3.4 and 9.7% equivalent in weight of NaCl. Homogenization temperatures observed through homogenization into liquid phase, vary between 249°C and 391°C (Figure 4.15D, Table 4.2). Salinity values for type III inclusions were also obtained from ice melting temperatures, and range between 4.6 and 11.5% equivalent in weight of NaCl. Homogenization to liquid phase was observed at temperatures ranging from 82 to 203°C.

Table 4.2: Microthermometric results of pseudosecondary fluid inclusion assemblages in amethyst sample from Felício dos Santos' hydrothermal vein (FS1)

Fluid inclusion types	Shape	Occurrence	Microthermometric data
Type 1 Three-phase (L_{H2O}+L_{CO2}+V_{CO2}) aqueous carbonic FIs 1-50 μm 50 to 80 CO₂ vol.%	Poligonal, elongated or negative crystal shape	Planes, clusters or trails limited to the interior of the crystals	T _{mCO2} : -56.3 to -57.6°C (n=36;13) T _{clath} : 8.8 to 7.4°C (n=36;13) T _{hCO2} - L: 26.5 to 30.9°C (n=36;13) Salinity: 2.4 to 5.0 eq. wt.% NaCl (mean 3.6; n=36;13) Density: 0.53 to 0.82 g/cm ³ (n=36;13) T _{htot} - L: 373°C (n=1)
Type 2 Two-phase (L_{H2O}+V_{H2O}) liquid-rich aqueous FIs with T_{htot} > 249°C 1-70 μm; F = 0.8-0.95	Rounded to poligonal, elongated or irregular shape	Planes or trails limited to the interior of the crystals	T _{mlce} : -6.4 to -2.1°C (mean -4°C; n=42;19) Salinity: 3.4 to 9.7 eq. wt% NaCl (mean 6.3; n=36;13) Density: 0.58 to 0.88 g/cm ³ (n=16;12) T _{htot} - L: 249 to 391°C (mean 329.3°C; n=16;12) T _e : -37 to -10°C (mean -29.2°C; n=19;9)
Type 3 Two-phase (L_{H2O}+V_{H2O}) liquid-rich aqueous FIs with T_{htot} < 203°C 1-150 μm; F = 0.8-.95	Elongated, rounded or negative crystal shape	Planes or trails limited to the interior of the crystals	T _{mlce} : -2.8 to -7.8°C (mean -5.4°C; n=68;23) Salinity: 4.6 to 11.5 eq. wt% NaCl (mean 8.3; n=68;23) Density: 0.93 to 1.01 g/cm ³ (n=43;17) T _{htot} - L: 82 to 203°C (mean 137.2°C; n=46;18) T _e : -55 to -35°C (mean -41°C; n=36;15)

L: liquid; V: vapor; F: degree of fill; n: number of inclusions measured; number of FIAs; T_{mCO2}: CO₂ melting temperature; T_{clath}: temperature of clathrate melting; T_{hCO2} - L: homogenization temperature of CO₂ phases to liquid; T_e: temperature of first ice melting; T_{mlce}: temperature of last ice melting; T_{htot} - L: homogenization temperature to liquid phase.

4.4.2.2. Hydrothermal vein amethyst sample 2

For type I inclusions, the salinities obtained from clathrate melting temperatures are between 2.8 and 9.1% equivalent in weight of NaCl with homogenization temperatures varying between 210°C and 270°C (Figure 4.15D, Table 4.3) observed through expansion of CO₂ phase.

Table 4.3: Microthermometric results of pseudosecondary fluid inclusion assemblages in amethyst sample from Felício dos Santos' hydrothermal vein (FS2)

Fluid inclusion types	Shape	Occurrence	Microthermometric data
Type 1 Three-phase (L_{H2O}+L_{CO2}+V_{CO2}) aqueous carbonic Fls 1-100 μm 70 to 90 CO₂ vol.%	Poligonal, elongated or negative crystal shape	Planes, clusters or trails limited to the interior of the crystals	T _{mCO2} : -56.7 to -61.4°C (n=29;10) T _{clath} : 8.6 to 4.9°C (n=29;10) T _{hCO2 - L} : 17.3 to 28.5°C (n=29;10) Salinity: 2.8 to 9.1 eq. wt.% NaCl (mean 5.0; n=29;10) Density: 0.7 to 0.9 g/cm ³ (n=29;10) T _{htot - L} : 210 to 270°C (mean 228.3°C; n=6;3)

L: liquid; V: vapor; n: number of inclusions measured; number of FIAs; T_{mCO2}: CO₂ melting temperature; T_{clath}: temperature of clathrate melting; T_{hCO2 - L}: homogenization temperature of CO₂ phases to liquid; T_{htot - L}: homogenization temperature to liquid phase.

4.4.2.3. Pegmatite amethyst

Type I inclusions have salinities between 2.6 and 8.7% equivalent in weight of NaCl, obtained from clathrate melting temperatures. Only one homogenization temperature of 160°C (Table 4.4), was observed through expansion of CO₂ phase. For type II inclusions, only one salinity value of 38.71% equivalent in weight of NaCl was obtained, through observation of halite final dissolution temperature. Other inclusions do not show dissolution of solid phases until more than 400°C. Partial homogenization temperatures (homogenization of liquid and vapor phases) vary between 133°C and 147°C (Figure 4.15D, Table 4.4) and were observed through homogenization into liquid phase. Type III inclusions show salinities varying in a wider range from 10.5 to 26.1% equivalent in weight of NaCl, obtained from ice or hydrohalite melting temperatures, and homogenization temperatures between 268°C and 375°C (Figure 4.15, Table 4.4) observed through homogenization into liquid phase.

Halite melting was observed in only one inclusion of this type, at a temperature of 307°C, leading to the highest salinity value of 38.71%, while other inclusions do not show dissolution of solid phases until more than 400°C. Type III inclusions show salinities varying in a wider range from 1.98 to 26.07% equivalent in weight of NaCl, obtained from ice or hydrohalite melting temperatures, and homogenization temperatures between 115°C and 375°C (Figure 11, Table 5), observed through homogenization into vapor phase. Decrepitation temperatures were observed between

375°C and 468°C (Table 5). These decrepitation and homogenization temperatures represent minimum trapping temperatures since no boiling evidence is observed.

Table 4.4: Microthermometric results of pseudosecondary fluid inclusion assemblages in amethyst sample from Pancas pegmatite (P01)

Fluid inclusion types	Shape	Occurrence	Microthermometric data
Type 1 Three-phase (L_{H2O}+L_{CO2}+V_{CO2}) aqueous carbonic FIs 1-150 μm 90 to 95 CO₂ vol.%	Poligonal, elongated or negative crystal shape	Clusters or trails limited to the interior of the crystals	T _{mCO2} : -56.7 to -58.4°C (n=4;3) T _{clath} : 8.7 to 5.2°C (n=4;3) T _{hCO2} - L: 21.6 to 24.3°C (n=4;3) Salinity: 2.6 to 8.7 eq. wt.% NaCl (mean 4.8; n=4;3) Density: 0.75 to 0.77 g/cm ³ (n=4;3) T _{htot} - L: 160°C (n=1)
Type 2 Three-phase (L_{H2O}+V_{H2O}+S) liquid-rich aqueous FIs with halite 1-280 μm; F = 0.9-0.95	Rounded to poligonal, elongated or irregular shape	Clusters or trails limited to the interior of the crystals	T _{mlce} : -13.9 to -19.8°C (mean -16.9°C; n=8;3) T _{mHH} : -12.5 to -19.0°C (mean -16.0°C; n=10;4) Salinity: 38.7 eq. wt% NaCl (n=1) Density: 1 to 1.10 g/cm ³ (n=3;2) T _{htot} - L: 133 to 147°C (mean 142°C; n=3;2) T _e : -56 to -54°C (mean -54.4°C; n=15;5)
Type 3 Two-phase (L_{H2O}+V_{H2O}) liquid-rich aqueous FIs with T_{htot} > 268°C 1-80 μm; F = 0.8 - 0.95	Rounded to poligonal, elongated or irregular shape	Clusters or trails limited to the interior of the crystals	T _{mlce} : -7 to -19.1°C (mean -13.1°C; n=14;5) T _{mHH} : -1.1°C (n=1) Salinity: 10.5 to 26.1 eq. wt% NaCl (mean 17.3; n=15;6) Density: 0.71 to 0.96 g/cm ³ (n=5;3) T _{htot} - L: 268 to 375°C (mean 337.8°C; n=5;3) T _e : -58 to -49°C (mean -53.5°C; n=11;6)
Type 4 Two-phase (L_{H2O}+V_{H2O}) liquid-rich aqueous FIs with T_{htot} < 247°C 1-150 μm; F = 0.8 - 0.95	Rounded to poligonal, elongated or irregular shape	Clusters or trails limited to the interior of the crystals	T _{mlce} : -5 to -17.9°C (mean -14.3°C; n=26;10) T _{mHH} : -8.8 to -20.6°C (mean -15.9°C; n=15;3) Salinity: 7.8 to 24.8 eq. wt% NaCl (mean 20.6; n=41;13) Density: 0.96 to 1.08 g/cm ³ (n=24;10) T _{htot} - L: 125 to 247°C (mean 162.8°C; n=24;10) T _e : -55 to -54°C (mean -54.5°C; n=37;13)

L: liquid; V: vapor; F: degree of fill; n: number of inclusions measured; number of FIAs; T_{mCO2}: CO₂ melting temperature; T_{clath}: temperature of clathrate melting; T_{hCO2} - L: homogenization temperature of CO₂ phases to liquid; T_e: temperature of first ice melting; T_{mlce}: temperature of last ice melting; T_{mHH}: temperature of hydrohalite melting; T_{htot} - L: homogenization temperature to liquid phase.

4.4.3. Raman spectroscopy of the fluid inclusions

As the measured CO₂ melting temperatures are below the expected value of -56.6°C (between -56.3°C and -61.4°C, with average value of -57.3°C), the presence of different gases dissolved within the carbonic phase is suggested, e.g. CH₄, since it could result in lower CO₂ melting temperatures. In order to run Raman spectroscopic analyses, the hydrothermal vein amethyst sample 2 (FS2) was chosen because of its high content of aqueous carbonic inclusions. Carbonic inclusions of larger size were selected to aid laser positioning. The spectra shown in Figure 4.17 confirms the presence of CO₂ with the peaks at 1285 and 1388 cm⁻¹, but do not show the main CH₄ peak at 2917 cm⁻¹ (Frezzotti et al., 2012). Therefore, it was considered that carbonic phases are composed of approximately pure CO₂ for further calculations. Bands other than 1285 and 1388 cm⁻¹ were also present in quartz Raman spectra, and were assigned to the fluid inclusions host mineral.

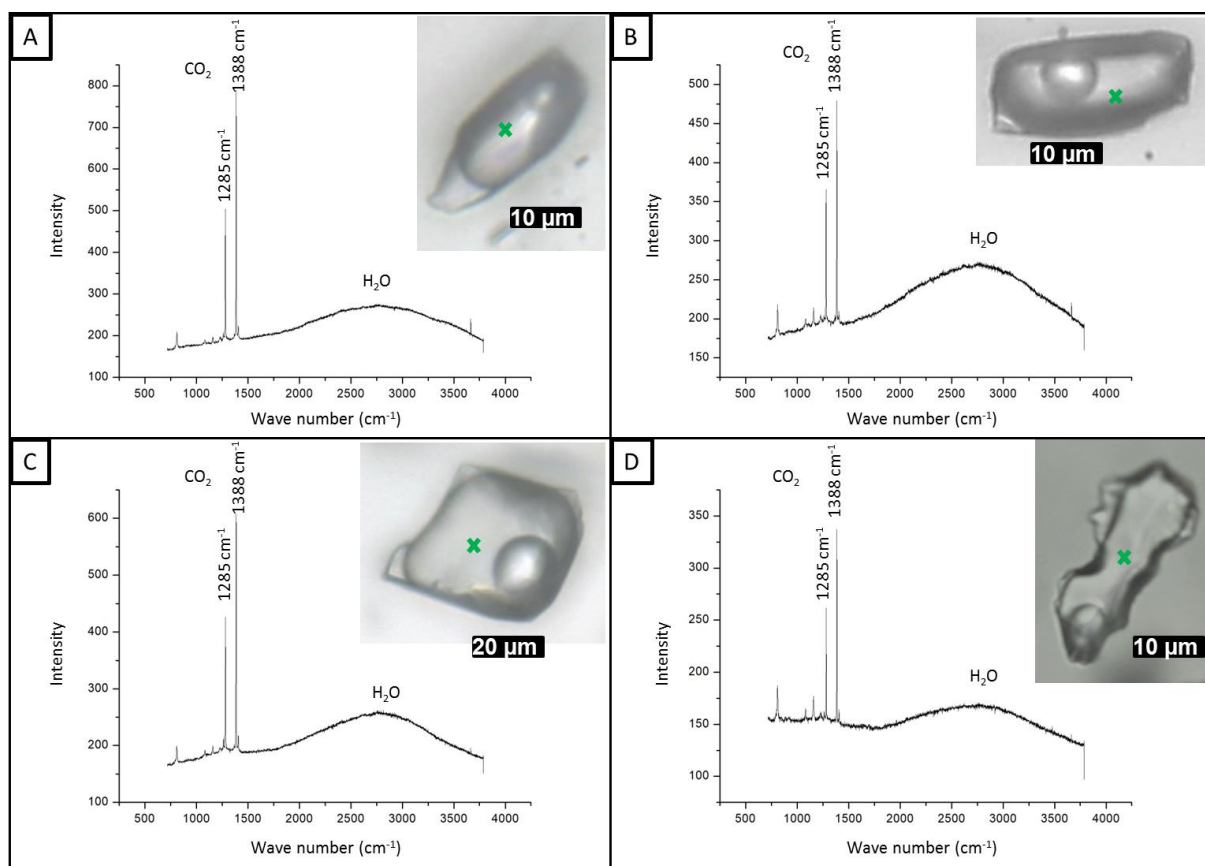


Figure 4.17: Raman analyses of type I aqueous carbonic inclusions from sample FS2 chip I. A) FIA 1. B) FIA 5. C) FIA 6. D) FIA 6a. Green crosses mark approximate analysis spots.

4.5. Discussions

Mapping of the basalt cavity amethyst sample (Tupaciguara) revealed mostly one-phase aqueous fluid inclusions suggesting low temperature formation environment for this type of amethyst. This is corroborated by results of Juchem (1999), who described samples of amethyst from volcanic rocks of Rio Grande do Sul State. Fluid inclusion and stable isotopes data from Gilg et al. (2003, 2012), also from amethyst in basaltic geodes from Rio Grande do Sul, indicate temperatures below 100°C during filling of the geodes, similarly to the results presented by Commin-Fischer et al. (2010). These authors have described the crystallization of amethyst in this type of environment with low salinity fluids, between 2 and 8% equivalent in weight of NaCl.

Samples from the hydrothermal vein (Felício dos Santos) show salinities varying between 2.4 and 12.5%, representing low to moderate salinity fluids. At least two generations of fluids can be considered. The first, containing both aqueous and carbonic phases, have registered minimum trapping temperatures between 249°C and 391°C. Lower eutectic temperatures observed in aqueous inclusions with higher homogenization temperatures indicate other cations such as Fe besides Na. The carbonic composition of the system H₂O-CO₂-NaCl, which was confirmed by Raman spectroscopy analyses, points towards a metamorphic and/or magmatic source for the fluids. However, further studies such as stable isotope analysis are necessary to assure the fluid origin. The second generation of lower temperature fluids shows minimum trapping temperatures varying from 82°C to 203°C. Fluid inclusions of this group record lower eutectic temperatures that indicate the presence of Ca and Fe cations besides Na.

Amethyst from pegmatite (Pancas) registers fluid inclusions with variable but mostly high salinities, between 2.6 and 38.7% equivalent in weight of NaCl. Most salinity values lie between 15 and 25% equivalent in weight of NaCl, reflecting elevated salt content in pegmatitic fluids. These represent residual fluids from the solidification of a magmatic intrusion, generally rich in volatiles, incompatible elements and anions such as Cl⁻ and F⁻ (London and Kontak, 2012). We have interpreted two generations of fluids for this environment. The first would be represented by aqueous fluid inclusions with minimum trapping temperatures ranging from 268°C to 375°C; estimated eutectic temperatures mainly below -50°C indicate the presence of Ca

cations besides Na. Minimum trapping temperatures correspond possibly to temperatures of late- to post pegmatitic hydrothermal stages established by Fersmann (1931, in London, 2008). The second fluid generation contains both aqueous and carbonic phases, and registers minimum trapping temperatures between 125°C and 247°C. Salinity values of ~38% eq. NaCl (or even higher) are recorded in three-phase aqueous fluid inclusions with minimum trapping temperatures between 133 and 147°C. These inclusions show eutectic temperatures around -55°C, also indicating the presence of Ca in the system. The carbonic composition of the system H₂O-CO₂-NaCl also points towards a magmatic source for the fluids.

Values of salinity and homogenization temperatures for both pegmatite and hydrothermal vein samples are plotted on a binary diagram shown on Figure 4.16. Hydrothermal vein sample 1 from Felício dos Santos displays decreasing homogenization temperatures, which are delimited by ellipses 1 (high T aqueous inclusions) and 3 (low T aqueous inclusions) in Figure 4.16, whereas hydrothermal vein sample 2 from Felício dos Santos shows a narrower range of homogenization temperatures, delimited by ellipse 2 (medium T aqueous carbonic inclusions) in Figure 4.16. In general, samples from hydrothermal vein have a large variation of homogenization temperatures with salinity values varying in a narrower range, which could represent cooling of the system. Pegmatite samples from Pancas are more scattered with decreasing salinities and homogenization temperatures, and are mostly located inside the large arrow in Figure 4.16. Such trend could suggest both cooling of the fluid and mixing with fluids of lower temperature and salinity.

Fluid inclusion studies in hydrothermal quartz associated with gemological vein-type titanite mineralization in Capelinha region (Chaves et al., 2017b), about 90 km far from Felício dos Santos, also present low salinity fluids (between 0.4 and 2.8% NaCl), and minimum trapping temperatures between 300°C and 450°C. Both these hydrothermal vein mineralizations are hosted by the same metavolcanic schists of the Capelinha Formation, further affected by the Araçuaí Orogeny (630-480 Ma). We may associate that hydrothermal fluids responsible for such mineralizations could have originated from the same source. According to Chaves et al. (2017b), the hydrothermal mineralizing event of titanite has occurred at ca. 490 Ma. This age is related to the orogen collapse (Pedrosa-Soares et al. 2011) and may also correspond to the age of amethyst crystallization in hydrothermal veins at Felício dos Santos.

Considering the solid inclusions of hematite present in amethyst from both hydrothermal vein and pegmatite environments, it is suggested that the mineralizing fluid was Fe rich and thus possibly magmatic. According to Juchem (1999), goethite (FeO(OH)) is the most common solid inclusion in amethyst from Rio Grande do Sul, indicating that the fluid which originated amethyst crystallization in volcanic rocks cavities was also Fe rich. As it is well known in the literature, amethyst color is related to the presence of iron impurities within the mineral structure (e.g. Lehmann and Moore, 1966; Dennen and Puckett, 1972; Cohen and Hassan, 1974; Cox, 1977; Cohen, 1985; Fischer et al., 1999; Dedushenko et al., 2004; Scholz et al., 2012).

4.6. Concluding remarks

Considering the studied geological environments for amethyst growth, it can be concluded that pegmatite and hydrothermal deposits formed in a wide range of temperatures, whereas amethyst from basalt cavities grew in lower temperatures, probably under 100°C, in accordance with previous studies (e.g., Juchem, 1999; Gilg et al. 2003; Commin-Fischer et al. 2010). High salinity values in fluid inclusions from the pegmatite sample correspond to the elevated salt content in residual fluids that form pegmatites. Samples from the hydrothermal vein environment show low to moderate salinity values. The presence of inclusions with H₂O-CO₂-NaCl composition in both hydrothermal vein and pegmatite samples suggests a metamorphic or magmatic source for the fluids. Hematite solid inclusions observed in amethyst from both hydrothermal vein and pegmatite environments indicate that mineralizing fluid was Fe rich and hence possibly magmatic.

4.7. Acknowledgements

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001, by the concession of a grant during part of first author's PhD studies at Geology Department/UFMG. Authors are thankful for the Raman Spectroscopy Laboratory of the Metallurgy Department/Engineering School/UFMG, in the name of Professor Maria Sylvia Silva

Dantas who carried out Raman analyses, and for the UFMG Microscopy Center, where thin sections were cut. We also thank the retired IG/USP physician Rosa Maria da Silveira Bello for the valuable comments on the manuscript.

5. ARTIGO 4: “AMETHYST/PRASIOLITE DEPOSITS FROM MONTEZUMA AND SURROUND AREAS (MINAS GERAIS AND BAHIA STATES)”

Este trabalho apresenta um detalhamento dos veios produtores de ametista da mina de Montezuma (MG) e outras próximas localizadas no estado da Bahia, bem como o controle estrutural e mineralogia dos depósitos. É também discutida a questão do enquadramento geológico da sequência hospedeira da mineralização de acordo com os diferentes mapas geológicos disponíveis. O texto está no formato da Revista Escola de Minas, à qual foi submetido.

Amethyst/prasiolite deposits from Montezuma and surround areas (Minas Gerais and Bahia States)

Abstract: Amethyst deposits occur in some regions of Minas Gerais related to different geological environments. The most important deposits are associated with hydrothermal veins in the Espinhaço mountain range, mainly in small mountains near its east margin. Some of those deposits produce amethyst crystals which become green under heat treatments, and are sold in the gemmological market as prasiolite. They are hosted in quartzites which have long been the subject of controversy regarding their stratigraphic position. Herein, they are inserted in the Macaúbas-Santo Onofre sequence (Neoproterozoic age). However, these quartzites show a folded subvertical foliation, revealing a deformational phase which had not been observed in rocks from the Macaúbas Group in Minas Gerais. At the Montezuma mine, the main veins are around 0.70-1.10 m thick and have attitudes between N30-45°W/subvertical; host quartzites have a foliation ranging between N10-20°W/65-75°SW and bedding of around N20°E/20°SE. In the Coruja mine area, host quartzites have foliation attitudes varying between N35-45°E/subvertical, and veins are around 1 m thick, nearly concordant with the foliation. At Tibério's mine, mineralization occurs in narrow fractures less than 20-30 cm wide and perpendicular to the host quartzite foliation with direction/dip around N20°W/80°SW. In described deposits, amethyst veins are structurally related to axial surfaces of folds. Upon heating up to 500°C, crystals from Montezuma become green, those from Coruja's mine can become green or yellow, and those from Tibério's become colorless.

Keywords: amethyst, prasiolite, hydrothermal veins.

5.1. Introduction

Amethyst quartz deposits occur in different regions of Minas Gerais and Bahia states, associated with distinct genetic environments (Chaves and Favacho-Silva, 2000). Among those environments, the most important one is related to hydrothermal quartz veins cutting the Proterozoic lithostratigraphic units that form the Espinhaço Mountain Range and, mainly, minor mountains located at its eastern border.

Montezuma's amethyst quartz deposit in Minas Gerais (MG) has been known since the 1930s. It is internationally renowned due to the fact that amethysts from Montezuma become greenish, transparent or translucent upon heating. This fact was mentioned for the first time by Pough (1957). The visually attractive olive green color was soon used by the gemological market under the name of "prasiolite". There is no report of any other place worldwide where amethyst undergoes transformation of this type, except for nearby in Bahia state (BA), where amethyst from Coruja's deposit (in Condeúba municipality) also shows such color change. In contrast, amethyst from Tibério's deposit (Cordeiros municipality) loses color without going green or yellow. Both deposits in Bahia also are described herein.

These deposits have been regularly mined since the 1960s. The Montezuma mining is currently at a standstill, while the Condeúba and Cordeiros Bahian mines are in full operation. The aims of this article are to present the detailing of the vein swarms that produce the material, as well as the clear structural control and mineralogy of the deposits. The problem of the host rock sequence in those three deposits is discussed according to the different geological maps available.

5.2. Regional geology on the bordering Minas Gerais - Bahia

In the bordering Minas Gerais - Bahia, the Espinhaço Mountain Range (in the sector known as "Central Espinhaço") predominantly comprises quartzites of the Espinhaço Supergroup, of Mesoproterozoic age. In this region, the width of this unit narrows to about 5-8 km, in contrast to the "Southern Espinhaço", where it can reach up to 60 km width. At the eastern edge of the mountain range some sequences of quartzite and schist rocks appear, which have long been the subject of many controversies regarding their stratigraphic positioning (Figure 5.1).

The Montezuma (MG), Condeúba and Cordeiros (BA) deposits are hosted in those metasediments which locally compose an outcropping sequence around the Minas Gerais and Bahia border. Earlier regional geological mapping already demonstrated the connection problem regarding stratigraphic interpretations between the two states. Thus, in the geological map of Minas Gerais, in the scale 1:1,000,000 (Heineck et al., 2003), its authors located the first area in the Macaúbas Group (a "post-

Espinhaço” unit), while Inda and Barbosa (1978) in Bahia have inserted the correlative sequence in the “Licínio de Almeida Complex” (a “Pre-Espinhaço” unit).

Regarding the integrative mapping carried out within the scope of Brasília Sheet, on the same scale by the DNPM (Bruni and Schobbenhaus Filho, 1976) and by the Radambrasil Project (Fernandes et al., 1982), the first one included both the “Espinhaço” and “East Edge” sequences in the Espinhaço Supergroup. They highlighted the amethyst deposits occurring on both sides of the border, including the Montezuma mine and a “mineralized area” of mineral deposits in the Bahian part. In the second map, the sequence of the eastern border was considered as belonging to the Macaúbas Group in Minas Gerais, and its Bahian counterpart was related to the “Serra de Inhaúma Group” (of uncertain age); these authors also mentioned the amethyst deposits on both sides of the border.

As for the most recent available mappings, the contradictory approaches still remain. Thus, in the case of Minas Gerais, Pinto and Silva (2014) inserted the rocks of Montezuma area in the Rio Peixe Bravo Formation, included in the Santo Onofre Group; such formation had been described further to the south by Viveiros et al. (1979) and Noce et al. (1997) as a unit of the Macaúbas Group. However, in the integrative terms, the most recent Map of Brazil to the Millionth (Souza et al., 2004a,b, respectively Brasília and Salvador sheets) integrated the same sequence as a member of the Nova Aurora Formation (Macaúbas Group), which disappears towards the north (BA), constituting the “Serra Inhaúma Unit”, without a formal stratigraphic name. A more detailed (1:100,000) geological mapping of Knauer et al. (2015) considered these rocks as belonging to the “Serra do Inhaúma Group”, returning the unit to a pre-Espinhaço age (Paleoproterozoic), although those authors have not mapped or mentioned the Montezuma amethyst deposit.

In contrast, Uhlein et al. (2007) recognized the similarity between the lithostratigraphic units between the two states, thus identifying in geotectonic terms the “Macaúbas-Santo Onofre Rift”, where local geological differences would be more related to their geotectonic positioning in relation to the São Francisco Craton, than to their stratigraphic frameworks. When joining both sequences, these authors highlighted the common existence of metadiamicrites of glacial origin, which were attributed to Sturtian Glaciation (± 750 Ma). Otherwise, recent geochronological data from Babinski et al. (2012) showed that the Macaúbas metadiamicrites were deposited

at an age above 850 Ma (U-Pb in detrital zircons), thus during the Early Cryogenian glacial event.

Therefore, the problem of the geological connection between the Minas and Bahia states remains open. In the present work, it is preferred to maintain the geologic arrangement classically described on the eastern edge of the mountain range in Minas Gerais (Macaúbas Group), especially since the lithostratigraphic association present in the area resembles those previously studied progressively towards the south by one of the authors in the regions of Grão Mogol (Chaves et al., 1999a), Capelinha/Itamarandiba (Chaves et al., 2017b) and Felício dos Santos (Chaves and Coutinho, 1992), all of them also possessing important amethyst deposits.

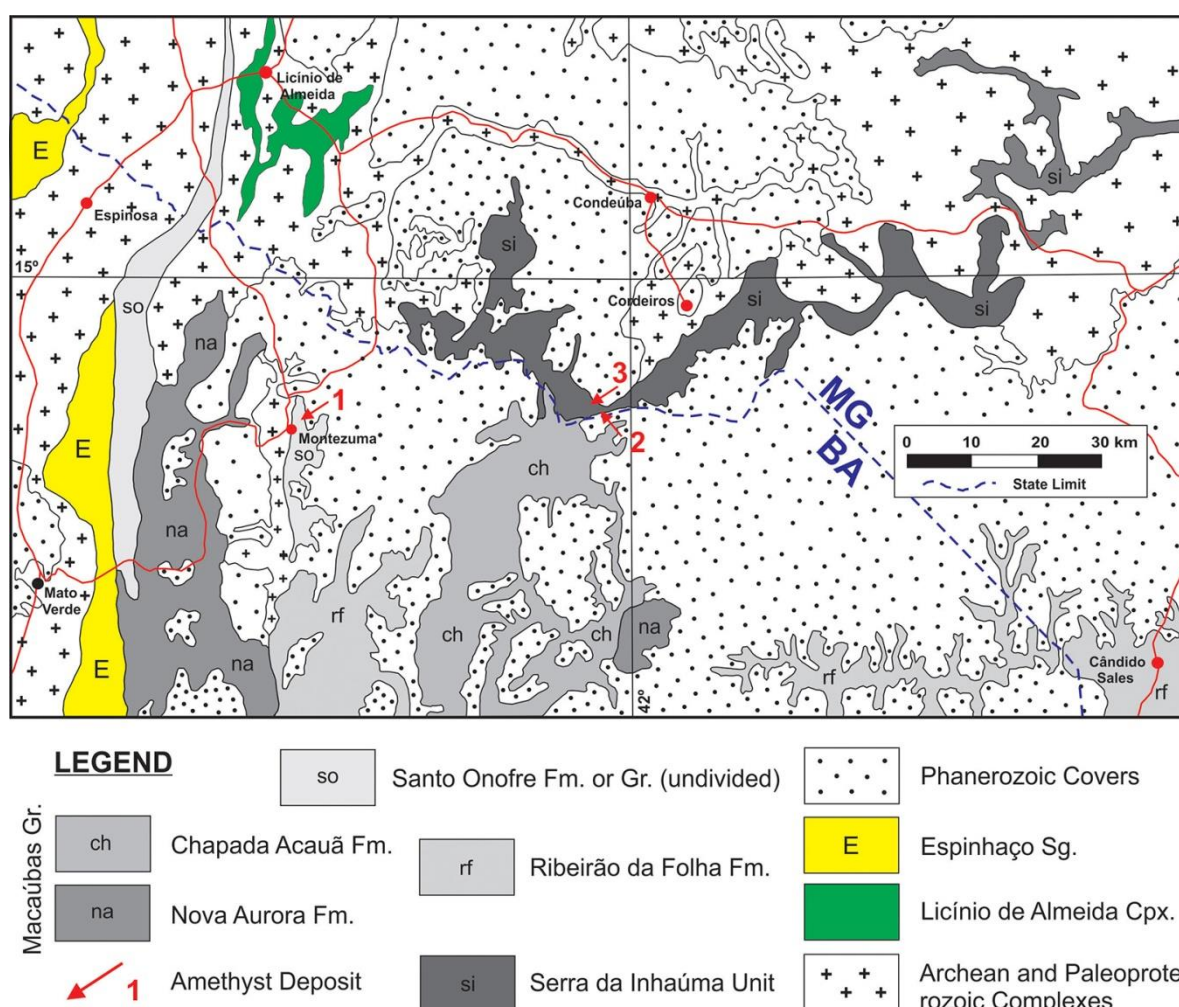


Figure 5.1: Geology of the neighboring region between the Minas Gerais and Bahia states with the several recognized units of the Macaúbas Group (Neoproterozoic) highlighted in shades of grey, and the “Serra da Inhaúma” (Paleoproterozoic) sequence within this context (according to Souza et al., 2004a,b, respectively Brasília and Salvador sheets, modified).

5.3. Geology of Montezuma deposit (MG)

It is an ancient and still important mine, firstly described by Moraes (1936), which recognized its local denomination as “Anta Gorda”, situated in Tábua Farm (GPS-UTM 771509E and 8322350N, 23L) 5 km northeast from the Água Quente village, which nowadays corresponds to the seat of Montezuma municipality (Figure 5.2A). At that time, however, that locality belonged to the Rio Pardo de Minas municipality. The mining operation was conducted by Badin Mining Company, from Rio de Janeiro, and is now halted.



Figure 5.2: A) View to the Montezuma town from the Anta Gorda amethyst mine. B) Host quartzite of the mineralized veins, in this local showing the gentle bedding. C) The mine main gallery entrance (NNE direction). D) Pile of amethyst samples which turned greened due to long term sun exposure.

The quartzites discussed in last section outcrop extensively around Montezuma, although they do not form expressive elevations (Figure 5.2B). The rocks consist of fine-grained, white quartzites, which show recrystallization and locally are quite friable. Ruiniform landscapes are common in outcrops. The main structural feature of these rocks is their strong and intensely folded subvertical foliation. Immediately southeast from the city, at the touristic locality known as Lapinha, it is observed that such foliation, between N15-30°E/75-85°NW, almost entirely obliterates the rock bedding, which is between N60-80°W/15-25°SW. Quartz veins are absent in this area. It is emphasized that the folds in the quartzite foliation reveal a deformational phase which had not been observed in rocks from the Macaúbas Group in Minas Gerais.

At the mine entrance gallery (Figure 5.2C), the quartzites are petrographically similar to those from the Lapinha, and have a foliation ranging between N10-20°W/65-75°SW, which denotes their sudden variation within a short distance. Bedding also changes to around N20°E/20°SE, distinct from that observed at Lapinha. According to several authors (e.g., Bruni and Schobbenhaus Filho, 1976; Cassedanne and Cassedanne, 1976), the main veins are around 0.70 to 1.10 m thick and have attitudes around N30-45°W/subvertical. Abundant lots of tailings are present in the surroundings, where crystals became greenish by long exposure to sunlight (Figure 5.2D).

As seen in a recent Google Earth view from the mineralized area, the veins occur associated to the NE-SW hinge line of a tight to isoclinal fold disrupted to the east (Figure 5.3 A). The quartz veins were mined for at least 100 m along that direction. Cassedanne and Cassedanne (1976) describe the four main vein swarms, named Alberto, Waldir, Três Faces and Seis Faces (the last two mean respectively three faces and six faces). Those veins are formed by crystals roughly completed, perpendicular to the contacts and that can be more than 20 cm long in larger druses, which are marked by enlargement of the vein and serve as guides to the miners. Additionally, those authors have pointed out that each mineralized fracture zone is characterized by having only one type of crystal with terminal pyramid showing three or six faces. That mineralogical feature gave rise to the name of the last two vein swarms cited.

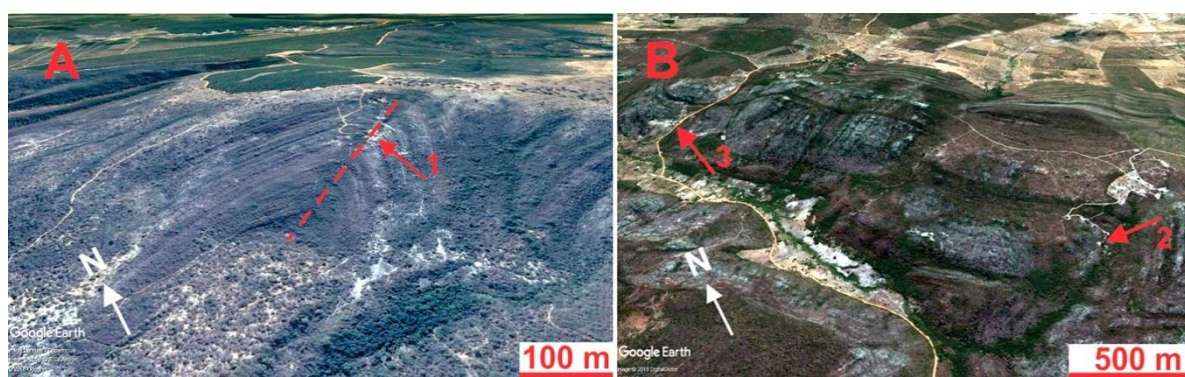


Figure 5.3: A) Google Earth view from the tight to isoclinal fold present in the quartzites at the Montezuma's amethyst deposit area (red arrow 1), Minas Gerais, where mineralization occurs at the axial surface of the fold (red dashed line). B) Coruja mountain (Bahia), with Coruja (red arrow 2) and Tibério (red arrow 3) deposits.

The crystals with three terminal faces are often enlarged from a narrow, grey to rarely pinkish bottom, to subparallel radiated individuals, whose leveled growth can sometimes produce cavities upon external faces. The samples show repeated growth zones that start in a grey bottom which gets clearer towards the top and passes to amethyst. The main cavities' filling is also variable, as well as the shape of the terminal rhombohedra. Therefore, white clay fills the druses from the Três Faces veins, while the Seis Faces vein is characterized by a breccia (Cassedanne and Cassedanne, 1976). It is composed of angular, hyaline to clear violet, quartz fragments and dark amethyst and whitish quartzite pieces. The breccia cement consists of a very thin quartzite, beige to brownish, locally ferruginous or clayey.

Economic aspects have also been described by Bruni and Schobbenhaus Filho (1976) and Fernandes et al. (1982). Both works noted a main vein, concordant to the host quartzite foliation, measured as E-W/75°S. Considering their timings, those authors have probably addressed to the Três Faces vein. Attitude differences are due to the tight to isoclinal folding in the host rock foliation, nowadays observed by means unavailable at that time (Figure 5.3A), because of the locations where measurements have been done. Bruni and Schobbenhaus Filho (1976) reported an average monthly production of around 900-1000 kg of superior quality material, hand-picked. As the mining entrance is currently blocked, additional observations could not be made.

5.4. Geology of Coruja deposit (BA)

The Coruja deposit is located in the mountain of the same name (GPS-UTM 815550E and 8322512N, 23L), a local denomination for the Inhaúma Mountain, around 35 km southwest to the municipality of Condeúba, in Bahia state (Figure 5.3B). Mining works started in the 1960's with Badin Mining Company, and are currently conducted by a private miner from the region. Although the mountain in this region shows a much more highlighted geomorphological expression (Figure 5.4A), the folding pattern observed in host quartzites is very similar to that of Montezuma. In this same mineralized area, Fernandes et al. (1982) still described the Baixinho, São José do Pequim and Pastinho artisanal mines in the proximities.

Host quartzites are also white, fine-grained and recrystallized, locally micaceous, with attitudes of foliation in the mining area varying between N35-45°E/subvertical. Regional folds, however, have an axial trace direction around E-W with a strong deep to NW and SW. Vein swarms are subconcordant to that foliation, with directions of about N50-60E°/80-85°NW. Bedding has been completely obliterated by deformation tectonics. Those veins are around 1 m thick. According to Cassedanne and Cassedanne (1976), mineralization consists of a series of quartz veins rich in amethyst. At the mining site veins are strongly kaolinized and thus soft enough to be excavated. Piles of extracted material can be observed close to the current mining site (Figure 5.4B), and are protected from the sun to avoid color changes.

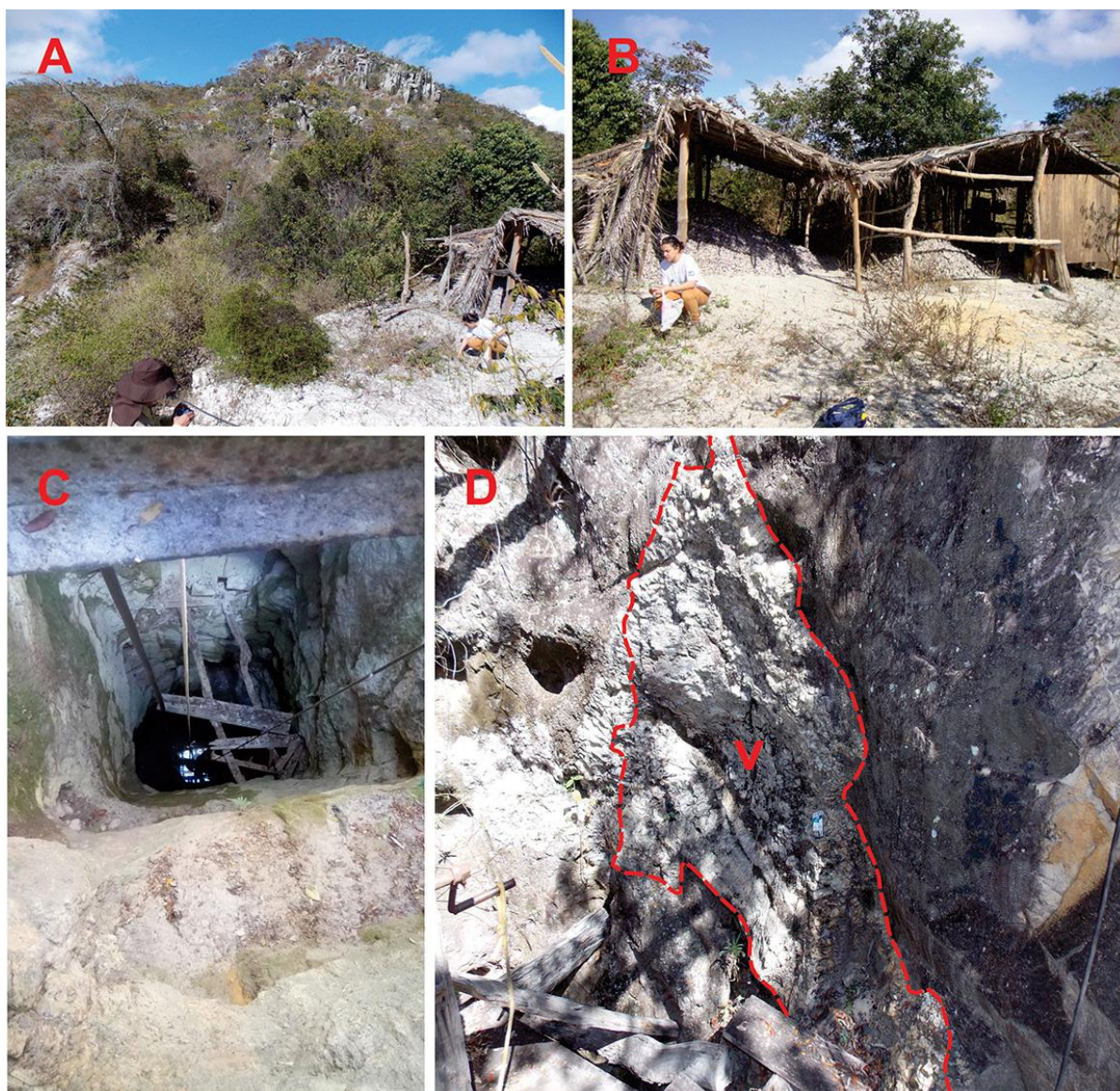


Figure 5.4: A) General aspect of the quartzites that sustain Coruja mountain, seen from the homonymous mine. B) Storage of mined material, protected from the sun to avoid color changes. C) Shaft attaining mineralized vein, currently worked at about 20 m deep. D) Amethyst vein (v – contact marked with red dashed line) viewed at its superficial exposure.

Former artisanal mining works consisted essentially of a wide, 16 m deep, elliptical pit, quite irregular, where three main vein zones were mined. Current mine owners filled that pit, and began mining activities in a 1 m thick, subvertical, longitudinal vein through a shaft (Figure 5.4C); host quartzites are also subvertical with direction $N45^{\circ}E$. Cassedanne and Cassedanne (1976) described a first gallery few meters away from the shaft that reached the amethyst vein within less than 20 m. Another gallery, 25 m after making a curve, reached a small subvertical lens, $N45^{\circ}E$, with elongated amethyst crystals. They had well marked and repeated growth zones: a translucent

thin bottom, progressively passing to a slightly violet stripe towards the top, which terminal faces seemed sprinkled with sand. A vein apophysis can be observed at the surface of the shaft entrance (Figure 5.4D).

Terminal faces of crystals from that lens were covered by a new pale milky to grayish zone formed by multiple tiny parallel or slightly divergent crystals passing to an amethyst color somewhat deeper than the previous one. Such growth phenomenon, marked by troubled or impure bands, lead to frequently “hooded” forms that widen towards the top from a very narrow bottom. Flattened crystals show the same growth zonation with upper faces unaffected.

In the 1970s the maximum monthly production of the mine would have been of about 25 t, with 1.3% of usable stones for ornamental purposes. Irregular specimens slightly predominated above crystallized ones with a 15/13 ratio (Cassedanne and Cassedanne, 1976). Recovered gems often exceeded 20 g after thinning process, but having very pale color. However, they showed the particularity of acquiring an attractive yellow-orange to brown-orange hue upon heating. Such heating treatment was performed at Rio de Janeiro and provided the qualities of “whisky color” e “brandy color”, the latter being darker and more appreciated. At local market those heat-treated stones were sold under the name of “Bahia topaz”.

Heat treatment experiments performed at the CPMTC-IGC/UFGM have shown that the samples do not undergo any color change until 300°C. At this temperature, fractured crystals begin to decrepitate. Around 400-450°C the elongated crystals bottom can acquire a greenish hue after cooling; however, the thin, acicular shape of the samples do not allow gem recovery. Finally, at 600°C, flattened amethyst crystals change to white quartz, with some porcelain aspect and translucent spots, and an irregular fracture net develops along two directions.

5.5. Geology of Tibério deposit (BA)

Tibério's artisanal mine is located at the left border of the road connecting Montezuma to Cordeiros, around 22 km south to that town (GPS-UTM 813596E and 8324873N, 23L, Figure 5.3B). It is a more recent mine, being worked since the 1980's. Host quartzites in this area also show ruiniform structure (Figure 5.5A), with remarkable foliation direction of about N20°W/80°SW. Bedding is quite obliterated by this foliation

and has an attitude of N45°E/20°SE. This deposit, although in full activity, could not be described in more detail because of being developed in an inclined plane of almost 90°, which is only accessible by a hanging system of vertical descent (Figure 5.5B). An ornamental quartzite quarry is mined immediately west to the deposit.

Mineralization occurs in narrow fractures of less than 20-30 cm wide (Figure 5.5C) perpendicular to the foliation which are almost exhausted. At a depth of around 25 m, mineralization widens into a large cavity having a diameter of approximately 20 m, covered with amethyst crystals that are the current mine focus. The crystals generally have a deep purple color (Figure 5.5D), and upon heating do not show any color change until 400°C, when samples turn milky. The purple hue, however, begins fading between 300-350° C and disappears from 400° C.



Figure 5.5: A) Ruiniform quartzites showing a vertical foliation which is typical in Tibério's mine. B) Aspect of the main pit that goes down to the vein being currently mined at around 30 m deep. C) Part of an amethyst vein in the host quartzite. D) Hand selected amethyst batch with deeper color.

5.6. Amethyst – prasiolite mineralogical aspects

The causes of purple color in amethyst have long been studied in detail (e.g., Hassan, 1972; Hassan and Cohen, 1974; Nassau, 1978; Henn and Schultz-Güttler, 2009), and those authors emphasized the important role of iron and/or manganese ions in color acquisition. According to Webster (1970), about 1953 it was accidentally discovered that the amethyst found at Montezuma would, when heated, produce a green colored quartz, and from such treated material stones have been cut and sold as “prasiolite”. Such outstanding phenomenon was first mentioned by Pough (1957).

Henn and Schultz-Güttler (2009) state that until a few years earlier, all of the green quartz used in jeweler’s industry was that heat-treated amethyst, also known as “greened amethyst”. The color acquired is reported to result from a heating process of around 400-500°C. Lehmann and Bambauer (1973; in Henn and Schultz-Güttler, 2009) have detailed the mechanism of such transformation process. The original amethyst color was the result of substitution of the unusual Fe^{4+} ion in structural silicon (Si^{4+}) sites; additionally, Fe^{2+} is present in I_4 tetrahedral interstitial sites.

According to Henn and Schultz-Güttler (2009), with initial heating above 350°C, Fe^{4+} and Fe^{2+} (in structural and interstitial sites, respectively) change to Fe^{3+} , and amethyst becomes colorless or yellowish. In amethysts from very rare occurrences, as particularly those from Montezuma and Condeúba, overheating between 400-500°C causes Fe^{3+} reduction in interstitial I_4 sites to Fe^{2+} in I_6 octahedral interstitial sites, and a green olive or sometimes green-yellowish color remains stable until 600°C. Still according to Henn and Schultz-Güttler (2009), due to increasing shortage of Montezuma’s material, most of green quartz currently available in the global market derives from cobalt 60 gamma irradiation treatments on samples from several other locations including Brazilian ones.

5.7. Discussions

The problem of geological mapping involving the Espinhaço Mountain Range and its eastern border units, in northern Minas Gerais and southern Bahia, needs to be specifically approached by the Geological Survey of Brazil (SBG-CPRM), since

most maps of Minas Gerais assign the quartzites that host the mineralization to the “Macaúbas-Santo Onofre” sequence, with a post-Espinhaço age (Neoproterozoic), whereas in Bahia they are inserted in the “Serra de Inhaúma” unit, with an older, probably Paleoproterozoic age (Inda and Barbosa, 1978; Knauer et al., 2015). Regardless of this unresolved issue, it seems clear that the amethyst mineralization at the three described localities is related to a same geological unit, due to their identical structural behavior at both sides of the border.

However, a geological issue remains to be further discussed. Hydrothermal quartz veins already dated in the Espinhaço Mountain Range in Minas Gerais and Bahia, using U-Pb dating method in monazite-(Ce) and xenotime-(Y) (Chaves et al., 2010, 2018, respectively), showed crystallization ages of around 490 Ma, which is a late Brazilian orogeny age (Araçuaí Fold Belt). Hence, in principle amethyst mineralization classically related to the Macaúbas Group in Minas Gerais, such as those from Itamarandiba and Felício dos Santos, could be the same age in these areas as well as in Montezuma (MG), Condeúba/Cordeiros (BA). Only specific geochronological studies on minerals from the veins themselves in both regions will shed light on this subject.

In the absence of such studies, three possibilities exist: (1) Two different mineralization ages, an older Paleoproterozoic one involving the deposits of north of Minas Gerais (Montezuma) and south of Bahia (Condeúba/Cordeiros), and a younger Neoproterozoic/Cambrian age for the deposits of Itamarandiba and Felício dos Santos, in addition to others in the Espinhaço as Buenópolis and Grão Mogol ones (Chaves and Favacho-Silva, 2000). (2) A single Neoproterozoic mineralization age for all of the deposits mentioned above, considering a same host geological sequence in the Espinhaço eastern border in both states. (3) A single Neoproterozoic mineralization age for all of the deposits mentioned above, but with mineralization being hosted in two sequences of entirely different ages.

5.8. Concluding remarks

In geological terms, new studies on the “Serra da Inhaúma” sequence are expected. A Paleoproterozoic age for this sequence could be established indeed, if for instance a confirmation of its distinct structural pattern compared to that of the

Macaúbas (Santo Onofre) Group is achieved, or U-Pb geochronological studies in detrital zircons are performed.

In mineralogical terms, it is extremely intriguing that amethyst from Itamarandiba and Felício dos Santos deposits (hosted in Macaúbas Group rocks) do not change their color upon heating, whereas those from Montezuma and Condeúba (Coruja) become green, those from Condeúba can also become yellow, and those from Cordeiros (Tibério's) only lose their color. In this respect, EPR (electron paramagnetic resonance) studies are being conducted at the Department of Physics of the Federal University of Minas Gerais, in order to search for an explanation for the phenomenon in debate and its possible relationships to the geological formation environment.

6. ARTIGO 5: “QUARTZO AMETISTA DE DIFERENTES AMBIENTES GEOLÓGICOS DE MINAS GERAIS, BRASIL - UM ESTUDO DOS CENTROS DE COR FRENTE A TRATAMENTOS TÉRMICOS E IRRADIAÇÃO IONIZANTE ATRAVÉS DE ABSORÇÃO ÓTICA E RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA”

Este artigo, em fase final de elaboração, apresenta uma revisão sobre as causas de cor em ametistas, discutindo sua relação com o ambiente de formação e as diferentes respostas a tratamentos térmicos e/ou irradiação dependendo dos ambientes de origem da amostra, conforme descrições contidas no primeiro artigo.

**Quartzo ametista de diferentes ambientes geológicos de Minas Gerais, Brasil -
Um estudo dos centros de cor frente a tratamentos térmicos e irradiação
ionizante através de absorção ótica e ressonância paramagnética eletrônica**

Coralie H. Dias¹, Mario L. S. C. Chaves², Janaina Bastos Depianti³, Klaus Krambrock⁴

¹ Departamento de Geociências, Ciências Humanas e Linguagens, Universidade do Estado de Minas Gerais, Av. Brasília, 1304, Bairro Baú, João Monlevade, MG, CEP 35930-314

² Centro de Pesquisa Manoel Teixeira da Costa, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627 - Campus Pampulha, Belo Horizonte, MG, CEP 31270-901

³ Departamento de Gemologia, Universidade Federal do Espírito Santo, Campo Goiabeira - CCJE, s/n - Goiabeiras, Vitória, ES, CEP 29075-010

⁴ Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627 - Campus Pampulha, Belo Horizonte, MG, CEP 31270-901

Resumo: Em trabalhos de campo, amostras de quartzo ametista de diferentes regiões de Minas Gerais e ambientes geológicos foram coletadas com o intuito de observar e interpretar as diferenças no comportamento da cor do mineral frente a tratamentos térmicos e/ou de irradiação. Estudos analíticos das amostras em estado natural, irradiado por raios gama (400 kGy) e tratamentos térmicos (até 550° C) foram realizados com as técnicas de absorção ótica e ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Como principais resultados das medidas de absorção ótica, observa-se que o aquecimento elimina ou atenua as bandas inicialmente presentes próximas de 375 nm e 530 nm, e a irradiação promove o reaparecimento ou intensificação destas bandas, relacionadas aos centros de cor da ametista. As análises de EPR mostraram que a irradiação elimina vários sinais atribuídos a centros relacionados com impurezas de Fe³⁺, e intensifica um sinal isotrópico próximo a 340 mT, principalmente nas amostras que adquiriram cor violeta mais intensa. Após aquecimento a 450° C, os sinais próximos de 340 mT desaparecem. As mudanças nas linhas após os tratamentos realizados podem estar relacionadas à conversão de íons Fe³⁺ em Fe⁴⁺, resultando no aparecimento ou remoção da cor. Os mecanismos de aquisição de cor na ametista parecem ser os mesmos, independentemente do ambiente geológico de formação.

Palavras-chave: quartzo, ametista, basaltos, veios hidrotermais

Abstract: Amethyst quartz samples from different regions of Minas Gerais and geological environments were collected in field studies in order to observe and interpret different responses to irradiation and/or heat treatments. Analytical studies of natural samples as well as gamma ray irradiated (400 kGy) and heat-treated (up to 550° C) samples were conducted using optical absorption and electron paramagnetic resonance (EPR) techniques. One of the main results from optical absorption analyses was that heating eliminates or attenuates bands initially present close to 375 nm and 530 nm, and irradiation restores or intensifies such bands, related to amethyst color centers. EPR analyses showed that irradiation eliminates several signals attributed to centers related to Fe³⁺ impurities, and reinforces an isotropic signal close to 340 mT, especially in samples which acquired darker violet color. After heating at 450° C, signals close to 340 mT disappear. Changes in signals after treatments conducted in amethyst samples may be related to the conversion of Fe³⁺ ions into Fe⁴⁺ ones. The mechanism of amethyst color acquisition seems to be the same regardless of the geological formation environment.

Keywords: quartz, amethyst, basalt, hydrothermal veins.

6.1. Introdução

O estado de Minas Gerais contém uma das maiores concentrações de depósitos de quartzo do mundo, com aplicações tanto industriais quanto gemológicas, tanto na sua variedade hialina (conhecida como cristal de rocha) como nas suas variedades coloridas. No mercado gemológico, grandes quantidades de quartzo são tratadas artificialmente a fim de obter cores comercialmente mais atraentes, no entanto nem todas as amostras respondem igualmente a um mesmo tratamento, dependendo da variedade e da presença de certas impurezas na estrutura. Para a ametista, é conhecido que as respostas a tratamentos de melhoramento ou modificação da cor variam para diferentes depósitos ou ambientes genéticos, e tal fato possui relação com a incorporação de impurezas distintas durante o processo de cristalização. Em Minas Gerais, a variedade do quartzo ametista ocorre em diferentes

ambientes geológicos: cavidades de basaltos; veios de quartzo hidrotermais; pegmatitos graníticos; e ainda em depósitos secundários aluvionares e coluvionares.

Drummond et al. (2010) estudaram quartzo hialino hidrotermal e de pegmatitos de Minas Gerais e concluíram, através da irradiação gama seguida ou não de tratamento térmico, que ametista e prasiolita são produzidas de quartzo de ambiente hidrotermal e relacionadas à presença de Fe, enquanto variedades gemológicas raras, tais como greengold, beer, cognac, whisky e champagne são produzidas de quartzo de pegmatitos altamente diferenciados, que contêm impurezas de alumínio e lítio, sendo a cor amarelada devida à presença dessas impurezas.

Segundo Scholz et al. (2012), ametista pode ser obtida através da irradiação de quartzo hialino contendo mais Fe que Al, processo reversível por exposição a radiação ultravioleta forte. Na presença de Fe^{2+} e alto conteúdo de OH, sua exposição à luz solar ou radiação ultravioleta pode resultar em uma cor verde clara típica decorrente de tratamentos térmicos de ametistas de Montezuma, de ambiente hidrotermal. Ainda segundo estes autores, o aquecimento de ametista a temperaturas entre 400 e 550°C pode causar a perda da cor ou produzir citrino artificial (ou “ametista queimada”). Neste último caso, a ametista deve ser rica em Fe, e acredita-se que a cor amarelada seja resultante da formação de nanopartículas de Fe_2O_3 .

Assim, o objetivo do presente trabalho é apresentar as características geológicas dos ambientes vulcânico e de veios hidrotermais em depósitos de Minas Gerais, bem como os resultados de análises de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e espectroscopia de absorção óptica (EAO) em amostras de ametista dos diferentes ambientes, buscando estabelecer uma relação entre o ambiente geológico e as causas de cor do mineral. Amostras de cavidades em basalto e veios hidrotermais são provenientes de depósitos do Triângulo Mineiro e da Serra do Espinhaço, respectivamente. Esta relação entre contexto geológico e cor pode fornecer um melhor entendimento da origem da cor do quartzo natural.

6.2. Causas da cor na ametista

As causas da cor violeta na variedade quartzo ametista têm sido tema de discussão desde longa data. As referências mais antigas, citadas por Holden (1925), atribuíam a cor violeta à presença de diversos elementos, como ferro (e.g.,

Poggendorff, 1841; Heintz, 1860; Engler e Knies, 1887; Nabl, 1899, 1900; Hermann, 1908; Wild e Liesegang, 1923 *apud* Holden, 1925), manganês (e.g., Berthelot, 1906; Watson e Beard, 1917 *apud* Holden, 1925) ou ainda compostos de carbono (e.g., Kraatz-Koschlau e Wöhler, 1899 *apud* Holden, 1925). Com o advento e desenvolvimento das técnicas analíticas modernas, como a EPR (*electron paramagnetic resonance*) – ressonância paramagnética eletrônica, a partir da década de 60, experimentos permitiram demonstrar e relacionar a cor dos minerais à presença de determinados íons em sua estrutura ou outros tipos de defeitos como vacâncias na rede cristalina (e.g., Hutton, 1964; Barry e Moore, 1964).

A ressonância paramagnética eletrônica e a espectroscopia Mössbauer se mostraram poderosas ferramentas neste tipo de investigação, e os pesquisadores Barry e Moore (1964) detectaram, por meio de análises de EPR, centros precursores da cor da ametista consistindo de íons Fe^{3+} em posições substitucionais, irregularmente distribuídos na estrutura do quartzo, ativados por radiação ionizante. Barry et al. (1965) também atribuíram a cor desta variedade à presença destes íons combinada com radiação ionizante natural, capaz de ativar centros de cor em cristais com a composição química necessária, ou seja, íons de Fe^{3+} que poderiam ser oxidados a Fe^{4+} pela ação da radiação. Cox (1976) ainda detectou, a partir de espectros de EPR, um centro paramagnético incomum que pôde ser relacionado à presença de íons Fe^{4+} na posição substitucional, tetraédrica do silício na estrutura cristalina do quartzo. Estudos mais recentes de Dedushenko et al. (2004) corroboram tais conclusões e, através de espectros Mössbauer, associam a cor da ametista à mudança de valência do ferro: $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$.

Dennen e Pucket (1972) também demonstraram, com análises de espectroscopia de emissão atômica, que a cor da ametista resulta da substituição do silício em posição tetraédrica por pequenas quantidades de Fe^{3+} , seguida de irradiação. Assim, tais autores afirmam que as condições de crescimento da ametista devem ser apropriadas para que esta substituição ocorra ao invés de Si^{4+} substituído por Al^{3+} , e listam as seguintes condições: solução rica em ferro e/ou pobre em alumínio; ambiente oxidante; baixa pressão; temperatura moderada; e irradiação pós-cristalização para desenvolver o centro de cor.

Adicionalmente, análises de absorção ótica também têm sido utilizadas para relacionar determinadas bandas de absorção às cores de diversas variedades de

quartzo. Cohen e Hassan (1974) apontaram vários centros de cor responsáveis por bandas de absorção óptica induzidas por radiação ionizante, na presença de Fe^{3+} nas regiões de crescimento do romboedro positivo que, segundo Hassan e Cohen (1974), causa o caráter ótico biaxial e pleocroísmo observados na ametista natural.

Adekeye e Cohen (1986) atribuíram as bandas de absorção em 2,28 eV (544 nm) e 3,54 eV (350 nm) à presença de íons Fe^{4+} em ametista. Para estes autores, tal cor depende, além da presença de ferro intersticial e radiação ionizante, da presença de alumínio substitucional na estrutura do quartzo. Cohen (1989) associou a formação de Fe^{4+} a partir de íons de Fe^{3+} em posições intersticiais localizadas em canais paralelos ao eixo *c* com a ocorrência de geminação do Brasil para aliviar a tensão gerada na estrutura do quartzo.

Hatipoglu et al. (2011) obtiveram espectros de absorção na região do visível e propuseram que a cor da ametista está associada a três bandas de absorção dominantes centradas em 375 nm, 530 nm e 675 nm. Estes autores relacionaram a banda mais importante, em 530 nm, a íons de Fe^{4+} em posições substitucionais, e destacaram a importância da oxidação de Fe^{3+} para Fe^{4+} devido à irradiação na produção da cor violeta da ametista. Segundo eles, tal evento de oxidação é muito sensível, instável e reversível, justificando a perda de cor dos cristais após exposição prolongada à luz solar ou artificial de alta potência.

Nunes (2008) relacionou diversos precursores dos centros de cor da ametista formados pela substituição do silício pelo ferro na estrutura do quartzo, acompanhada da presença de um íon em posição intersticial atuando como compensador de carga. São eles: $[\text{Fe}^{3+}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$, $[\text{Fe}^{3+}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{Na}^+]^0$, $[\text{Fe}^{3+}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{K}^+]^0$ e $[\text{Fe}^{3+}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{Li}^+]^0$, sendo este último ilustrado na Figura 6.1. Lehmann e Moore (1966) denominaram de S_1 o centro de cor associado à presença de Fe^{3+} substitucional com um íon alcalino intersticial compensando a carga. Guzzo et al. (1997) indicam Li^+ e H^+ como os principais compensadores de carga. A Figura 6.1A representa o tetraedro $(\text{SiO}_4)^{4-}$ do quartzo, sem impurezas. Na Figura 6.1B é representado o centro precursor $[\text{Fe}^{3+}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{Li}^+]^0$, que a partir da irradiação recebida converte um elétron do Fe^{3+} para o Li^+ originando o ferro tetravalente considerado responsável pela cor da ametista, como mostrado na Figura 6.1C. Durante aquecimento, essa oxidação seria revertida conforme a Figura 6.1D.

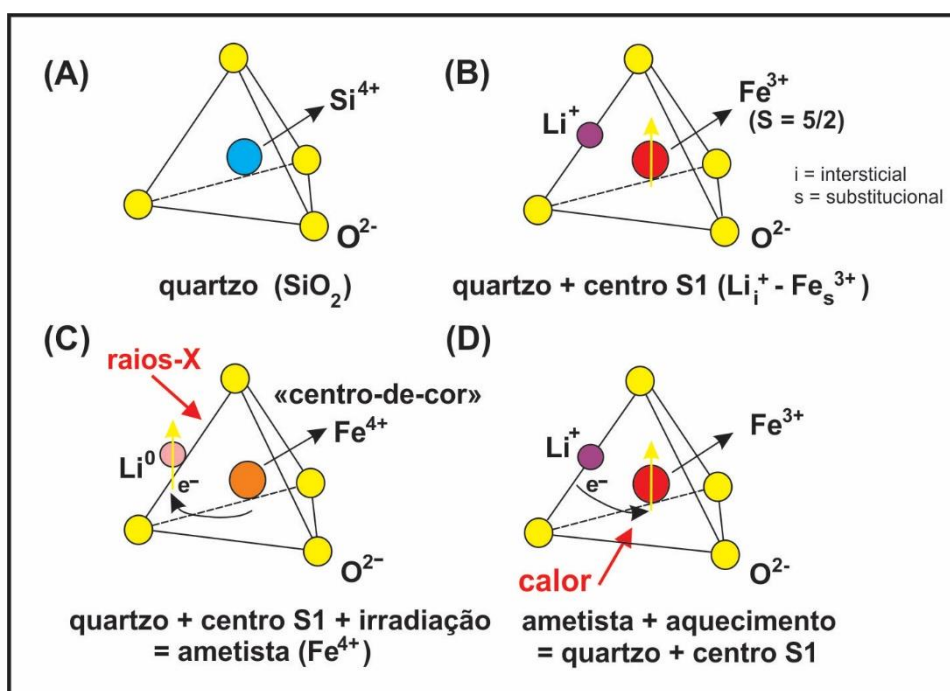


Figura 6.0.1: Mecanismos de formação e destruição de centros de cor em quartzo ametista. A) Tetraedro ideal (SiO₄)⁴⁻ do quartzo, sem impurezas. B) Tetraedro do quartzo após substituição do silício pelo ferro com compensação de carga por um íon de lítio. C) Criação do centro de cor da ametista após irradiação por raios X. D) Destruição do centro de cor após aquecimento.

A maioria dos estudos não levava em conta o ambiente de formação na cor resultante do quartzo, entretanto Hebert e Rossman (2008) sugeriram que a combinação de vários fatores como temperatura, composição do fluido mineralizante e taxa de cristalização seria decisiva na determinação da variedade formada. Nas amostras estudadas por estes autores, as cores variaram entre quartzo hialino, esverdeado, ametista e fumê. Segundo eles, a diminuição da taxa de precipitação do quartzo bem como da salinidade e quantidade de H₂O molecular no sistema aparentemente favorece o aparecimento gradual de ametista na sequência.

Favacho-Silva (2000) apontou que em ambiente pegmatítico a predominância de Li levaria à formação de centros Fe-Li da ametista, porém a presença de Al em maior quantidade favoreceria a formação da cor fumê ao invés da primeira. Este mesmo autor, com base em análises de espectroscopia de infravermelho reportou a presença de água em ametistas da Serra do Espinhaço, relacionadas a bandas de hidroxila identificadas na região espectral entre 3600 cm⁻¹ e 3400 cm⁻¹. Em espectros de infravermelho obtidos por Lameiras et al. (2009) em ametistas naturais de diversas procedências, foram identificadas, entre outras, bandas de 3579,1 cm⁻¹ a 3580,5 cm⁻¹

¹, 3395,4 cm⁻¹ a 3415,2 cm⁻¹, e 3351,5 cm⁻¹ a 3354,4 cm⁻¹ provavelmente relacionadas ao ferro. Segundo estes autores, a banda de 3593,6 cm⁻¹ a 3598,9 cm⁻¹ é usualmente observada em amostras que apresentam apenas bandas relacionadas a Al-OH, Al-OH/Li, e Al-OH/Na, sendo provavelmente relacionadas ao alumínio.

Guzzo et al. (2009) realizaram análises de infravermelho em ametistas do Rio Grande do Sul, de ambiente basáltico, e observaram grandes concentrações de defeitos OH e H₂O em quartzos crescidos em geodos, independentemente da coloração do cristal. Os espectros de absorção no infravermelho obtidos por Hebert e Rossman (2008) em ametistas e prasiolitas do Canadá, Namíbia e Brasil revelaram dois tipos de contribuição: bandas largas, relativas à água molecular, como na região de 3440 cm⁻¹; e linhas estreitas, de grupos hidroxila, como o pico em 3585 cm⁻¹. Tais autores destacaram a dominância forte dos picos de hidroxila na ametista de cor escura.

Com relação ao conteúdo de impurezas, Pasquali (1992) e Favacho-Silva (2000) realizaram análises de espectroscopia de absorção atômica em ametistas de diversas localidades. Ametistas do Rio Grande do Sul analisadas por Pasquali (1992) revelaram concentrações de Fe entre 30,5 e 63,8 ppm atômico, ou partes por milhão em relação a 10⁶ átomos de Si, e Al entre 31,1 e 35,2 ppm. Os conteúdos de Li, Na e K ficaram entre 12,6 e 13,9, 39,5 e 54,1 e 10,9 e 44,3 ppm, respectivamente. Nas ametistas de ambiente hidrotermal e pegmatítico analisadas por Favacho-Silva (2000), o conteúdo de ferro variou em torno de 280 ppm, e o de alumínio em torno de 45 ppm. As concentrações de Li, Na e K apresentaram, em média, 25, 12 e 10 ppm respectivamente. Amostras de pegmatito apresentaram teores de Li entre 72 e 77 ppm, consideravelmente maiores que os de amostras do ambiente hidrotermal, com média de 14 ppm.

Lameiras et al. (2009) analisaram os conteúdos de elementos traço de ametistas de diversos locais por análises de ICP-AES (*inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*), e identificaram alumínio, ferro, lítio, sódio e potássio como principais elementos traço. Segundo os resultados destes autores, ametistas possuem maiores conteúdos de ferro e menores conteúdos de Na + K, enquanto prasiolitas apresentam maiores quantidades de alumínio e Na + K. As ametistas analisadas apresentaram concentrações de ferro variando entre 28,7 e 136,3 ppm.

6.3. Contexto geológico dos depósitos de quartzo

De acordo com Cassedanne (1969) e Delaney (1996), os depósitos de quartzo em Minas Gerais ocorrem em ambientes geológicos distintos: (1) veios hidrotermais, (2) veios pegmatíticos maciços, (3) cavidades e geodos em derrames basálticos, e (4) pláceres aluvionares e coluvionares. A seguir serão descritos brevemente os três primeiros; diferentes depósitos de cada ambiente acima citado são detalhados por Dias et al. (2019b).

6.3.1. Ambiente vulcânico

Segundo Delaney (1996), as ametistas mais importantes e de melhor qualidade gemológica são aquelas derivadas de cavidades (geodos) em basaltos. Cerca de 80% da produção brasileira é proveniente dos depósitos nessas rochas no Rio Grande do Sul, associadas a derrames vulcânicos da Bacia do Paraná. Tais derrames podem atingir a espessura máxima de 1.700 m, cobrindo uma área aproximada de 917.000 km² no Brasil, Uruguai, Paraguai e Argentina (Piccirillo e Melfi, 1988; Frank et al., 2009). Em Minas Gerais, ocorrem exclusivamente na região do Triângulo Mineiro. Recentemente, Dias et al. (2019a) descreveram as ocorrências de Tupaciguara, Ituiutaba e Nova Ponte.

As rochas vulcânicas em questão foram designadas como Formação Serra Geral – Grupo São Bento por Gordon Jr. (1947), termo largamente difundido na literatura. A origem destes derrames relaciona-se à atividade vulcânica ocorrida na plataforma Sul Americana, associada à abertura da porção sul do Oceano Atlântico, com idades em torno de 135 Ma – Cretáceo Inferior (e.g., Thiede e Vasconcelos, 2010; Dodd et al., 2015). Em Minas Gerais, poucas informações estão disponíveis sobre esse evento (e.g., Barbosa et al., 1970; Sgarbi, 1997), além de inexistirem dados geocronológicos a respeito. Nas áreas enfocadas, os litotipos do vulcanismo Serra Geral são sobrepostos por depósitos sedimentares continentais do Grupo Bauru.

De maneira geral, depósitos de ametista neste ambiente são tipicamente gerados na porção superior do nível central de derrames de lavas do vulcanismo Serra Geral (Gomes, 1996), onde cavidades podem ser preenchidas por ametista e/ou

outras variedades de quartzo como calcedônia, ágata e quartzo hialino, além de zeólitas, opala, calcita, gipsita, e mais raramente barita (Juchem et al., 1990; Juchem, 2013).

6.3.2. *Ambiente metamórfico-hidrotermal*

A exploração de depósitos de quartzo com elevado potencial gemológico tem sido bem sucedida ao longo da Serra do Espinhaço. Durante décadas, dúzias de pequenas cavas de quartzo hialino, como as da Serra do Cabral (municípios de Corinto e Joaquim Felício) e de Diamantina (vilarejo de Batatal), abasteceram a indústria óptica e o mercado gemológico e continuam em operação, embora restrita (e.g., Cassedanne, 1969; Chaves et al., 1997, 1999b). Variedades coloridas de quartzo ocorrem em locais específicos. Depósitos de ametista são os mais abundantes, ocorrendo nos municípios de Felício dos Santos, Itamarandiba e Montezuma. A mina de Montezuma é mundialmente famosa, pois os cristais de quartzo adquirem cor verde após tratamento térmico (Pough, 1957). Ocorrências de citrino natural são raras na Serra do Espinhaço. Estes são principalmente relacionados a algumas localidades de Diamantina, como São João da Chapada e Batatal (Chaves e Favacho-Silva, 2000).

Veios de quartzo hidrotermal se formam por reações de desvolatilização em rochas submetidas a metamorfismo regional (Yardley, 1983), quando o quartzo precipita de soluções ricas em sílica como resultado de decompressão causada por rochas encaixantes do Supergrupo Espinhaço (Mesoproterozoico). Os fluidos carregam alguns elementos destas rochas que são essenciais para a aquisição de cor do quartzo. Veios de quartzo da região do Espinhaço mostram mineralogia singular. O quartzo leitoso predomina, sendo observadas localmente inclusões de rutilo, clorita, hematita, anatásio e schorlita. Os veios são controlados pelos sistemas superimpostos de dobras e/ou falhas de idade neoproterozoica, no Brasileiro (Uhlein et al., 1986) e podem ser concordantes (sin-tectônicos) ou discordantes (pós-tectônicos) com relação aos quartzitos, filitos e xistos hospedeiros. Os veios possuem dimensões métricas, embora alguns alcancem 1 km de extensão e dezenas de metros de espessura.

6.4. Materiais e métodos

Neste estudo foram utilizadas amostras de ametista provenientes dos diferentes ambientes geológicos. Os tratamentos térmicos foram conduzidos no Departamento de Física (ICEx/UFMG) em forno tubular com controlador digital de temperatura, observando-se as temperaturas e tempos de permanência das amostras. As amostras utilizadas foram aquelas preparadas para as análises de EPR e absorção óptica, conforme descrito a seguir.

As análises de EPR foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética do Departamento de Física (ICEx/UFMG), a partir de cristais de quartzo cortados em dimensões aproximadas de 3 mm x 2 mm x 1 mm e polidos, orientados com o eixo **c** aproximadamente paralelo à menor dimensão da plaqueta. Também tentou-se cortar as amostras com o eixo **a** paralelo à maior dimensão. As amostras 1 e 2 são ametistas provenientes do ambiente basáltico (Tupaciguara-MG), sendo a primeira mais clara com tonalidade muito pálida na porção cortada, e a segunda um pouco mais corada, tendo a cor concentrada em uma zona do cristal, provavelmente uma linha de crescimento. As amostras 3 e 4 são provenientes do ambiente de veios hidrotermais (Montezuma-MG), sendo a amostra 3 violeta com a cor concentrada em parte do cristal, e a amostra 4 originalmente quase incolor.

Para efetuar medidas de EPR, é importante conhecer a orientação das amostras, uma vez que os espectros para o quartzo apresentam forte anisotropia de acordo com a direção medida. As amostras 1 a 4 foram submetidas a análises de EPR em temperatura ambiente, sendo posicionadas no porta amostra acopladas a um goniômetro de forma que, para o ângulo de 0°, o eixo **c** fosse posicionado paralelo ao campo magnético aplicado (**B**). As amostras foram giradas em torno do eixo **x**, que no caso é a direção paralela à maior dimensão das amostras. A dependência angular foi tomada para o intervalo de -10° a 10°, em passos de 2°. As medidas foram realizadas na banda X em um espectrômetro MiniScope MS 400 da Magnettech (Alemanha). O campo magnético central foi em torno de 325 mT e campo de varredura em torno de 500 mT. Todas as medidas foram efetuadas nas mesmas condições, tanto nas amostras naturais quanto nas amostras após os testes de aquecimento e irradiação.

As análises de espectroscopia de absorção ótica na região do ultravioleta, visível e do infravermelho próximo foram feitas nas mesmas amostras preparadas para análises de EPR, medidas também feitas no Departamento de Física da UFMG em um espectrômetro Shimadzu UV-VIS 3600. Após as primeiras análises de absorção e EPR, as amostras 1 a 4 foram submetidas a irradiação por raios gama a 400 kGy no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN).

6.5. Resultados e discussões

6.5.1. Tratamentos térmicos

Os ensaios de aquecimento objetivaram a perda total da cor para posterior realização de análises de EPR e absorção, além de irradiação por raios gama. As amostras 2 e 3, inicialmente mais coradas, foram aquecidas a 450°C durante 30 minutos, perdendo a cor. Após irradiação por raios gama, as amostras 1 a 4 foram aquecidas também a 450°C durante 30 minutos, para novas análises de EPR e absorção, mostrando a perda da cor adquirida pela irradiação.

A amostra 2, proveniente de cavidade basáltica, adquiriu aspecto leitoso após os ensaios de aquecimento, devido à decrepitação de inclusões fluidas formando micro-trincas no interior do mineral. A temperatura de decrepitação para inclusões fluidas em amostras do ambiente basáltico é provavelmente mais baixa por apresentar menores temperaturas de formação em comparação aos demais ambientes genéticos.

6.5.2. Espectroscopia de absorção óptica

As amostras 1 a 4 naturais foram submetidas a análises de espectroscopia de absorção ótica. Os gráficos foram plotados a partir do coeficiente de atenuação em função do comprimento de onda para efeitos de comparação entre as amostras com diferentes espessuras (Figura 6.2). Nos espectros de absorção das amostras naturais, as bandas mais intensas são aquelas entre 300 nm e 400 nm e entre 500 nm e 600 nm. Hatipoglu et al. (2011) relacionaram as bandas de absorção dominantes centradas em 375 nm, 530 nm e 675 nm à cor da ametista. As duas primeiras são

mais acentuadas nas amostras 2 e 3, que eram inicialmente mais coradas. Adekeye e Cohen (1986) e Hatipoglu et al. (2011) atribuíram a banda centrada em 530 nm à presença de íons Fe^{4+} . Tal banda possui maior relevância uma vez que a ametista absorve luz visível na região do verde-amarelo (500-590 nm) e transmite na faixa do azul-violeta (380-485 nm), resultando na cor violeta.

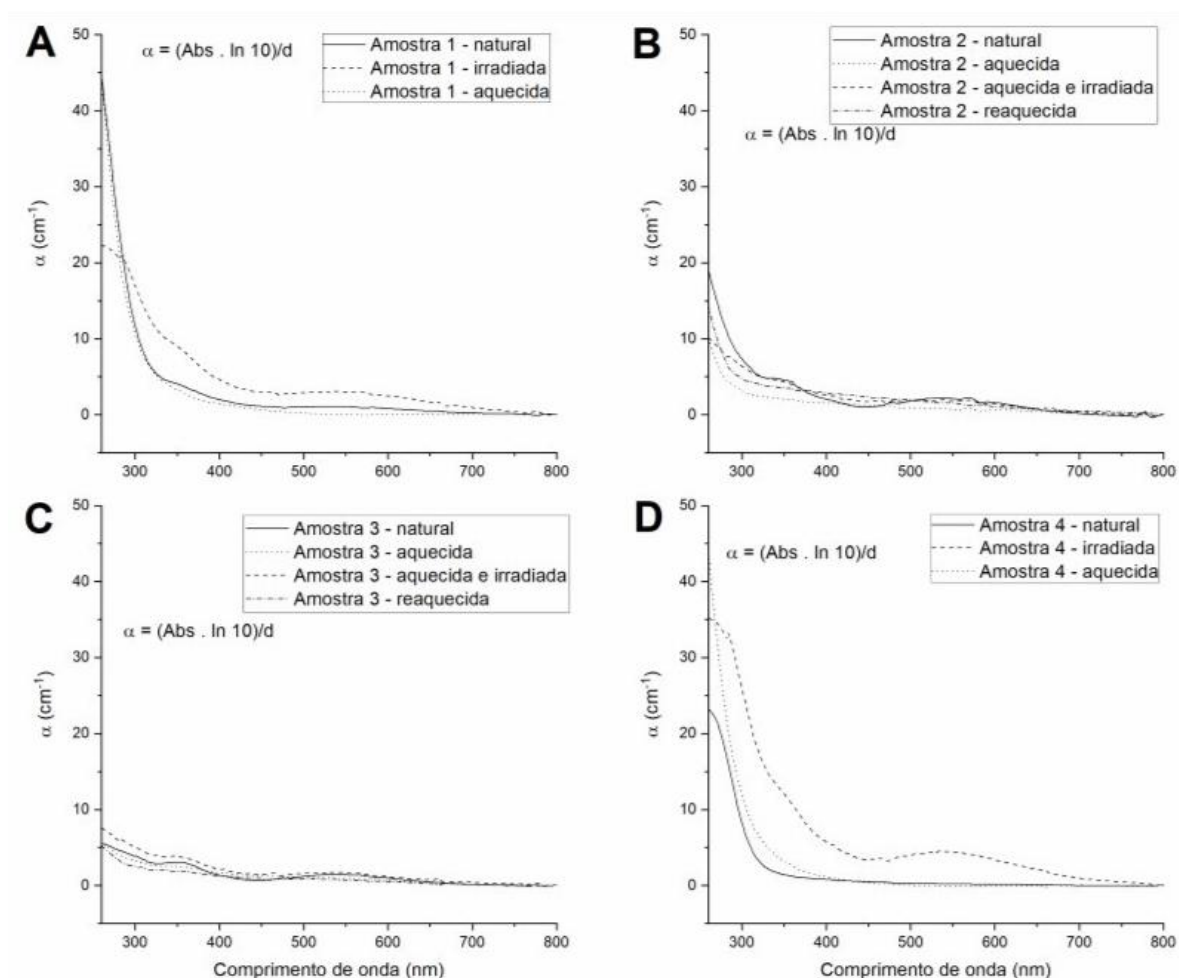


Figura 6.0.2: Espectros de absorção das amostras. A) 1: natural, irradiada e aquecida. B) 2: natural, aquecida, aquecida/irradiada e reaquecida. C) 3: natural, aquecida, aquecida/irradiada e reaquecida. D) 4: natural, irradiada e aquecida.

Após irradiação gama com dose de 400 kGy surgiram as bandas de absorção próximas a 375 nm e 530 nm (Figura 6.2A), acompanhadas do aparecimento de cor violeta uniforme na amostra. O espectro de absorção ótica da amostra 2 natural é semelhante ao da amostra 1 natural, porém apresentando as bandas em 375 nm e 530 nm (Figura 6.2B). Esta amostra possuía cor violeta zonada, restrita a uma zona de crescimento no interior do cristal. Após ser aquecida a 450°C durante 30 minutos,

ela perdeu a cor, e o espectro de absorção mostrou desaparecimento das bandas próximas a 375 nm e 530 nm. Após ser irradiada a 400 kGy, esta amostra retomou a cor na zona anteriormente corada, e o espectro de absorção apresentou reaparecimento das bandas existentes antes do aquecimento, ficando semelhante ao espectro da amostra 1 irradiada.

A amostra 3 apresentava inicialmente cor zonada, e seu espectro de absorção mostrava diversas bandas, centradas aproximadamente em 375 nm e 530 nm (Figura 6.2C). Após ser aquecida a 450° C durante 30 minutos, ela perdeu a cor, e o espectro de absorção mostrou perda de intensidade de todas as bandas, que não desapareceram. Após irradiação a 400 kGy, houve intensificação das bandas em 375 nm e 530 nm. A amostra 4 era inicialmente muito pálida, quase incolor, e seu espectro de absorção não mostrava bandas a partir de 300 nm (Figura 6.2D). Após irradiação a 400 kGy, a amostra adquiriu cor roxa intensa e homogênea, e seu espectro de absorção passou a apresentar as bandas de 375 nm e 530 nm.

Após a segunda etapa de aquecimentos, em que as amostras de 1 a 4 foram submetidas a tratamento térmico a 450° C durante 30 minutos, as amostras perderam a cor. Os espectros de absorção das amostras 1 e 4 após aquecimento se assemelham aos das mesmas amostras naturais. Já para as amostras 2 e 3, após o reaquecimento seus espectros se assemelham aos das mesmas amostras após o primeiro aquecimento.

6.5.3. Análises de EPR

As amostras 1 a 4 foram também submetidas a análises de EPR em temperatura ambiente, e os resultados encontram-se nas Figuras 6.3 a 6.6.

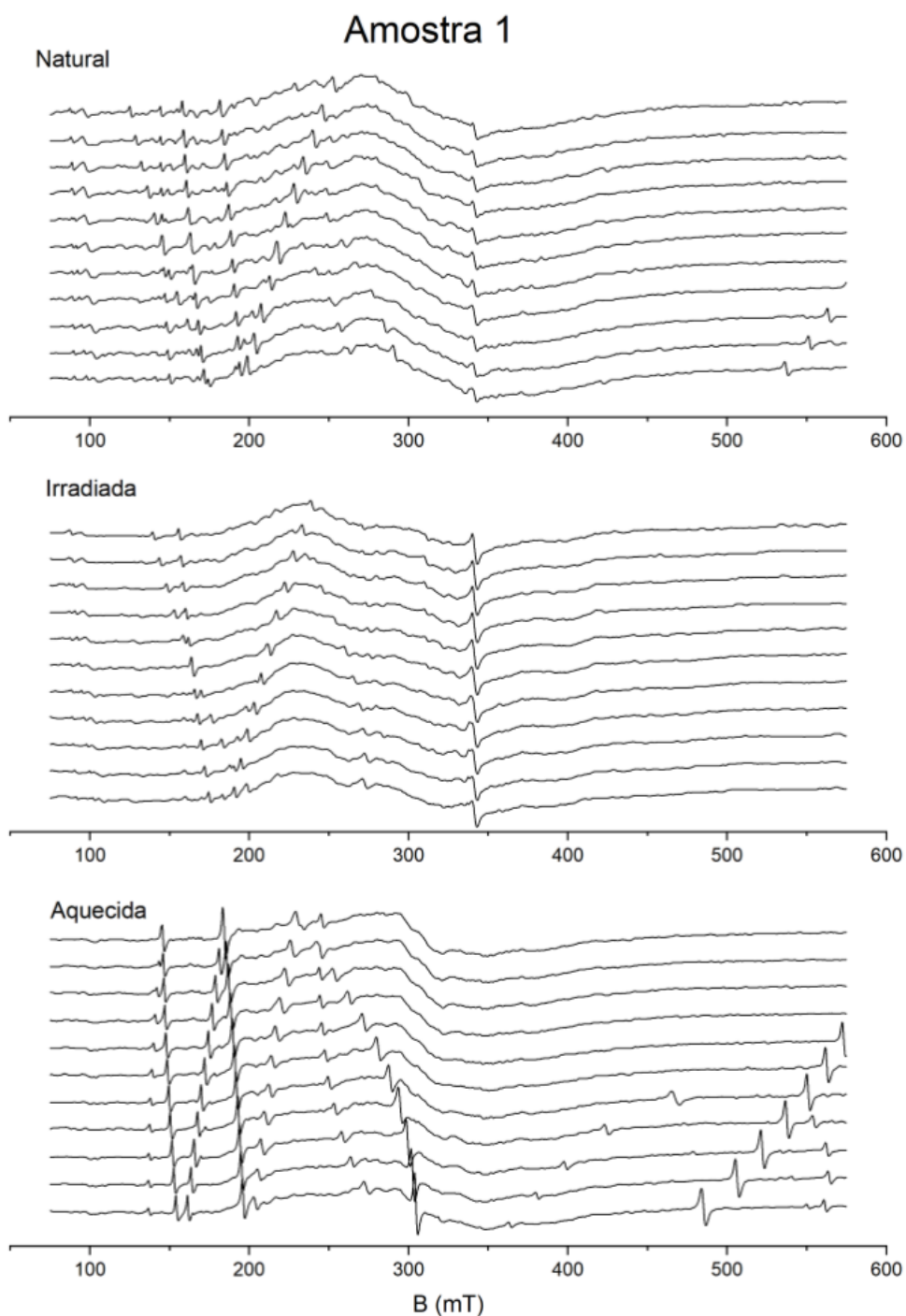


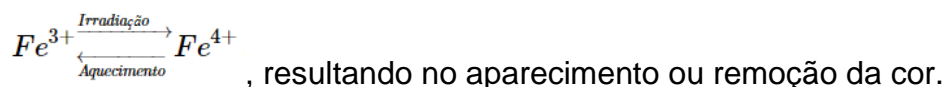
Figura 6.0.3: Espectros de EPR da amostra 1 natural, irradiada e aquecida.

As linhas observadas nos espectros de EPR estão relacionadas à presença de íons paramagnéticos de Fe^{3+} . Esse íon possui configuração eletrônica ($3d^5$) de spin alto ($S = 5/2$) resultando em um número grande de transições eletrônicas (Weil, 1994). Além disso, devido à simetria trigonal do cristal, o quartzo apresenta três sítios quimicamente mas não magneticamente equivalentes. Além disso, os três sítios

podem ser ocupados de forma desigual, resultando em linhas com intensidades diferentes (Barry et al., 1965). O resultado é um espectro com um número grande de linhas, que apresentam forte anisotropia dependendo da orientação medida. Por isso, a amostra foi posicionada no espectrômetro sempre com a mesma orientação a cada medida realizada. Devido à alta complexidade dos espectros de EPR, esse estudo se ateve apenas a uma análise qualitativa dos mesmos.

Os espectros de EPR das amostras analisadas apresentaram um mesmo comportamento (Figuras 6.3, 6.4, 6.5 e 6.6). Após o aquecimento as amostras perderam cor. Nos espectros de EPR algumas linhas ganharam intensidade e outras perderam intensidade ou até mesmo desapareceram. Após serem irradiadas, as amostras adquiriram tonalidade violeta. Nesse caso, o comportamento das linhas foi oposto ao das amostras aquecidas. As linhas que tinham ganhado intensidade se tornaram menos intensas ou desapareceram, e aquelas que tinham perdido intensidade apareceram novamente.

As mudanças na intensidade/surgimento/desaparecimento das linhas após os tratamentos realizados podem estar relacionadas à conversão de íons



As amostras 1 e 4 (Figuras 6.3 e 6.6 respectivamente) após irradiadas apresentaram uma linha isotrópica em aproximadamente 340 mT. Ainda é cedo para afirmar, mas, esse sinal, em torno de $g = 2$ foi observado por SivaRamaiah et al. (2001) que o atribuiu ao centro E'_1 , interpretado como um elétron não emparelhado preso ao Si próximo a vacâncias de oxigênio. Vale ressaltar que esse sinal desaparece após o aquecimento.

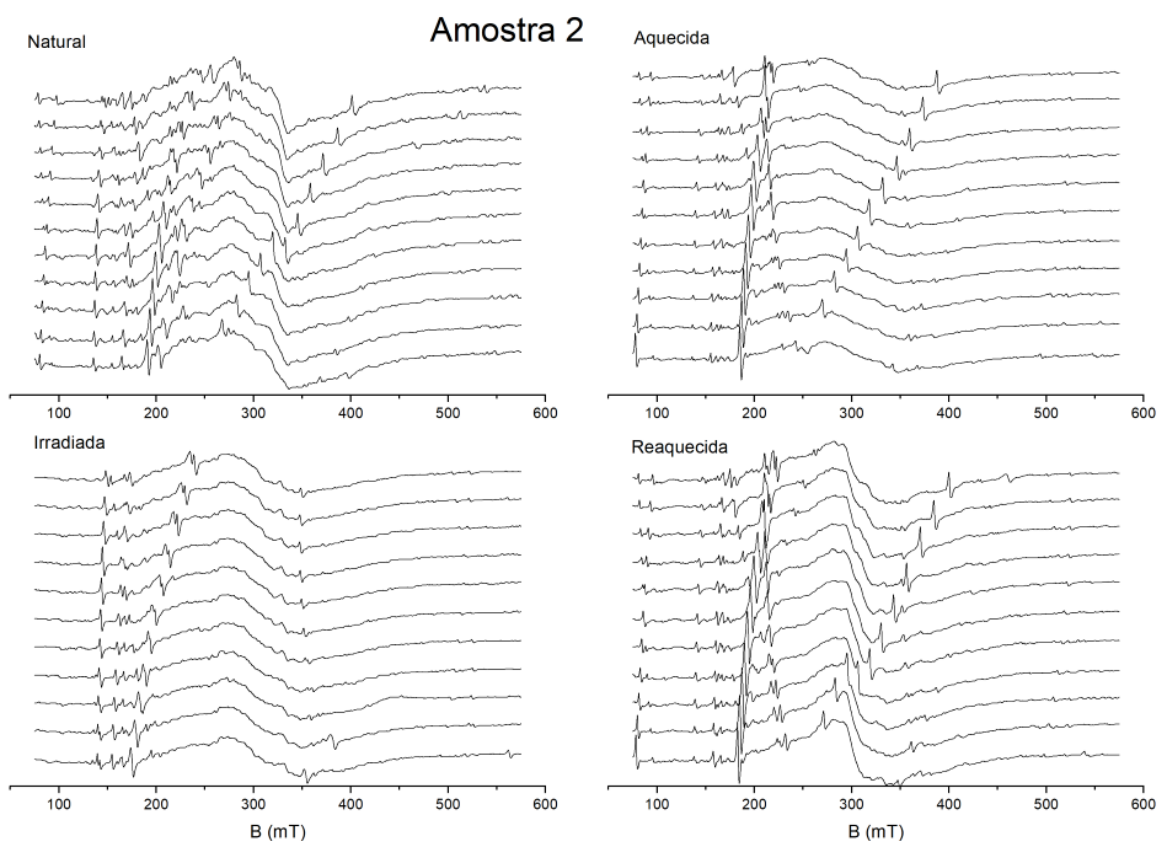


Figura 6.0.4: Espectros de EPR da amostra 2 natural, aquecida, irradiada e reaquecida.

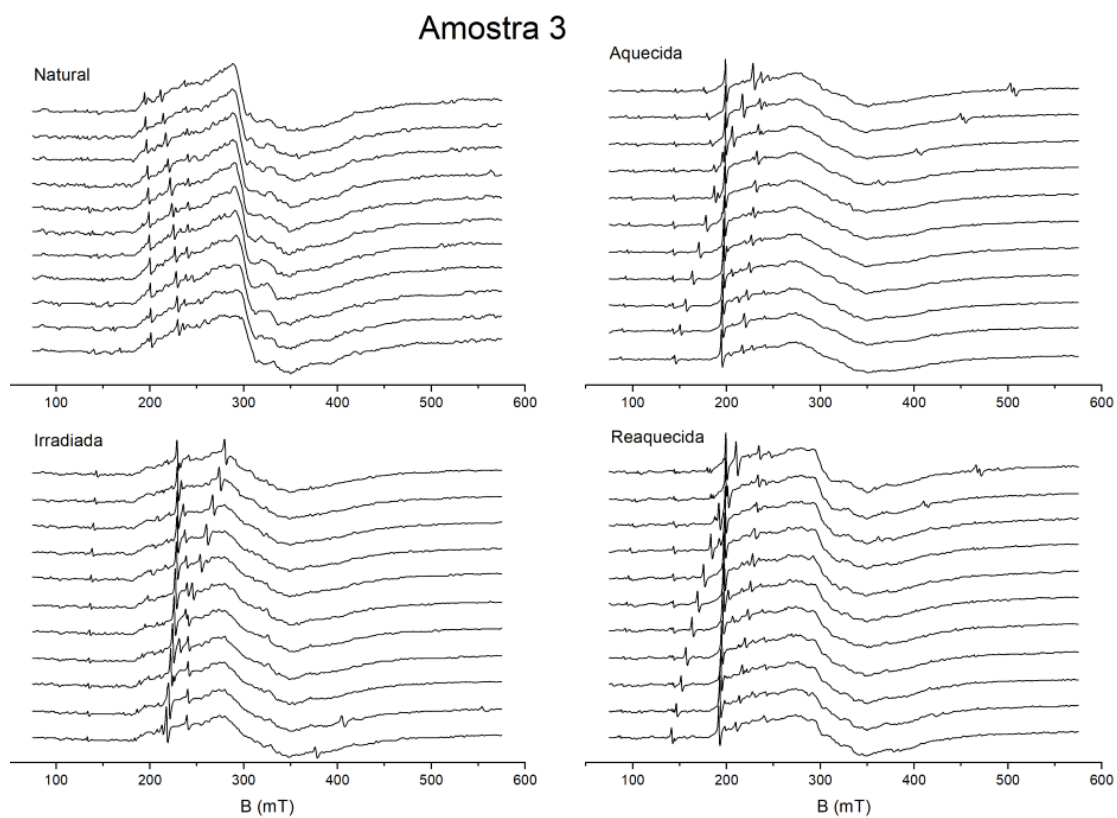


Figura 6.0.5: Espectros de EPR da amostra 3 natural, aquecida, irradiada e reaquecida.

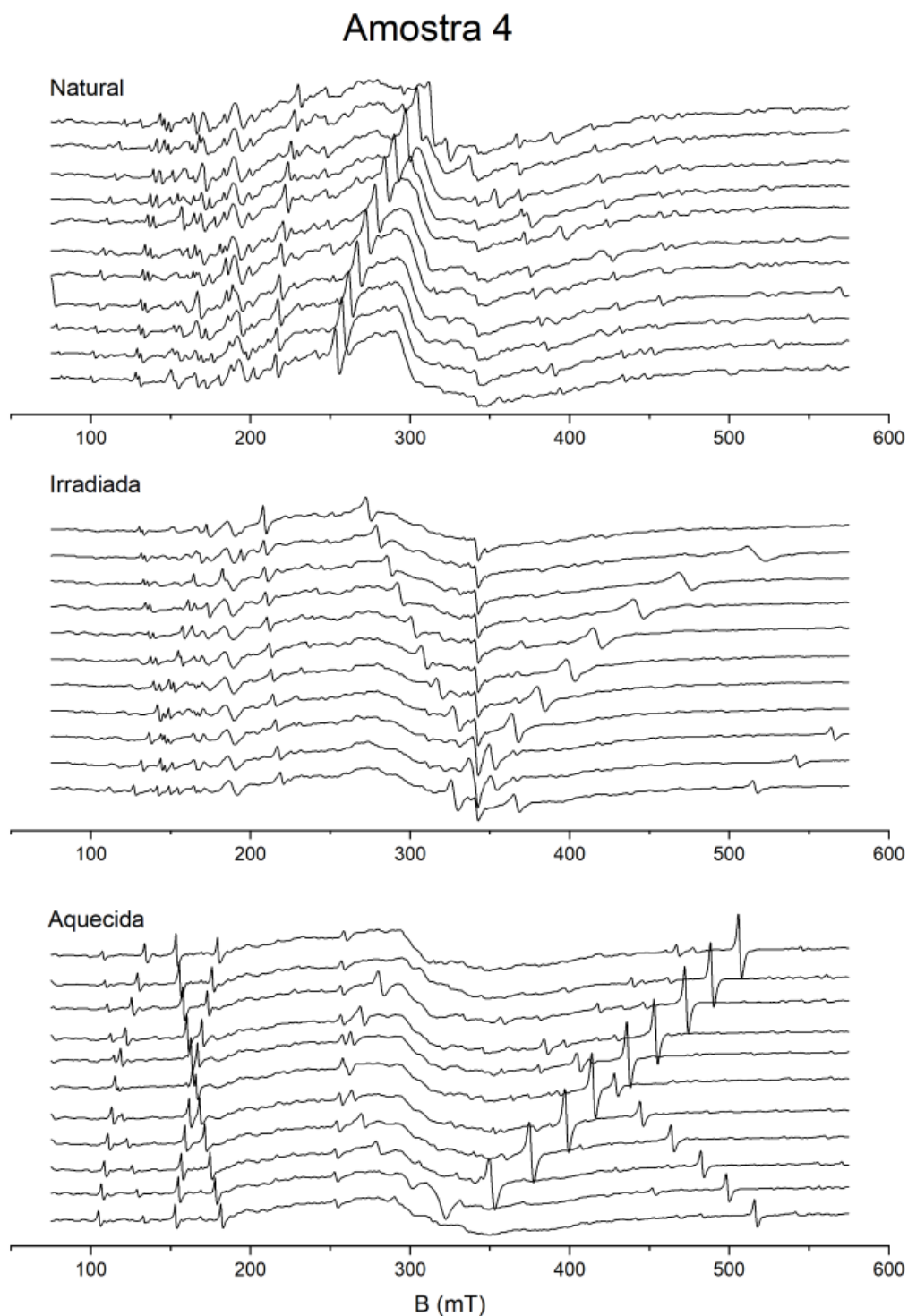


Figura 6.6: Espectros de EPR da amostra 4 natural, irradiada e aquecida.

6.6. Conclusões

Os estudos desenvolvidos no presente trabalho permitiram estabelecer algumas diferenças no comportamento das ametistas provenientes de ambientes

geológicos distintas submetidas aos ensaios realizados. Dos ensaios de aquecimento observa-se que amostras de ambiente basáltico adquirem aspecto leitoso após ensaios de aquecimento, devido à decrepitação de inclusões fluidas no interior do mineral. Possivelmente as temperaturas de decrepitação para inclusões fluidas em amostras deste ambiente são mais baixas por apresentar menores temperaturas de formação em comparação aos demais ambientes genéticos.

Das medidas de absorção óptica realizadas nas amostras 2 e 3, que foram aquecidas até perder a cor antes de serem irradiadas, observa-se que o aquecimento elimina ou atenua as bandas inicialmente presentes próximas de 375 nm e 530 nm, e a irradiação promove o reaparecimento ou intensificação destas bandas, relacionadas aos centros de cor da ametista. As análises de EPR mostraram que a irradiação elimina vários sinais atribuídos a centros relacionados com impurezas de Fe^{3+} , e intensifica um sinal isotrópico próximo a 340 mT, principalmente nas amostras que adquiriram cor violeta mais intensa. Após aquecimento a 450°C , os sinais próximos de 340 mT desaparecem. As mudanças nas linhas após os tratamentos realizados podem estar relacionadas à conversão de íons Fe^{3+} em Fe^{4+} , resultando no aparecimento ou remoção da cor.

Com base nos resultados obtidos, os mecanismos de aquisição de cor na ametista parecem ser os mesmos, independentemente do ambiente geológico de formação. No entanto, estudos mais detalhados sobre os tipos de impurezas envolvidas nos centros de cor e utilizando amostras de outros ambientes geológicos, principalmente pegmatítico, se fazem necessários para elucidar tal questão.

7. CONCLUSÃO GERAL

A partir dos dados e informações obtidos durante o desenvolvimento do presente estudo, é possível concluir que, em cada um dos ambientes geológicos estudados, a ametista apresenta particularidades mineralógicas e geológicas, sumarizadas na Tabela 7.1.

Tabela 7.1: Resumo das principais características das mineralizações de ametista dos diferentes ambientes geológicos.

AMBIENTE GEOLÓGICO	VULCÂNICO	METAMÓRFICO-HIDROTHERMAL	PEGMATÍTICO
Tipo de mineralização	Geodos e cavidades	Veios de quartzo com ametista	Agregados de ametista sobre quartzo leitoso
Rocha encaixante	Basalto intemperizado	Mica-quartzo xisto intemperizado/ Quartzito	Pegmatito intemperizado
Tipos de inclusões fluidas	Monofásicas aquosas	Monofásicas, bifásicas e trifásicas aquosas, trifásicas aquocarbônicas	Bifásicas e trifásicas aquosas, trifásicas aquocarbônicas
Faixa de salinidade das inclusões fluidas	2-8% eq. NaCl	5-10% eq. NaCl	15-25% eq. NaCl
Tipos de inclusões sólidas	Goethita	Hematita	Hematita
Mudança de cor após aquecimento	Incolor/leitoso/ amarelado	Incolor/leitoso/ amarelado/esverdeado	Incolor/leitoso

Com relação às rochas encaixantes das mineralizações de ametista em cavidades na região do Triângulo Mineiro, em termos de composição química os basaltos estudados se assemelham àqueles hospedeiros das mineralizações de Ametista do Sul (RS), sendo também de alto Ti conforme as análises químicas realizadas. As ametistas que ocorrem neste ambiente, em Minas Gerais, apresentam cor mais fraca que nos outros ambientes de formação, e seus depósitos ou ocorrências mostram extensões bem mais limitadas e restritas do que nos renomados depósitos do sul do país. A menor expressão de tais depósitos nesse Estado poderia estar relacionada aos conteúdos mais baixos de elementos voláteis, indicando uma extensão limitada da percolação de fluidos e alterações nos basaltos por estes, ao menos nos níveis expostos da região estudada.

O ambiente hidrotermal se destaca como o mais importante para a produção de ametistas em Minas Gerais. Destacam-se nesse contexto os veios encaixados em quartzitos e xistos do Grupo Macaúbas (Neoproterozoico), que ocorrem em serranias mais baixas, a leste do grande espigão montanhoso do Espinhaço. Nestes veios a ametista é dominante, em comparação ao ambiente pegmatítico. As poucas amostras obtidas do ambiente pegmatítico (Pancas, ES) apresentaram cor mais intensa. Entretanto, tal variedade do quartzo parece ser bastante incomum na maior área de ocorrência de pegmatitos de Minas Gerais, a Província Pegmatítica Oriental do Brasil, e sua cor é provavelmente devida a centros relacionados ao Li, principalmente presentes no quartzo de ambiente pegmatítico. Tanto neste ambiente quanto no ambiente hidrotermal a ametista é frequentemente encontrada com numerosas inclusões sólidas de hematita, que podem afetar o aproveitamento do material como gema.

Quanto aos estudos de inclusões fluidas, as ametistas de cavidades de basaltos apresentaram apenas inclusões fluidas aquosas monofásicas, que sugerem um ambiente de formação de baixa temperatura. No caso das ametistas de veios hidrotermais, foram estudadas amostras de Felício dos Santos. Tanto nos cristais de veio hidrotermal (Felício dos Santos) quanto nos de pegmatito (Pancas), as inclusões fluidas podem ser aquosas monofásicas, aquosas bifásicas, aquocarbônicas trifásicas ou ainda aquosas trifásicas, com a presença de halita. A composição carbônica do sistema H_2O-CO_2-NaCl foi confirmada por análises de espectroscopia Raman, e sugere uma fonte metamórfica ou magmática para os fluidos. Amostras de veios hidrotermais mostram valores de salinidade variando entre 2,4 e 9,7% eq. NaCl, representando fluidos de salinidade baixa a moderada. Com base nas temperaturas de homogeneização obtidas pelos ensaios de aquecimento, foram consideradas no mínimo duas gerações de fluidos. A primeira apresentou temperaturas mínimas de aprisionamento variando entre 249°C e 391°C, enquanto a segunda registrou temperaturas entre 82°C e 203°C. Inclusões fluidas aprisionadas em ametista de pegmatito apresentam salinidades moderadas com a maior parte dos valores entre 15 e 25% eq. NaCl, refletindo elevados conteúdos de sais nos fluidos formadores de pegmatitos. Também foram interpretadas duas diferentes gerações de fluidos, em que a primeira apresentou temperaturas mínimas de aprisionamento entre 268°C e 375°C e a segunda entre 125°C e 247°C. Ametista dos ambientes hidrotermal e pegmatítico

possuem inclusões sólidas de hematita, indicando que o fluido mineralizante era rico em ferro e assim sugerindo uma possível origem magmática para o fluido. A goethita é a inclusão sólida mais comum nas ametistas de geodos do Rio Grande do Sul, também apontando, portanto, para um fluido rico em ferro, e confirmando sua menor temperatura comparado aos dois primeiros ambientes.

Por fim, estudos analíticos de amostras em estado natural, após irradiação por raios gama (400 kGy) e tratamentos térmicos (até 550 °C) foram realizados com as técnicas de absorção ótica e ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Dos ensaios de aquecimento observa-se que amostras de ambiente basáltico adquirem aspecto leitoso após ensaios de aquecimento, devido à decrepitação de inclusões fluidas no interior do mineral. Possivelmente as temperaturas de decrepitação para inclusões fluidas em amostras deste ambiente são mais baixas por apresentar menores temperaturas de formação em comparação aos demais ambientes genéticos.

Das medidas de absorção ótica, observa-se que o aquecimento elimina ou atenua as bandas inicialmente presentes próximas de 375 nm e 530 nm, e a irradiação promove o reaparecimento ou intensificação destas bandas, relacionadas aos centros de cor da ametista. As análises de EPR mostraram que a irradiação elimina vários sinais atribuídos a centros relacionados com impurezas de Fe^{3+} , e intensifica um sinal isotrópico próximo a 340 mT, principalmente nas amostras que adquiriram cor violeta mais intensa. Após aquecimento a 450° C, os sinais próximos de 340 mT desaparecem. As mudanças nas linhas após os tratamentos realizados podem estar relacionadas à conversão de íons Fe^{3+} em Fe^{4+} , resultando no aparecimento ou remoção da cor.

Em geral, conclui-se que a ametista pode ser formada em uma faixa bastante ampla de temperaturas e salinidades. O tipo de inclusões tanto fluidas como sólidas também pode variar. Apesar de serem ainda necessários estudos mais detalhados sobre os tipos de impurezas envolvidas nos centros de cor, que podem estar relacionados ao ambiente geológico, com base nos resultados obtidos os mecanismos de aquisição de cor na ametista parecem ser os mesmos, independentemente do ambiente geológico de formação. No entanto, até o momento a aquisição de cor verde após aquecimento foi reportado apenas em ametistas do ambiente hidrotermal, fato que merece ainda pesquisas mais aprofundadas.

REFERÊNCIAS

- Adekeye J.I.D., Cohen A.J. 1986. Correlation of Fe⁴⁺ optical anisotropy, Brazil twinning and channels in the basal plane of amethyst quartz. *Applied Geochemistry*, **1**:153-160.
- Almeida F.F.M. 1977. O cráton do São Francisco. *Revista Brasileira de Geociências*, **7**:349-364.
- Amorim V.A. 2007. *Modelagem geológica e controle dos depósitos em geodos no distrito mineiro de Ametista do Sul (RS, Brasil)*. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 161 p.
- Babinski M., Pedrosa-Soares A.C., Trindade R.I.F., Martins M., Noce C.M., Liu D. 2012. Neoproterozoic glacial deposits from the Araçuaí orogen, Brazil: age, provenance and correlations with the São Francisco craton and West Congo belt. *Gondwana Research*, **21**:451-465.
- Barbosa O., Braun O.P.G., Dyer R.C., Cunha C.A.B.R. 1970. *Geologia da região do Triângulo Mineiro*. Rio de Janeiro, DNPM/DFPM, **136**, 140 p.
- Barry T.I., Moore W.J. 1964. Amethyst: optical properties and paramagnetic resonance. *Science*, **144**:289-290.
- Barry T.I., McNamara P., Moore W.J. 1965. Paramagnetic resonance and optical properties of amethyst. *The Journal of Chemical Physics*, **42(7)**:2599-2606.
- Batezelli A., Saad A.R., Perinotto J.A.J., Fúlfaro V.J. 2006. Análise estratigráfica aplicada a porção Norte e Nordeste da Bacia Bauru (Cretáceo Superior). *Revista Brasileira de Geociências*, **36(2)**:253-268.
- Bodnar R.J. 2003. Introduction to fluid inclusions. In: Samson I., Anderson A.A., Marshall D. (eds.). *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation*. Quebec, Mineralogical Association of Canada, p. 1-8.
- Bodnar R.J., Vityk M.O. 1994. Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions. In: Vivo B. de, Frezzotti M.L. (eds.). *Fluid Inclusions in Minerals: Methods and Applications*. Blacksburg, Short Course IMA, p. 117-130.
- Bowers T.S., Helgeson H.C. 1983. Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H₂O-CO₂-NaCl on phase relations in geological systems: equation of state for H₂O-CO₂-NaCl fluids at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**:1247-1275.
- Brown P.E., Hagemann S.G. 1995. MacFlinCor and its application to fluids in Archean lode-gold deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**:3943-3952.
- Bruni M.A.L., Schobbenhaus Filho C. 1976. *Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, Folha Brasília*. Brasília, DNPM, Texto Explicativo, 162 p.

- Burns R.G. 1993. *Mineralogical applications of crystal field theory*. Cambridge, Cambridge University Press, 2nd ed., 551 p.
- Carvalho A.S. 1982. *Geologia e gênese das mineralizações de quartzo no Espinhaço Meridional, Minas Gerais – Brasil*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geociências, Universidade de Brasília, 94 p.
- Cassedanne J.P. 1969. Le quartz au Brésil, 1-Types de gisements. *Association Française de Gémmologie Bulletin*, **27**:8-11.
- Cassedanne J.P., Cassedanne, J.O. 1975. As jazidas brasileiras de ametista. In: 2° *Congreso Ibero-Americano de Geología Económica*. Buenos Aires, Tomo II-4, p.183-194.
- Cassedanne J.P., Cassedanne J.O. 1976. Quelques gîtes d'améthyste à l'ouest de Vitória da Conquista (Brésil). *Revue de Gemmologie*, **47**:6-9.
- Cassedanne J.P., Cassedanne J.O. 1977. Axinite, hydromagnesite, amethyst and other minerals from near Vitória da Conquista (Brazil). *Mineralogical Record*, **8**:382-387.
- Chaves M.L.S.C., Coutinho D.C. 1992. Nota sobre a jazida de ametista da Fazenda Sobrado (Felício dos Santos - MG). *REM: Revista Escola de Minas*, **45**:194-195.
- Chaves M.L.S.C., Dias C.H. 2017a. *Geologia da Folha Nova Ponte, escala 1:100.000*. Belo Horizonte, Convênio CODEMIG/CPMTC-IGC-UFMG.
- Chaves M.L.S.C., Dias C.H. 2017b. *Geologia da Folha Estrela do Sul, escala 1:100.000*. Belo Horizonte, Convênio CODEMIG/CPMTC-IGC-UFMG.
- Chaves M.L.S.C., Favacho-Silva M.D. 2000. Ocorrências singulares de quartzo gemológico (ametista, fumé e citrino) na Serra do Espinhaço, Minas Gerais. *REM: Revista Escola de Minas*, **53**:181-186.
- Chaves M.L.S.C., Karfunkel J., Quéméneur J., Addad J. 1997. Depósitos de quartzo da região de Batatal (Diamantina, Minas Gerais). In: 9° Simpósio de Geologia de Minas Gerais. Ouro Preto, *Anais*, p. 103-104.
- Chaves M.L.S.C., Karfunkel J., Addad J. 1999a. Geologia da região diamantífera de Grão Mogol (MG). *Geociências*, **18**:129-155.
- Chaves M.L.S.C., Favacho-Silva M.D., Brito W., Viana M.N. 1999b. Tipologia dos depósitos de quartzo de Minas Gerais. In: 10° Simpósio de Geologia de Minas Gerais. Brasília, *Anais*, p. 42.
- Chaves M.L.S.C., Brandão P.R.G., Buhn B. 2010. Monazita em veios de quartzo da Serra do Espinhaço Meridional (MG): mineralogia, geocronologia e implicações geológicas. *Revista Brasileira de Geociências*, **40**:506-515.

Chaves M.L.S.C., Dias C.H., Andrade K.W. 2017a. *Geologia da Folha Miraporanga, escala 1:100.000*. Belo Horizonte, Convênio CODEMIG/CPMTCIGC-UFMG.

Chaves M.L.S.C., Tolentino Jr. E.L., Dias C.H.D., Romano A.W. 2017b. Geologia, mineralogia, inclusões fluidas e gênese dos depósitos de titanita-epidoto de Capelinha, Minas Gerais. *Geologia USP Série Científica*, **17**:3-18.

Chaves M.L.S.C., Buhn B., Dias C.H., Menezes Filho L.A.D. 2018. Idades U-Pb em xenotímio-(Y) de um veio de quartzo com almeidaíta e parisita-(Ia), novos minerais encontrados na Serra do Espinhaço (Novo Horizonte, BA). *Geociências*, **37**:225-236.

Cohen A.J., Hassan F. 1974. Ferrous and ferric ions in synthetic alpha-quartz and natural amethyst. *American Mineralogist*, **59**:719-728.

Cohen A.J. 1985. Amethyst color in quartz, the result of radiation protection involving iron. *American Mineralogist*, **70**:1180-1185.

Cohen A.J. 1989. New data on the cause of smoky and amethystine color in quartz. *The Mineralogical Record*, **20**:365-367.

Commin-Fischer A., Berger G., Polvé M., Dubois M., Sardini P., Beaufort D., Formoso M. 2010. Petrography and chemistry of SiO₂ filling phases in the amethyst geodes from the Serra Geral Formation deposit, Rio Grande do Sul, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, **29**:751-760.

Correia Neves J.M. 1981. *Pegmatitos Graníticos: morfologia, mineralogia, geoquímica, gênese e metalogênese*. Tese de concurso para professor titular, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 500 p.

Cox R.T. 1976. ESR of an S=2 centre in amethyst quartz and its possible identification as the d4 ion Fe⁴⁺. *Journal of Physics, C: Solid State Physics*, **9**:3355-3361.

Cox R.T. 1977. Optical absorption of the d4 ion Fe⁴⁺ in pleochroic amethyst quartz. *Journal of Physics C Solid State Physics*, **10**:4631.

Dardenne M.A., Schobbenhaus C. 2003. Depósitos minerais no tempo geológico e épocas metalogenéticas. In: Bizzi L.A., Schobbenhaus C., Vidotti R.M., Gonçalves J.H. (eds.). *Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil: texto, mapas e SIG*. Brasília, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, p. 365-447.

Dedushenko S.K., Makhina I.B., Mar'in A.A., Mukhanov V.A., Perfiliev Y.U.D. 2004. What oxidation state of iron determines the amethyst colour? *Hyperfine Interactions*, **156**:417-422.

Delaney P.J.V. 1996. *Gemstones of Brazil: Geology and Occurrences*. Ouro Preto, Editora REM, 125 p.

Dennen W.H., Puckett A.M. 1972. On the chemistry and color of amethyst. *The Canadian Mineralogist*, **11**:448-456.

Dias C.H., Chaves M.L.S.C., Juchem P.L., Romano A.W. 2019a. Ocorrências de ametista em basaltos do Triângulo Mineiro (Minas Gerais): comparações com depósitos similares do Rio Grande do Sul. *Pesquisas em Geociências*, **46**:e0822.

Dias C.H.D., Chaves M.L.S.C., Silva R.C.F. 2019b. Depósitos de ametista de Minas Gerais e arredores. *Geonomos*, **27**:22-31.

Dodd S.C., Macniocail C., Muxworthy A.R. 2015. Long duration (>4Ma) and steady-state volcanic activity in the early Cretaceous Paraná-Etendeka Large Igneous Province: New paleomagnetic data from Namibia. *Earth and Planetary Science Letters*, **414**:16-29.

Drummond N.F., Mendes J.C., Lameiras F.S. 2010. Caracterização de quartzo para obtenção de suas variedades gemológicas por irradiação gama e/ou tratamento térmico. *REM: Revista Escola de Minas*, **63(3)**: 449-456.

Duarte L.C. 2008. *Evolução geológica, geoquímica e isotópica das mineralizações de geodos com ametista, Artigas, República Oriental do Uruguai*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 167 p.

Duarte L.C., Hartmann L.A., Vasconcellos M.A.Z., Medeiros J.T.N., Theye T. 2009. Epigenetic formation of amethyst-bearing geodes from Los Catalanes gemological district, Artigas, Uruguay, southern Paraná Magmatic Province. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **184(3-4)**:427-436.

Dumanska-Slowik M, Tobola T., Jarmolowicz-Szulc K., Naglik B., Dylag J., Szczerba J. 2017. Inclusion study of hourglass amethyst from Boudi (Morocco) by Raman microspectroscopy and microthermometric measurements. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **187**:156-162.

Erlank A.J., Marsh J.S., Duncan A.R., Miller R.M., Hawkesworth C.J., Betton P.J., Rex D.C. 1984. Geochemistry and petrogenesis of the Etendeka volcanic rocks from South West Africa/Namibia. *Geological Society of South Africa, Special Publication*, **13**:195-246.

Favacho-Silva M.D. 2000. *Varietades gemológicas de quartzo em Minas Gerais: geologia, gemologia, mineralogia, causas de cor, técnicas de tratamento e aspectos mercadológicos*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 132 f.

Felmer M., Ferreira V.G., Quintão D.A. 2017. *Geologia das Folhas Ituiutaba e Itumbiara, escala 1:100.000*. Belo Horizonte: Convênio CODEMIG/CPMTCIGC-UFMG.

Fernandes P.C.E.A., Montes M.L., Braz E.R., Montes A.S.L., Silva L.L., Oliveira F.L.L., Ghignone J.I., Siga Jr., Castro H.E.F. 1982. *Folha SD.23 Brasília, 1-Geologia*. Rio de Janeiro: Projeto Radambrasil, Levantamentos de Recursos Naturais, **29**:25-204.

Fernandes A.J., Maldaner C.H., Sobrinho J.M.A., Pressinotti M.M.N., Wahnfried I. 2010. Est[ratigrafia dos derrames de basaltos da Formação Serra Geral (Ribeirão Preto – SP) baseada na geologia física, petrografia e geoquímica. *Geologia USP, Série Científica*, **10(2)**:73-99.

Fischer A.C., Krambrock K., Pinheiro M.V.B., Juchem P.L. 1999. Natural and irradiated amethyst from Rio Grande do Sul studied by optical absorption and electron paramagnetic resonance. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **71**:823-824.

Fogaça A.C.C. 2012. *Folha Diamantina, SE.23-Z-A-III, escala 1:100.000*. Belo Horizonte, convênio CODEMIG/UFMG.

Frank H.T., Gomes M.E.B., Formoso M.L.L. 2009. Revisão da extensão areal e do volume da formação Serra Geral, Bacia do Paraná, América do Sul. *Pesquisas em Geociências*, **36**:49-57.

Frezzotti M.L., Tecce F., Casagli A. 2012. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, **112**:1-20.

Fuzikawa K. 1985. Inclusões fluidas: métodos usuais de estudo e aplicações. In: *Contribuições à Geologia e à Petrologia*. Belo Horizonte, SBG/NMG, Boletim Especial, p. 29-44.

Gilg H.A. 2012. In the beginning: The origins of amethyst. In: Balzer R., Gilg H.A. (eds.). *Amethyst - Uncommon Vintage*. Denver, Lithographie, p. 10-13.

Gilg H.A., Morteani G., Kostitsyn Y., Preinfalk C., Gatter I., Strieder A.J. 2003. Genesis of amethyst geodes in basaltic rocks of the Serra Geral Formation (Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil): a fluid inclusion, REE, oxygen, carbon, and Sr isotope study of basalt, quartz and calcite. *Mineralium Deposita*, **38**:1009-1025.

Goldstein R.H., Reynolds T.J. 1994. *Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals*. Tulsa, Society for Sedimentary Geology Short Course 31, 199 p.

Gomes M.E.B. 1996. *Mecanismos de resfriamento, estruturação e processos pós-magmáticos em basaltos da Bacia do Paraná – região de Frederico Westphalen (RS) – Brasil*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 271 p.

Gordon Jr. M. 1947. Classificação das formações gondwânicas do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. *Notas Preliminares e Estudos, DNPM/DGM*, **38**:1-20.

Guzzo P.L., Iwasaki F., Iwasaki H. 1997. Al-related centers in relation to γ -irradiation response in natural quartz. *Physics and Chemistry of Minerals*, **24**:254-263.

Guzzo P.L., Miranda M.R., Luz A.B. 2009. Espectroscopia infravermelha à baixa temperatura em quartzos e ametistas com altas concentrações de OH e H₂O. *Revista da Escola de Minas*, **62(3)**:349-356.

Hartmann L.A. 2014. A história natural do Grupo Serra Geral desde o Cretáceo até o Recente. *Ciência e Natura*, **36(ed. especial)**:173-182.

Hassan F. 1972. Amethyst. *Mineralogical Record*, **3**:221-225.

Hassan F., Cohen A.J. 1974. Biaxial color centers in amethyst quartz. *American Mineralogist*, **59**:709-718.

Hatipoglu M., Kibar R., Çetin A., Can N., Helvacı C., Derin H. 2011. Spectral, electron microscopic and chemical investigations of gamma-induced purple color zonings in amethyst crystals from the Dursunbey-Balıkesir region of Turkey. *Radiation Effects & Defects in Solids*, **166(7)**:537-548.

Hebert L.B., Rossman G.R. 2008. Greenish quartz from the Thunder Bay amethyst mine Panorama, Thunder Bay, Ontario, Canada. *Canadian Mineralogist*, **46**:111-124.

Heineck C.A., Leite C.A.S., Silva M.A., Vieira V.S. 2003. *Mapa Geológico de Minas Gerais, escala 1:1.000.000*. Belo Horizonte, Convênio CPRM/COMIG.

Henn U., Schultz-Güttler R. 2009. Colour-enhanced quartz and its identification: green, violet-blue and yellow-green quartz from Brazil. *Canadian Gemmologist*, **30**:46-54.

Holden E.F. 1925. The cause of color in smoky quartz and amethyst. *American Mineralogist*, **10(9)**:203-252.

Hutton D.R. 1964. Paramagnetic resonance of Fe³⁺ in amethyst and citrine quartz. *Physics Letters*, **12**:310.

Inda H.A.V., Barbosa J.F. 1978. *Mapa geológico do Estado da Bahia, Texto Explicativo*. Salvador: Secretaria das Minas e Energia, Coordenação da Produção Mineral, 265 p.

Juchem P.L., Hofmeister T., Brum T.M.M. 1990. Substâncias gemológicas no Rio Grande do Sul – modos de ocorrência e caracterização gemológica. In: 36° Congresso Brasileiro de Geologia. Natal, *Anais*, p. 1436-1449.

Juchem P.L. 1999. *Mineralogia, geologia e gênese dos depósitos de ametista da região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 224 p.

Juchem P.L. 2013. O Distrito Mineiro de Ametista do Sul – roteiro de excursão. In: 3° *Seminário Brasileiro de Gemologia e Design de Joias*. Santa Maria, p. 7-15.

Juchem P.L. 2014. Mineralizações de ametista em riodacitos do Grupo Serra Geral, Província Vulcânica Paraná. In: Hartmann L., Baggio S.B. (eds.). *Metalogenia e exploração mineral no Grupo Serra Geral*. Porto Alegre, Editora da UFRGS, p. 41-54.

Karfunkel J., Quéménéur J., Chaves M.L.S.C., Banko A.G., Lameiras F.S., Pinheiro M.V.B., Pfannes H.D., Krambrock K., Dantas M.S.S. 1998. A ametista de Grão Mogol

(MG): ocorrência, descrição e métodos de tratamento. In: 40° Congresso Brasileiro de Geologia. Belo Horizonte, *Anais*, p. 263.

Knauer L.G., Pereira D.C., Guimaraes, F., Fantinel L.M., Costa, R.D. 2015. *Geologia da Folha Mortugaba SD.23-Z-D-III*. Belo Horizonte, CODEMIG, escala 1:100.000.

Lameiras F.S., Nunes E.H.M., Vasconcelos W.L. 2009. Infrared and chemical characterization of natural amethysts and prasiolites colored by irradiation. *Materials Research*, **12**:315-320.

Le Bas M.J., Le Maitre R.W., Streckeisen A., Zanettin B. 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology*, **27(3)**:745-750.

Lehmann G., Moore W.J. 1966. Color center in amethyst quartz. *Science*, **152**:1061-1062.

Leite C.A.S., Souza J.D., Silva S.L. Kosin M., Silva L.C., Bento R.V., Santos V.V.S., Camozzato E., Paes V.J.C., Netto C., Junqueira P.A. 2004. Folha SE.24-Rio Doce. In: Schobbenhaus C., Gonçalves J.H., Santos J.O.S., Abram M.B., Leão Neto R., Matos G.M.M., Vidotti R.M., Ramos M.A.B., Jesus, J.D.A. de (eds). *Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo*. Brasília, CPRM.

Leonardos O.H. 1956. Recursos minerais do Triângulo Mineiro. *Engenharia, Mineração e Metalurgia*, **24**:133-142.

London D. 2008. *Pegmatites*. Québec, Mineralogical Association of Canada, 347 p.

London D., Kontak D.J. 2012. Granitic pegmatites: scientific wonders and economic bonanzas. *Elements*, **8**:257–261.

Mattos L.E. 1974. Ágata no Brasil. In: 28° Congresso Brasileiro de Geologia. Porto Alegre, *Anais*, p. 249-259.

Moraes L.J. 1936. Quartzo no norte do Estado de Minas Gerais. *Mineração e Metalurgia*, **1(4)**:152-154.

Morteani G., Kostitsyn Y., Preinfalk C., Gilg H.A. 2010. The genesis of the amethyst geodes at Artigas (Uruguay) and the paleohydrology of the Guaraní aquifer: structural, geochemical, oxygen, carbon, strontium isotope and fluid inclusion study. *International Journal of Earth Sciences*, **99(4)**:927-947.

Nassau K. 1978. The origins of color in minerals. *American Mineralogist*, **63**:219-229.

Noce C.M., Fogaça A.C.C. 1997. *Mapa geológico da Folha Curimataí SE.23-X-C-VI, escala 1:100.000*. Belo Horizonte, Projeto Espinhaço, COMIG/UFMG.

Noce C.M., Pedrosa-Soares A.C., Grossi-Sad J.H., Baars F.J., Guimarães M.L.V., Mourão M.A.A., Oliveira M.J.R., Roque N.C. 1997. Nova divisão estratigráfica regional

do Grupo Macaúbas da Faixa Araçuaí: o registro de uma bacia neoproterozóica. In: 9º Simpósio de Geologia de Minas Gerais. Belo Horizonte, SBG, *Anais*, 14:29-31.

Nunes E.H.M. 2008. *Caracterização de ametistas naturais*. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 208 p.

Pacheco F.E.R.C., Serrano P.M., Caxito F.A., Moura C.D., Quintão D.A. 2017. *Geologia da Folha Uberlândia, escala 1:100.000*. Belo Horizonte: Convênio CODEMIG/CPMTC-IGC-UFMG.

Pasquali M.A. 1992. *Separação e caracterização de impurezas no quartzo natural – aplicação de métodos de lixiviação aquosa para extração de inclusões fluidas*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 203 p.

Peate D.W., Hawkesworth C.J., Mantovani S.M. 1992. Chemical stratigraphy of the Parana lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin of Volcanology*, **55(1-2)**:119-139.

Peate D.W. 1997. The Paraná-Etendeka Province. In: Mahoney J.J., Coffin M.F. (eds.). Large igneous provinces: Continental, oceanic, and planetary flood volcanism. *American Geophysical Union*, Geophysical Monograph 100, p. 217-245.

Pedrosa-Soares A.C., Campos C.P. de, Noce C., Silva L.C., Novo T., Roncato J., Medeiros S., Castañeda C., Queiroga G., Dantas E., Dussin I., Alkmim F. 2011. Late Neoproterozoic-Cambrian granitic magmatism in the Araçuaí orogen (Brazil), the Eastern Brazilian Pegmatite Province and related deposits. *Geological Society Special Publication*, **350**:25-51.

Pedrosa-Soares A.C., Chaves M.L.S.C., Scholz R. 2009. Field Trip Guide. In: International Symposium on Granitic Pegmatites. [Belo Horizonte], *Contributions*, p. 1-28.

Piccirillo E.M., Melfi A.J. 1988. *Mesozoic flood volcanism of the Paraná Basin: petrogenetic and geophysical aspects*. São Paulo, IAG-USP, 600 p.

Pinheiro M.V.B. 1999. *Investigação das alterações de cor em gemas do grupo do quartzo e sua correlação com as mudanças nos centros de cor induzidas por irradiação (X ou gama) e tratamentos térmicos*. Relatório de Projeto de Recém-Doutorado, CDTN, Belo Horizonte, 43 p.

Pinto C.P., Silva M.A. 2014. *Mapa Geológico do Estado de Minas Gerais, escala 1:1.000.000*. Belo Horizonte, Convênio CODEMIG/CPRM-SGB.

Pough F.H. 1957. Greened amethyst. *Gemmologist*, **26**:111-112.

Proust D., Fontaine C. 2007. Amethyst-bearing lava flows in the Paraná Basin (Rio Grande do Sul): cooling, vesiculation and formation of the geodic cavities. *Geological Magazine*, **144(1)**:53-65.

Quintão D.A., Ferreira V.G., Caxito F.A. 2017. *Geologia da Folha Tupaciguara, escala 1:100.000*. Belo Horizonte, Convênio CODEMIG/CPMTC-IGCUFGM.

Ramboz C., Pichavant M., Weisbrod A. 1982. Fluid immiscibility in natural processes: Use and misuse of fluid inclusion data II. Interpretation of fluid inclusion data in terms of immiscibility. *Chemical Geology*, **37**:29–48.

Roedder E., Bodnar R.J. 1980. Geologic Pressure Determinations from Fluid Inclusion Studies. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **8**:263-301.

Rosenstengel L.M. 2011. *Estratigrafia dos basaltos do distrito mineiro de Ametista do Sul, Brasil*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 102 p.

Scholz R., Chaves M.L.S.C., Krambrock K., Pinheiro M.V.B., Barreto S.B., Menezes M.G. 2012. Brazilian Quartz Deposits with Special Emphasis on Gemstone Quartz and its Color Treatment. In: Götze J., Möckel R. (orgs.). *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics*. New York, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p 139-159.

Schultz-Güttler R.A. 2007. Quartzo verde ou prasiolita? *Diamond News*, **12**:19-20.

Schumann W. 1995. *Gemas do Mundo*. Rio de Janeiro, Editora ao Livro Técnico, 8ª ed., Traduzido por R.R. Franco, 254 p.

Seer H.J., Moraes L.C. 2017. *Geologia da Folha Uberaba, escala 1:100.000*. Belo Horizonte, Convênio CODEMIG/CPMTC-IGC-UFMG.

Sgarbi G.N.C. 1997. Aspectos paleogeográficos e sedimentológicos do Mesozóico no Oeste do estado de Minas Gerais. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, 223 p.

Shepherd T.J., Rankin A.H., Alderton D.M. 1985. *A practical guide to fluid inclusion studies*. Glasgow, Blackie, 239 p.

SivaRamaiah G., Lin J., Pan Y. 2011. Electron paramagnetic resonance spectroscopy of Fe³⁺ ions in amethyst: Thermodynamic potentials and magnetic susceptibility. *Physics and Chemistry of Minerals*, **38**(2):159-167.

Souza J.D., Kosin M., Heineck C.A., Lacerda Filho J.V., Teixeira L.R., Valente C.R., Guimarães J.T., Bento R.V., Borges V.P., Santos R.A., Leite C.A., Neves J.P., Oliveira I.W.B., Carvalho L.M., Pereira L.H.M., Paes V.J.C. 2004a. Folha SD.23-Brasília. In: Schobbenhaus C., Gonçalves J.H., Santos J.O.S., Abram M.B., Leão Neto R., Matos G.M.M., Vidotti R.M., Ramos M.A.B., Jesus J.D.A. de (eds.). *Carta geológica do Brasil ao Milionésimo*, Sistema de Informações Geográficas - SIG, Programa Geologia do Brasil. Brasília, CPRM, CD-ROM.

Souza J.D., Kosin M., Teixeira L.R., Martins A.A.M., Bento R.V., Borges V.P., Leite C.A., Arcanjo J.B., Loureiro H.S.C., Santos R.A., Neves J.P., Carvalho L.M., Pereira L.H.M., Netto C., Paes V.J.C. 2004b. Folha Salvador SD-24. In: Schobbenhaus C.,

Gonçalves J.H., Santos J.O.S., Abram M.B., Leão Neto R., Matos G.M.M., Vidotti R.M., Ramos M.A.B., Jesus J.D.A. de (eds.). *Carta geológica do Brasil ao Milionésimo*, Sistema de Informações Geográficas - SIG, Programa Geologia do Brasil. Brasília, CPRM, CD-ROM.

Spaeth J.-M., Niklas J.R., Bartram R.H. 1992. *Structural analysis of point defect in solids*. Heidelberg, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Springer Series of Solid State Sciences, **43**, 367 p.

Thiede D.S., Vasconcelos P.M. 2010. Paraná flood basalts: Rapid extrusion hypothesis confirmed by new ⁴⁰Ar/³⁹Ar results. *Geology*, **38**:747-750.

Tomi G., Seccatore J., Pinto Chaves A., Elis V. 2018. Relatório 5: Relatório do Inventário da Mineração em Pequena Escala das Gemas. In: *Diagnóstico Socioeconômico e Ambiental da Mineração em Pequena Escala (MPE) no Brasil*. Brasília, MME, 186 p.

Tupinambá M., Baars F.J., Uhlein A., Grossi-Sad J.H., Knauer L.G. 1996. *Folha Rio Vermelho, Mapa e Nota Explicativa*. Belo Horizonte, Comig-UFMG.

Tupinambá M., Baars F.J., Uhlein A., Grossi-Sad J.H., Knauer L.G. 2012. *Folha Rio Vermelho, SE.23-Z-B-I, escala 1:100.000*. Belo Horizonte, convênio CODEMIG/UFMG.

Uhlein A., Chaves M.L.S.C., Dossin I.A. 1986. Recursos Minerais da Serra do Espinhaço Meridional (MG): uma síntese baseada no contexto litoestratigráfico regional. In: 34º Congresso Brasileiro de Geologia. Goiânia, *Anais*, v. 5, p. 2453-2464.

Uhlein A. 1987. *Geologia da Serra Negra*, MG. Relatório de Auxílio à Pesquisa apresentado ao CNPq. Centro de Geologia Eschwege, Diamantina, 22 p.

Uhlein A., Trompette R.R., Egydio-Silva M., Vauchez A. 2007. A Glaciação Sturtiana (~750 Ma), a estrutura do Rife Macaúbas-Santo Onofre e a estratigrafia do Grupo Macaúbas, Faixa Araçuaí. *Geonomos*, **15**:45-60.

Valente C.R., Lacerda Filho J.F., Rizzotto G.J., Lopes R.C., Romanini S.J., Oliveira I.W.B., Sachs L.L.B., Silva V.A., Batista I.H. 2004. Folha SE.22-Goiânia. In: Schobbenhaus C., Gonçalves J.H., Santos J.O.S., Abram M.B., Leão Neto R., Matos G.M.M., Vidotti R.M., Ramos M.A.B., Jesus J.D.A. de (eds.). *Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo*. Brasília, CPRM.

Van den Kerkhof A.M., Hein U.F. 2001. Fluid inclusion petrography. In: Andersen T., Frezzotti M.-L., Burke E.A.J. (eds.). Special volume in honour of Jacques Touret. Fluid inclusions: Phase relationships- methods- applications. *Lithos*, **55**:27-47.

Vieira V.S., Silva M.A., Corrêa T.R., Lopes N.H.B. 2013. *Mapa geológico do Estado do Espírito Santo, escala 1:400.000*. Belo Horizonte, CPRM.

Viveiros J.F.M., Sá E.L., Vilela O.V., Santos O.M., Moreira S.M.P., Neto F.M., Vieira W.S. 1979. Geologia dos vales dos rios Peixe Bravo e Alto Vacaria, Minas Gerais. In: 1º Simpósio de Geologia de Minas Gerais. Diamantina, SBG, *Atas*, p. 75-88.

Webster R. 1970. *Gems: their sources, descriptions and identification*. London, Newnes-Butterworths, 2nd ed., 938 p.

Weil J.A. 1994. EPR of iron centres in silicon dioxide. *Applied Magnetic Resonance*, **6(1-2)**:1-16.

Wildner W., Hartmann L.A., Lopes R.C. 2007. Serra Geral magmatism in the Paraná Basin – a new stratigraphic proposal, chemical stratigraphy and geological structures. In: 1st Workshop Problems In Western Gondwana Geology. Gramado, CIGO-UFRGS/RGEOTEC, *Extended Abstracts*, p. 189-197.

Yang K.H., Yun S.H., Lee J.D. 2001. A fluid inclusion study of an amethyst deposit in the Cretaceous Kyongsang Basin, South Korea. *Mineralogical Magazine*, **65**:477-487.

Yardley B.W.D. 1983. Quartz veins and devolatilization during metamorphism. *Journal of the Geological Society of London*, **140**:657-663.