Maria Alexandra de Mascarenhas Guedes

# Evolução das condições PVTX dos paleofluidos em contextos metamórficos do soco Hercínico

**Departamento de Geologia**
**Faculdade de Ciências da Universidade do Porto**
**2001**

Maria Alexandra de Mascarenhas Guedes

# Evolução das condições PVTX dos paleofluidos em contextos metamórficos do soco Hercínico

*Tese submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto*
*para obtenção do grau de Doutor em Geologia*

**Departamento de Geologia**
**Faculdade de Ciências da Universidade do Porto**
**2001**

Este trabalho constitui um dos projectos que integra o Plano de Actividades do Centro de Geologia da Universidade do Porto, subsidiado pelo Programa de Financiamento Plurianual de I & D (FCT).

Este trabalho beneficiou de uma bolsa (BD/2765) atribuída pela FCT no âmbito do projecto do PRAXIS XXI: "Abordagem multidisciplinar de processos crustais geradores de recursos minerais" e ainda do convénio CRUP/British Council do projecto "Reconstituição da paleocirculação de fluidos no Soco Hercínico do Norte de Portugal".

**Agradecimentos**

Gostaria de exprimir os meus agradecimentos a todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho:

Ao Professor Doutor Fernando Noronha, pela confiança que em mim depositou para levar a cabo esta dissertação e pela revisão da mesma. Agradeço-lhe também o seu incentivo à minha internacionalização, que muito contribuiu para alargar os meus horizontes e estabelecer relações científicas com outras pessoas e instituições. Finalmente, agradeço-lhe todos os ensinamentos, orientação científica, apoio e amizade.

À Doutora M.C. Boiron e ao Doutor David Banks, pelas horas que comigo passaram no laboratório, pelos seus ensinamentos e orientação científica.

Às Doutoras Armanda Dória, Mª Anjos Ribeiro e Ângela Almeida, pela sua ajuda sempre que as dúvidas surgiam.

Ao Professor Doutor Lemos de Sousa, pelos seus ensinamentos na área da Petrologia Orgânica.

À Marie-Christine, ao Michel e ao Maxime, pelo seu acolhimento e amizade aquando das minhas deslocações a Nancy.

Ao David, à Rose, à Muriel e ao Thomas, sem esquecer o Sam, pelo carinho com que me receberam em York.

Ao Bruno e ao Alexandre, que comigo compartilharam o gabinete, por tornarem estes quatro anos em *dias melhores*.

A todos os colegas, amigos e funcionários do Departamento de Geologia, pelo seu apoio na realização do presente trabalho.

À D. Manuela Valongueiro e à D. Manuela Tavares, por toda a colaboração prestada.

Ao Dr. Francisco Montenegro, pelos ensinamentos na preparação das amostras de MOD.

Ao Sr. Pinto, pela preparação cuidada das lâminas delgadas e espessas.

Ao Sr. Lima, pela sua colaboração e companhia nos trabalhos de campo.

A todas as pessoas que conheci no mundo das inclusões fluidas e que contribuíram para o desenvolvimento da minha carreira científica e ainda a todos aqueles que trabalham neste campo e que venham a perder algum tempo a ler esta dissertação.

À Lena e ao Bruno pela revisão deste texto.

Ao Bruno que, com a sua presença, se esforça para que me torne mais doce e amena.

Agradeço ainda às seguintes instituições:

Ao Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências do Porto, na pessoa dos seus Presidentes: Professor Doutor Frederico Sodré Borges e Professor Doutor Fernando Noronha, pelo apoio institucional fornecido.

Ao Centro de Geologia da Universidade do Porto, na pessoa do seu Coordenador Científico, o Professor Doutor Lemos de Sousa, pelas facilidades concedidas para a realização do presente trabalho.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) que, através da bolsa BD/2765/96 - programa PRAXIS XXI, financiou este trabalho.

**Resumo**

Foram estudados quartzos em rochas metamórficas de quatro áreas do Norte de Portugal, Vila Pouca de Aguiar Oeste (VPAO), Vila Pouca de Aguiar Este (VPAE), Chaves e Valongo. As rochas metamórficas estão enquadradas em sequências litológicas idênticas com idades que vão do Ordovícico superior ao Devónico inferior, e que se caracterizam pela presença de unidades ricas em matéria orgânica, compreendendo liditos e xistos negros. As áreas consideradas foram afectadas por diferentes fases de deformação dúctil, metamorfismo regional, intrusão de granitoides sinorogénicos e ainda por fases dúctil-frágeis e frágeis tardi hercínicas.

Por forma a identificar e a caracterizar os fluidos associados ao metamorfismo dessas sequências, foram estudadas inclusões fluidas de veios de quartzo concordantes com a foliação metamórfica de litologias grafitosas e não-grafitosas. Nessas estruturas, foram identificados vários tipos de quartzo: cristais com uma forte extinção ondulante e de aspecto leitoso; cristais resultantes de recristalização; e cristais hialinos com uma ligeira extinção ondulante. Os estudos petrográficos, microtermométricos e de espectroscopia Raman efectuados nas inclusões fluidas desses quartzos e ainda análises de lixiviados revelaram a ocorrência de várias incursões de fluidos com diferentes composições que terão evoluído no sistema C-H-O-N-sais, uma vez que se observaram:

- inclusões primárias, contendo fluidos aquo-carbónicos $H_2O$-($CH_4$-$CO_2$-$N_2$-NaCl) de baixa salinidade;

- inclusões secundárias, preenchendo fracturas discretas nos grãos de quartzo e contendo fluidos aquo-carbónicos $H_2O$-$CO_2$-$CH_4$-$N_2$-NaCl de baixa salinidade; e, ainda,

- inclusões secundárias, contendo fluidos aquosos de $H_2O$-NaCl pouco salinos e de $H_2O$-$CaCl_2$ com salinidade elevada, a preencher fracturas intergranulares.

A determinação das isócoras para as inclusões fluidas primárias das diferentes áreas sugere o aprisionamento destas próximo das condições do pico metamórfico, uma vez que as condições P-T determinadas são semelhantes às definidas para o metamorfismo regional das diferentes áreas (VPAO: T de 500 °C e P entre 350 e 400 MPa; Chaves: T de 305 °C e P superiores a 100 MPa; VPAE: T entre 500 e 550 °C

e P entre 300 e 350 MPa; Valongo: T de 350 ºC e P superiores a 100 MPa), que terão ocorrido essencialmente durante ou ligeiramente após a actuação de D2, há aproximadamente 340 Ma. Os fluidos aprisionados parecem ter resultado da desidratação dos minerais das rochas envolventes, uma vez que têm como principal componente a água. Todavia, e possivelmente em resultado da interacção com as rochas envolventes (litologias grafitosas), contêm uma fase volátil enriquecida em $CH_4$ e $CO_2$.

Relativamente às inclusões secundárias que contêm fluidos aquo-carbónicos, de VPAO e de VPAE, a determinação das isócoras indica para eles um aprisionamento entre pressões litostáticas e hidrostáticas e temperaturas semelhantes às induzidas pela instalação dos granitos peraluminosos de duas micas durante D3 (315 a 310 Ma). Já a sua composição, varia com a litologia do encaixante, nomeadamente com $CH_4$ dominante nos quartzos das litologias grafitosas e $CO_2$ dominante nas litologias não grafitosas, o que sugere que estes fluidos atingiram o equilíbrio com a rocha encaixante. Em algumas das amostras estudadas, eles parecem ter resultado de um processo de imiscibilidade. Ambos os fluidos aquo-carbónicos identificados apresentam baixas concentrações iónicas, em resultado da sua fraca salinidade (geralmente inferior a 2 % equivalente em peso de NaCl), podendo esta ter origem em "connate waters", ou seja, em fluidos contemporâneos da sedimentação que posteriormente foram diluídos pela água resultante da desidratação mineral ocorrida durante o metamorfismo progressivo. A composição destes fluidos é muito idêntica à de fluidos que têm sido identificados nos processos metalogénicos associados a mineralizações auríferas e que têm sido assumidos como "metamórficos". A importância destes resulta do seu papel na mobilização e transporte dos metais.

Os fluidos mais recentes, identificados, são compostos por $H_2O$-NaCl e $H_2O$-$CaCl_2$, não estão relacionados com o processo metamórfico e parecem ter sido aprisionados a pressões (hidrostáticas) e a temperaturas relativamente baixas numa fase posterior a D3.

Na área de VPAE estudaram-se, ainda, amostras provenientes de filões de quartzo que cortam diferentes tipos de litologias das formações metassedimentares paleozóicas. Estes filões encontram-se localizados num sistema de falhas tardi-hercínicas de direcção NNE-SSO, são sub-verticais, têm uma atitude que varia entre N15ºE a N30ºE, uma extensão quilométrica e uma possança que pode atingir vários metros. São constituídos por quartzo maciço e exibem frequentemente uma estrutura em pente. Na zona de encosto apresentam frequentemente uma brecha.

Os estudos petrográficos e microtermométricos de inclusões fluidas e de lixiviados levados a cabo no quartzo do principal conjunto de filões, revelaram que estes se formaram a partir de fluidos hipersalinos $H_2O$-NaCl em condições P-T inferiores a 35 MPa e a 250 ºC. As razões Br/Cl e a elevada salinidade indicam que estes fluidos terão remanescido após a precipitação da halite subsequentemente à evaporação da água do mar. A semelhança entre os fluidos que constituem estes filões e os fluidos hidrotermais documentados no Hercínico europeu leva-nos a propor que pelo menos parte da história destes filões seja tardi hercínica ou relacionada já com eventos Alpinos.

**Abstract**

Metamorphic rocks from four different areas in Northern Portugal; Vila Pouca de Aguiar West (VPAO) and East (VPAE), Chaves, and Valongo have similar Upper Ordovician to Lower Devonian lithologies characterised by the presence of C-rich units, lydites and black schists. These areas were intruded by Hercinian granitoids and were affected by different deformation ductile phases, by late ductile-brittle and brittle phases and also by regional metamorphism.

In order to identify and characterise the fluids associated with the metamorphism of these sequences, fluid inclusions were studied in structures, filled by quartz, concordant with the metamorphic foliation in graphitic and non-graphitic lithologies. Several types of quartz were recognised in these structures: a major filling of deformed milky quartz; a recrystallized quartz, resulting from the deformation of the former milky quartz; and a clear quartz with a slight undulose extinction. Petrography, microthermometry and Raman spectroscopy carried out the quartz fluid inclusions, and also crush-leach analyses indicate multiple fluid incursions have occurred with varied compositions, broadly within the C-H-O-N-salt system. There are:

- primary fluid inclusions containing low salinity aqueous-carbonic, $H_2O$-($CH_4$-$CO_2$-$N_2$-NaCl) fluids,

- secondary inclusions in discrete cracks, at the grain boundaries of the quartz, containing low salinity aqueous-carbonic, $H_2O$-$CO_2$-$CH_4$-$N_2$-NaCl, fluids,

- secondary inclusions containing aqueous, low salinity, $H_2O$-NaCl and high salinity, $H_2O$-$CaCl_2$, fluids in intergranular fractures.

The isochores calculated for the primary inclusions, in the different areas, suggest that they were trapped near the peak metamorphic conditions. The calculated P-T conditions are similar to those recorded for regional metamorphism in each of the areas (VPAO: T 500 °C and P 350-400 MPa, Chaves: T 305 °C and P >100 MPa, VPAE: T between 500 and 550 °C and P between 300 and 350 MPa, Valongo T 350 °C and P >100 MPa) which essentially occurred during or immediately after D2 at

approximately 340 Ma. These fluids are probably the products of mineral dehydration, as their principal component is water. However, due to the interaction with the C-rich host rocks, their volatile phase is enriched in $CH_4$ and $CO_2$.

The secondary inclusions, with aqueous-carbonic fluids, from VPAO and VPAE record P-T conditions that indicate they were trapped between lithostatic and hydrostatic pressures. These fluids record temperatures similar to those induced by the emplacement of the peraluminous two-mica granites during D3 (315 to 310 Ma). Interestingly, their composition varies with the host rock, i.e. they are $CH_4$ dominant in graphitic lithologies and $CO_2$ dominant in non-graphitic lithologies, which suggest they were in equilibrium with the host rocks. In some of the samples studied, the fluids seem to have resulted from an immiscibility process. Aqueous-carbonic fluids have a low salinity (generally lower than 2 equivalent wt% NaCl), probably resulting from connate waters that were diluted by the water released by mineral dehydration during prograde metamorphism. The composition of the fluids, in these barren veins, is very similar to the one of fluids identified as being associated to gold mineralization in Iberia, which was considered as "metamorphic". These fluids are important as they are implicated in the mobilisation and transport of metals.

The youngest $H_2O$-NaCl and $H_2O$-$CaCl_2$ fluids are not related with the metamorphic process and appear to have been trapped after D3 at relatively low P (hydrostatic) -T conditions.

In the VPAE area, quartz veins that crosscut Paleozoic metasedimentary rocks were also studied. These veins are located in an important NNE-SSW Hercynian fault system, they are sub-vertical, generally strike from N15° to N30°, are several metres thick and may extend for several kilometres. They are filled by massive quartz with a comb structure and a brecciated zone near the contact with the enclosing lithologies. Petrography, microthermometry and crush-leach analyses of the inclusions from the main set of quartz veins reveal they contain hypersaline aqueous $H_2O$-NaCl fluids at P-T conditions lower than 35 MPa and 250 °C. The Br/Cl ratios and high salinities indicate

the brines are likely to be the fluid remaining after halite precipitation from evaporating seawater. The resemblance between these fluids and other hydrothermal fluids, on a European scale, indicates that at least part of the fluid history of the veins is tardi Hercinyan or related with Alpine events.

**Résumé**

Des quartz des roches métamorphiques de quatre zones du Nord du Portugal, Vila Pouca de Aguiar Ouest (VPAO), Vila Pouca de Aguiar Est (VPAE), Chaves et Valongo, ont été étudiés. Les roches métamorphiques appartiennent à des séquences lithologiques semblables d'âge du Ordovicien supérieur au Dévonien inférieur. Ces séquences sont caractérisées par la présence d'unités riches en matière organique comprenant des lidites et des schistes noirs. Les zones considérées ont été affectées par trois phases de déformation ductile, par metamorphisme régional, par l'intrusion de magmatisme granitique synorogènique et encore par des phases tardives, ductile-fragiles et fragiles, tardi-hercyniennes.

De façon à identifier et caractériser les fluides associés au métamorphisme de ces séquences, nous avons étudié des inclusions fluides en filons de quartz concordants avec la foliation métamorphique des lithologies graphiteuses et non-graphiteuses. Dans ces structures des différents types de quartz ont été identifiés: quartz en cristaux avec une fort extinction roulante et d'aspect blanc laiteux; cristaux qui ont été le resultat de la recristallisation du quartz blanc; et quartz en cristaux hyalins avec une faible extinction roulante.

Des études pétrographiques, microthermométriques, de spectroscopie Raman et d'analyse des produits de lessivaje, effectuées sur des inclusions fluides de ces quartz ont montré l'occurrence de plusieurs générations de fluides avec des compositions différentes qui ont évolué dans le système C-H-O-N-sels. Ainsi nous avons observé:

- inclusions primaires avec des fluides aquo-carboniques $H_2O$-($CH_4$-$CO_2$-$N_2$-NaCl) de faible salinité;

- inclusions secondaires, à remplir fractures discretes dans les grains de quartz, contenant des fluides aquo-carboniques $H_2O$-$CO_2$-$CH_4$-$N_2$-NaCl de faible salinité;

- inclusions secondaires contenant soit des fluides aqueux, à faible salinité ($H_2O$-NaCl) soit des fluides aqueux à haute salinité ($H_2O$-$CaCl_2$), tous les deux en remplissant des fractures intergranulaires.

Le calcul des isochores, pour les inclusions fluides primaires des quartz des différentes zones, suggère un piégeage des fluides en conditions prôches de celles du pic du métamorphisme, car les conditions P-T determinées sont semblables à celles qui ont été définies pour le métamorphisme régional des différentes zones. Ce métamorphisme est habituellement consideré comme syn a tardi D2 soit avec 340 Ma. Les fluides primaires semblent avoir resulté de la deshydratation des minéraux des roches encaissantes, car l'eau est dominante dans sa composition. Toutefois, possiblement en resultat de la interaction avec les roches encaissantes (lithologies graphiteuses), une phase volatile riche en $CH_4$ et $CO_2$ est aussi présente.

Relativement aux inclusions secondaires du VPAO et du VPAE qui contiennent des fluides aquo-carboniques, la détermination des isochores indique, pour ces fluides, un piégeage entre des pressions lithostatiques et hydrostatiques et températures semblables à celles induites par la installation des granites à deux micas, syntéctoniques avec D3 (315-310 Ma). Cependant, sa composition change avec la lithologie de l'encaissant; avec du $CH_4$ dominant dans les quartz des lithologies graphiteuses et du $CO_2$ dominant dans les lithologies non-graphiteuses, ce qui suggère que ces fluides ont équilibré avec la roche encaissante. En quelques échantillons étudiées, ils semblent le résultat d'un procéssus de immiscibilité. Les deux fluides aquo-carboniques identifiés, présentent des concentrations ioniques baisses, en resultat de leur faible salinité (généralement inferieur à 2 % equivalent en poids de NaCl), pouvant cette salinité avoir origine en "connate waters", c'est à dire en fluides contemporains de la sédimentation, qui après ont été dilués par l'eau resultante de la deshydratation des minéraux qui a eu lieu pendant le métamorphisme progressif. La composition de ces fluides est très semblable à des fluides qui ont été identifiés dans les procéssus métallogéniques liés à des minéralisations aurifères et qui ont été considerés comme "métamorphiques". L'importance de ces fluides est dans son rôle métallogènique notamment dans la mobilisation et transport des métaux.

Les fluides plus récents identifiés, sont composés par $H_2O$-NaCl et $H_2O$-$CaCl_2$, ne sont pas en rapport avec le procéssus métamorphique et semblent avoir été piégés à des pressions (hydrostatiques) et à températures relativement baisses dans une phase postérieure à D3.

Dans la zone VPAE nous avons encore étudié des échantillons des filons de quartz tardifs qui traversent des différents types de lithologies métasedimentaires paleozöiques. Ces filons sont placés dans un système de failles tardi-hercyniennes de direction NNE-SSO, ils sont sub-verticaux, avec une puissance qui peut arriver à plusieurs mètres. Ils sont essentiellement constitués par du quartz massif et possédent fréquemment une "structure en peigne". Dans le contact ils présentent fréquemment une brèche tectonique.

Les études des inclusions fluides effectuées dans les quartz du principal système de filons, ont révélé que ceux ont cristallisé à partir des fluides hypersalins ($H_2O$-NaCl) sous des conditions P et T inférieures à 35 MPa et 250 °C, respectivement. Les rapports Br/Cl élévés et l'haute salinité suggérent que ces fluides ont persisté après la précipitation de l'halite après l'évaporation de l'eau de mer. La ressemblance entre les fluides qui constituent ces filons et les fluides hydrothermaux documentés dans l'hercynien européen nous amènent à proposer que au moins une partie de l'histoire de ces filons soit tardi-hercynienne ou déjà rapportée avec des évènements alpins.

**Índice**


1. Introdução 1

2. Objectivos 3

3. Materiais e métodos de estudo 4

3.1. Metodologias utilizadas no estudo das inclusões fluidas 5

3.1.1. Microtermometria 5

3.1.2. Micro-espectroscopia Raman 8

3.1.3. Composição da fase volátil 9

3.1.4. Composição global dos fluidos 10

3.1.5. Nomenclatura utilizada para a classificação das inclusões fluidas 12

3.1.6. Análise de lixiviados após esmagamento 13

3.1.7. Determinação das condições P-T de aprisionamento dos fluidos 15

3.2. Metodologias utilizadas no estudo da Matéria Orgânica Dispersa 16

3.2.1. Preparação das amostras 16

3.2.2. Medições do poder reflector 17

3.2.3. Micro-espectroscopia Raman 18

3.2.4. Difracção de raios-X 19

4. Áreas estudadas 21

5. Enquadramento geológico 23

5.1. Área a Oeste de Vila Pouca de Aguiar (VPAO) 25

5.2. Área de Chaves 27

5.3. Área a Este de Vila Pouca de Aguiar (VPAE) 27

5.4. Área de Valongo 29

6. Estudo dos veios de quartzo 32

6.1. Veios metamórficos 32

6.1.1. Tipologia do quartzo 32

6.1.2. Estudos de inclusões fluidas em rochas metamórficas 38

6.1.3. Estudo de inclusões fluidas nos veios metamórficos de quartzo das áreas seleccionadas 45

6.1.3.1. Tipologia e cronologia dos fluidos contidos nas inclusões fluidas 45
6.1.3.2. Características microtermométricas das inclusões fluidas 49
6.1.3.3. Composição da fase volátil 65
6.1.3.4. Composição global dos fluidos 73
6.1.3.5. Análise de lixiviados 82
6.1.4. Determinação das condições P-T 87
6.1.4.1. Introdução 87
6.1.4.2. Geotermómetro das clorites 87
6.1.4.3. Paragéneses minerais 89
6.1.4.4. A utilização da matéria orgânica fóssil como geotermómetro 91
6.1.4.4.1. Introdução 91
6.1.4.4.2. Petrografia Orgânica 95
6.1.4.4.3. Micro-espectroscopia Raman 101
6.1.4.4.4. Difracção de raios-X 107
6.1.4.4.5. Comparação entre as diferentes técnicas analíticas utilizadas 107
6.1.4.4.6. Conclusões 110
6.1.4.5. Resultados 111
6.1.5. Condições de oxidação-redução de deposição 116
6.1.6. Evolução P-T-X dos fluidos dos veios metamórficos de quartzo 120
6.1.7. Implicações metalogénicas 123
6.2. Filões de quartzo pós-metamórficos 125
6.2.1. Tipologia do quartzo 126
6.2.2. Estudos de inclusões fluidas 128
6.2.3. Estudos de inclusões fluidas nos filões de quartzo pós-metamórficos 130
6.2.3.1. Tipologia e cronologia dos fluidos contidos nas inclusões fluidas 130
6.2.3.2. Características microtermométricas das inclusões fluidas 133
6.2.3.3. Composição da fase volátil 138

6.2.3.4. Composição global dos fluidos 139
6.2.3.5. Análise de lixiviados 140
6.2.4. Determinação das condições P-T 144
6.2.4.1. Introdução 144
6.2.4.2. Resultados 144
6.2.5. Evolução P-T-X dos fluidos nos filões de quartzo pós-metamórficos 146
7. Conclusões 148
7.1. Veios metamórficos 148
7.2. Filões de quartzo pós-metamórficos 151
8. Bibliografia 153
Anexo

## 1. Introdução

É hoje geralmente aceite que o metamorfismo crustal, por gerar grandes quantidades de fluidos, possa estar associado geneticamente à formação de diferentes tipos de concentrações minerais. Os fluidos gerados durante as reacções de metamorfismo, em diferentes níveis da crusta, fluem para níveis mais superficiais, interagindo com as rochas envolventes e alterando a sua capacidade de transporte dos metais com a variação das condições P-T ao longo do seu percurso na crusta. Neste processo, a modificação das condições físico-químicas - arrefecimento, descompressão e mistura com fluidos de outras proveniências - pode conduzir, eventualmente, à precipitação dos metais e à consequente formação de concentrações minerais.

Vários estudos que têm vindo a ser efectuados, nomeadamente sobre as mineralizações hercínicas filonianas de ouro e de tungsténio, revelam a importância da presença de fluidos aquo-carbónicos no processo genético dessas mineralizações (Noronha 1983; Almeida & Noronha 1988; Bottrell et al. 1990; Shepherd et al. 1991; Boiron et al. 1993, 1996; Cathelineau et al. 1993a; Dória et al. 1993; Noronha et al. 1993, 1995a-b, 2000a-b; Murphy & Roberts 1997). Por outro lado, a presença sistemática de litologias ricas em matéria orgânica no encaixante metamórfico daquele tipo de mineralizações tem vindo a sugerir um eventual papel da matéria orgânica na génese desse tipo específico de fluidos (Shepherd et al. 1991; Boiron et al. 1996; Noronha et al. 2000a-b).

De igual modo, o sucesso da recente integração da modelização geoquímica e hidrológica em sistemas geotermais actuais vem ajudar ao conhecimento progressivo dos processos de circulação crustal e dar uma achega para uma melhor compreensão dos sistemas geotermais fósseis (Cavaretta et al. 1980; Cathelineau et al. 1994; Cathelineau & Marignac 1994; Ruggieri et al. 1999; Noronha (em publicação).

O Norte de Portugal, mais propriamente a Zona Galiza Média Trás-os-Montes, parece constituir um bom objecto de estudo para a reconstituição do processo evolutivo dos paleofluidos, dada a existência de numerosos trabalhos geológicos que aí têm sido levados a cabo. De entre eles, é de realçar o trabalho do Grupo de Investigação em

Metalogenia e Fluidos (GIMEF), sob a liderança do Professor Dr. Fernando Noronha, e que abrange a cartografia regional (Carta Geológica de Portugal: folha 6A-Montalegre, 1983; folha 6C-Cabeceiras de Basto, 1992; folha 6D-Vila Pouca de Aguiar, 1999), estudos geoquímicos, petrogenéticos e petrofísicos de granitóides hercínicos (Almeida 1994; Sant'Ovaia & Noronha 1998; Martins 1998; Sant'Ovaia 2000), o estudo litogeoquímico de formações metassedimentares (Ribeiro et al. 1996; Ribeiro 1998), o estudo de mineralizações de W-Sn, de Au e de Li, encontrando-se nestes últimos os dados relativos à composição e às condições de pressão e temperatura de fluidos mineralizantes (Noronha 1983; Noronha et al. 1993, 1995a-b, 2000a-b; Dória et al. 1999; Lima et al. 1999; Dória 1999; Lima 2000) e ainda o estudo dos fluidos metamórficos (Dória et al. 1993; Guedes et al. 1997a-b; Guedes et al. 1998; Dória 1999; Guedes & Noronha 2000; Guedes et al. 2000). Outros trabalhos, como os de Barros (1978, 1981,1989), Baptista (1990, 1998), Barros et al. (1991 a-b, 1995), Baptista et al. (1993), Barros & Marques (1994), Martin Crespo et al. 1999a, Guedes et al. (1999) e Noronha (em publ.), permitem um melhor conhecimento dos sistemas geotermais actuais e uma possível compreensão dos sistemas geotermais antigos.

Nesta perspectiva e no âmbito das actividades do GIMEF, foi-nos proposto estudar os paleofluidos de quartzos sin a tardi metamorfismo regional, encaixados em rochas metassedimentares, bem como os contidos em quartzos de filões pós-metamórficos que cortam todo o soco hercínico, para tornar mais completa a reconstituição do processo evolutivo dos fluidos durante e posteriormente à Orogenia Hercínica.

## 2. Objectivos

O trabalho aqui apresentado, tem como principal objectivo contribuir para uma melhor compreensão das condições termobarométricas e composicionais dos paleofluidos em contextos metamórficos do soco Hercínico. Para tal, julgámos necessário caracterizar a composição química dos fluidos em diferentes contextos metamórficos, pelo que foram seleccionadas áreas específicas do orógeno hercínico português, para se poder ter uma ideia mais correcta acerca da evolução dos fluidos desde os processos de metamorfismo até aos processos hidrotermais s.s.

No desenvolvimento deste trabalho foram definidas as seguintes etapas de investigação:

- caracterização da composição química dos fluidos metamórficos em cada uma das áreas;
- caracterização da composição química dos fluidos que registam episódios mais tardios;
- avaliação do eventual controlo litológico e do grau do metamorfismo na composição dos fluidos;
- reconstituição das condições P-T-X dos fluidos e sua relação com as condições de metamorfismo;
- reconstituição das condições P-T-X dos fluidos que registam os episódios de circulação tardia;
- contribuição para o melhor conhecimento da origem e evolução dos fluidos durante o metamorfismo;
- contribuição para a melhor compreensão da fenomenologia geoquímica associada à génese e evolução de fluidos e em particular dos fluidos metamórficos e do seu eventual papel nos processos mineralizantes;
- identificar uma possível origem para os fluidos dos filões de quartzo estéreis que cortam o Soco Hercínico português.

## 3. Materiais e métodos de estudo

O estudo realizado consistiu na selecção de quatro áreas do Orógeno Hercínico português onde se verifica a presença de séries de rochas metassedimentares, de idade idêntica (ordovícico-silúrica), constituídas dominantemente por litologias filitosas com e sem matéria orgânica, mas afectadas por diferentes graus de metamorfismo.

Para cada área foram amostrados veios de quartzos metamórficos associados a cada uma das litologias dominantes (Figs. A e B do Anexo, locais assinalados com um círculo azul ( ● ) e que correspondem a 43 amostras); em uma das áreas foram, também, amostradas estruturas filonianas de quartzo que cortam as diferentes formações (Fig. A do Anexo, locais assinalados com um losângulo vermelho ( ♦ ) e que correspondem a 16 amostras).

Posteriormente, foi efectuado o estudo das inclusões fluidas (IF) nos quartzos seleccionados, e caracterizada a composição química dos fluidos nas diferentes áreas.

Paralelamente ao estudo dos fluidos associados às rochas metassedimentares, procedeu-se ao estudo da matéria orgânica dispersa (MOD) das mesmas rochas; nomeadamente o estudo da relação matéria orgânica/grafite (Figs. A e B do Anexo, locais assinalados com um quadrado amarelo ( ■ ) e que correspondem a 24 amostras).

Por fim, e para determinar a evolução dos fluidos, e uma vez que a determinação das condições termobarométricas dos processos geológicos nem sempre é fácil de estabelecer a partir do estudo das IF, foram utilizados outros termómetros geológicos, nomeadamente a cristaloquímica das clorites, a incarbonização da matéria orgânica dispersa e ainda as paragéneses minerais.

A caracterização petrográfica foi iniciada no campo aquando da amostragem, procedendo-se depois ao estudo microscópico de lâminas delgadas e de lâminas espessas dos quartzos e do encaixante metassedimentar.

O estudo das inclusões fluidas compreendeu a observação de lâminas espessas de quartzo e a descrição dos vários tipos de inclusões fluidas existentes em cada tipo de quartzo. Análises microtermométricas, de micro-espectroscopia Raman e de lixiviados completaram esse estudo.

Foi utilizada a microssonda electrónica na análise dos filossilicatos dos encaixantes metassedimentares, nomeadamente das clorites.

Foram efectuados estudos de Petrografia Orgânica sobre concentrados de MOD das litologias ricas em matéria orgânica, encaixantes dos quartzos metamórficos, que consistiram na observação ao microscópio da morfologia das partículas de matéria orgânica e na medição do seu poder reflector.

Foram ainda efectuadas análises de difracção de raios-X e de micro-espectroscopia Raman nos diferentes tipos de partículas orgânicas observadas.

Na Tabela I do Anexo encontra-se a lista de amostras estudadas, a sua localização e o tipo de análises efectuadas.

### 3.1. Metodologias utilizadas no estudo das Inclusões Fluidas

O estudo das inclusões fluidas pode efectuar-se através de vários métodos que têm em vista a caracterização completa dos fluidos contidos nas inclusões e que são classificados em duas categorias (Roedder 1972, 1984; Weisbrod et al. 1976): métodos não destrutivos e métodos destrutivos (que permitem ou não a repetição do estudo nas mesmas amostras). Dos métodos existentes, vamos unicamente referir-nos aos utilizados no presente estudo, isto é, dois métodos não destrutivos: a microtermometria e a micro-espectrometria Raman; e um métodos destrutivo: a análise de lixiviados (análise quantitativa dos iões presentes nas fases líquidas das inclusões realizada após esmagamento dos minerais portadores).

#### 3.1.1. Microtermometria

A microtermometria consiste na observação ao microscópio das mudanças de fase que se produzem nas inclusões fluidas por variações de temperatura e na sua interpretação no sentido de caracterizar as propriedades físico-químicas dos fluidos contidos nessas inclusões.

A caracterização microtermométrica dos fluidos foi efectuada, em lâminas espessas polidas (de acordo com o método proposto por Shepherd et al. em 1985), num

microscópio óptico Olympus de luz transmitida com uma objectiva de 80X, oculares de 12,5X e equipado de uma platina Chaixmeca (Poty et al. 1976) - utilizada no circuito da criometria com circulação de azoto líquido - e de uma platina Linkam PR600 - utilizada na termometria em que o aquecimento é efectuado com a ajuda de resistências eléctricas.

A calibração destas platinas é necessária para toda a gama de medições. Para a criometria, foram utilizadas inclusões naturais de $CO_2$ puro (cuja temperatura de fusão é igual a -56,6 °C) e inclusões sintéticas de água pura (cuja temperatura de fusão do gelo é igual a 0,0 °C - ponto triplo) e para a termometria, inclusões sintéticas de água pura (cuja temperatura de homogeneização é igual a 374,1 °C - ponto crítico).

Foram estudadas IF nos diferentes tipos de quartzo encontrados.

Em cada lâmina foram seleccionadas áreas onde existiam inclusões representativas. Um processo difícil no caso do estudo dos quartzos metamórficos, em resultado do tamanho médio das inclusões estar compreendido entre 5 e 10 μm.

Também foi difícil a classificação das inclusões fluidas observadas no quartzo.

Foi ainda registada a relação volúmica das fases, o tamanho, a forma e as evidências de *leakage* e de *necking-down*.

O processo de registo das áreas foi efectuado numa fotocópia de cada lâmina ou, por vezes, num registo fotográfico.

A lâmina foi, por fim, partida em pequenos pedaços para poder ser estudada na instalação da microtermometria.

Durante a criometria (-180 a +30 °C) podem ser observadas as seguintes mudanças de fase:

- $ThCH_4$: temperatura de homogeneização do $CH_4$ (= -82,1°C, no caso do $CH_4$ puro). A homogeneização pode acontecer em líquido, vapor ou crítico;
- $TmCO_2$: temperatura de fusão do $CO_2$. Dá-nos indicações sobre a composição da fase volátil, CO2 puro se $TmCO_2$ =-56,6 °C. A introdução no sistema de outras espécies voláteis ($CH_4$, $N_2$, $H_2S$), faz baixar o ponto de fusão;

- Te: temperatura do início da fusão do gelo. Corresponde ao ponto eutético da solução aquosa e permite determinar a natureza dos sais dissolvidos na fase aquosa (Borisenko 1977; Crawford 1981); foi difícil de observar na maior parte das inclusões fluidas dos quartzos metamórficos estudados, devido ao seu pequeno tamanho;
- TmI: temperatura de fusão do gelo (≤ 0,0 °C). Permite estimar a salinidade das IF que geralmente é expressa em % equivalente em peso de NaCl, contudo não pode ser utilizada directamente no cálculo da salinidade das IF aquo-carbónicas, devido à presença de clatratos (gases hidratados) que consome alguma da água durante a sua formação o que implica uma sobre-estimação da salinidade;
- TmCl: temperatura de fusão dos clatratos. Permite calcular a salinidade da fase aquosa e dá-nos uma ideia no que respeita à composição do gás hidratado. Dubessy et al. (1992), Bakker & Thiery (1994) e Bakker (1995) estabeleceram diagramas de fase que permitem descrever as transições de fase, colocando os clatratos no sistema $H_2O$-$CO_2$-$CH_4$-$N_2$-NaCl-KCl-$CaCl_2$, e calcular a salinidade e a composição global do sistema;
- TmHh: temperatura de fusão da hidrohalite. Combinado com a TmH (temperatura de dissolução da halite), permite determinar a salinidade da fase aquosa;
- Th$CO_2$: temperatura de homogeneização da fase carbónica (≤ +31,1 °C no caso do $CO_2$ puro). A homogeneização pode acontecer no estado líquido, vapor ou crítico. Permite determinar a densidade da fase carbónica (Valakovitch & Altunin, 1968) e calcular o volume molar da fase volátil a partir dos diagramas de Thiery et al. (1994a-b).

Durante a termometria (de +30 °C a +600 °C), podemos observar:

- TH: temperatura de homogeneização global da inclusão, que nos dá a temperatura mínima de aprisionamento do fluido. Quando ajustada por certas correcções, dá-nos o valor da temperatura real de aprisionamento;

- TmH: temperatura de dissolução da halite. Dado que a salinidade das IF aquosas que contêm fases sólidas de halite não pode ser deduzida a partir da TmI (sistema $H_2O$-NaCl). Esta salinidade é deduzida a partir da TmH. Assim se:
  - TH>TmH: no caso de aprisionamento homogéneo, em que a halite precipitou quer antes quer depois do aparecimento da fase vapor, a salinidade é obtida a partir da equação de Potter et al. (1978);
  - TH<TmH: no caso de aprisionamento heterogéneo, em que a halite estava presente em suspensão no fluido aquando do aprisionamento. O cálculo da salinidade é resultado do proposto por Roedder & Bodnar (1980);
- Td: temperatura de decrepitação. Este parâmetro depende da densidade e do tamanho das inclusões e dá-nos uma estimativa mínima da TH.

Uma vez que muitas inclusões decrepitam antes da sua homogeneização, todas as medidas de arrefecimento precederam as de aquecimento.

**Nota:** no estudo dos fluidos associados aos quartzos dos filões pós-metamórficos foi importante fazer a distinção entre a fusão do gelo e a dissolução da hidrohalite. Esta distinção é importante pois daí resultam duas salinidades que diferem marcadamente para idênticos pontos de fusão. Uma fusão final a -0.1 °C pode corresponder a uma salinidade aproximada de 0 % ou 26 % (equivalente em peso de NaCl), dependendo de qual a última fase (gelo ou hidrohalite) a desaparecer. Se for a hidrohalite, isso significa que a salinidade do fluido está compreendida entre 23,3 e 26,3 % equivalente em peso de NaCl.

A hidrohalite foi identificada segundo os critérios definidos por Crawford (in Hollister & Crawford 1981) e Shepherd et al. (1985).

### 3.1.2. Micro-espectroscopia Raman

A micro-espectroscopia Raman é uma espectroscopia molecular óptica vibracional. Grupos moleculares possuem vários modos de vibração que correspondem a estados de energia específicos da molécula, pelo que a micro-espectroscopia Raman permite o acesso à energia de transição entre dois níveis moleculares de uma molécula.

A interacção entre a luz incidente e o modo vibracional, provoca perdas e ganhos de energia no feixe, dando origem à dispersão Raman, composta por diferentes radiações com comprimento de onda inferior (dispersão *Stokes*) e superior (dispersão *anti-Stokes*) à radiação incidente. Sendo a perda de energia o fenómeno mais provável, é o lado mais intenso da dispersão *Stokes* que é analisado.

O espectro *Stokes-Raman* é a projecção da intensidade de dispersão *versus* a perda de energia, expressa em comprimento de onda ($cm^{-1}$) relativamente à energia incidente. Os picos do espectro correspondem a energias dos modos vibracionais das diferentes espécies na amostra, sendo a sua intensidade proporcional ao número de moléculas de volume excitado, o que permite a quantificação das espécies moleculares presentes no fluido.

A espectroscopia Raman, é assim uma técnica analítica fundamental à identificação de todas as moléculas simples do sistema COHNS, sendo actualmente, possível identificar as seguintes moléculas nas IF: $CO_2$, $CH_4$, $N_2$, $H_2S$, CO, COS, $SO_2$, $C_2H_6$, $C_3H_8$ e $H_2O$.

Nesta técnica, os espectros Raman de objectos micrométricos podem ser obtidos por acoplação de um microscópio a um espectrómetro Raman equipado com um sistema de detecção multicanal, em que a objectiva focaliza um feixe de raios laser, proveniente de um laser (488, 514 ou 633 nm) sobre o composto a estudar e recolhe a luz difundida que é analisada pelo filtro óptico.

As limitações a esta análise residem na interferência da fluorescência e dispersão Raman do mineral hospedeiro das IF que estão a ser analisadas e que provocam um grande ruído no espectro, na inexistência de picos Raman ou picos de fraca intensidade para alguns constituintes monoatómicos das IF e na dificuldade de calibragem para a obtenção de análises quantitativas de alguns constituintes das IF.

### 3.1.3. Composição da fase volátil

A análise quantitativa das espécies voláteis foi realizada pela micro-espectroscopia Raman (Delhaye & Dhamelincourt 1975), tendo sido utilizado um espectrómetro multicanal Dilor X-Y acoplado a um microscópio Olympus com uma objectiva de 80X. Estas análises foram efectuadas no CREGU de Nancy com a

colaboração da Doutora M.C. Boiron. Utilizámos ainda o micro-espectrómetro Labram do Centro de Geologia para a análise qualitativa das fases sólidas de algumas inclusões fluidas.

Foi analisada por este método a fase volátil de inclusões fluidas previamente estudadas pela microtermometria, cujos resultados obtidos seriam suficientes para o seu tratamento posterior.

As fracções molares dos principais constituintes voláteis foram identificadas pelas posições dos picos Raman e estimadas medindo as áreas respectivas desses picos (Dhamelincourt et al. 1979; Dubessy 1984 e Dubessy et al. 1989a-b).

### 3.1.4. Composição global dos fluidos

Para a determinação da composição e da densidade global das IF, é necessário o conhecimento das fracções volúmicas da fase aquosa e não-aquosa, da salinidade e das fracções molares e volume molar dos diferentes gases, obtidas por espectroscopia Raman,.

A fracção volúmica da fase aquosa (Flw) é estimada por comparação com os ábacos de Roedder (1972). A sua determinação é bastante importante, já que este parâmetro tem influência no cálculo da composição do fluido, interferindo posteriormente no cálculo da isócora. Uma vez que a terceira dimensão das IF é quase sempre desconhecida, estas determinações, por vezes pouco precisas, são ultrapassadas quando se estuda um conjunto vasto de IF.

A salinidade é, como já referimos determinada a partir dos dados microtermométricos.

As fracções molares são determinadas a partir da análise da fase volátil obtida pela micro-espectroscopia Raman, mais propriamente pela posições dos picos Raman e suas áreas respectivas.

O volume molar é determinado a partir dos diagramas de Thiery et al. (1994a-b) relativos aos sistemas $CO_2$-$CH_4$ e $CO_2$-$N_2$, utilizando os dados microtermométricos e da análise da fase volátil obtidos pela micro-espectroscopia Raman.

No cálculo da composição global e da densidade das IF, foram combinados os dados da microtermometria com os da micro-espectroscopia Raman e equações de estado:

- para o ao sistema $H_2O$-$CO_2$-$CH_4$-NaCl, as equações de estado de Bowers & Helgeson (1983);

- para o sistema $H_2O$-$CO_2$-$CH_4$, as equações de estado de Kerrick & Jacobs (1981)

- para o sistema $H_2O$-$CO_2$-$CH_4$-$N_2$-NaCl-KCl-$CaCl_2$ com clatratos, são calculadas graças aos trabalhos de Thiery et al. (1994a-b), Bakker (1995) e Bakker et al. (1996).

- para o sistema $H_2O$-NaCl quando NaCl<23,2 % equivalente em peso, a salinidade é obtida a partir da equação de Bodnar (1993), que reproduz dados originais de Hall et al. (1988), mais propriamente a partir da tabela de Bodnar & Vityk (1994), que relaciona os valores da fusão do gelo (em °C) com a salinidade (em % equivalente em peso de NaCl).

- para o sistema $H_2O$-NaCl, quando % equivalente em peso de NaCl está compreendida entre 23,2 e 26,3, na presença de vapor, para TmHh entre -21,2 °C e 0,1 °C e nos casos em que a TmHh foi determinada com precisão, esta pode ser usada para estimar a salinidade do fluido da inclusão, usando o equilíbrio a baixas temperaturas do sistema $H_2O$-NaCl-KCl de Sterner et al. (1988), para salinidades acima da composição eutética e com TmHh inferiores ou iguais a 0,1 °C. Assim, e usando NaCl/(NaCl+KCl)=1, a relação é dada pela % equivalente em peso de NaCl $= 26{,}28708872+14{,}80771966\psi$, onde $\psi$ =TmHh °C/100.

- para o sistema $H_2O$-NaCl, com salinidades superiores a 26,3 % equivalente em peso de NaCl as IF devem conter a halite como mineral filho. A temperatura à qual a halite se dissolve pode ser usada para determinar a salinidade do fluido, sendo a equação que define a salinidade da inclusão a de Sterner et al. (1988).

- para o sistema $H_2O$-$CaCl_2$, a salinidade do fluido da inclusão é obtida usando a tabela de Oakes et al. (1990), que relaciona os valores da fusão do gelo em °C com a salinidade a partir da razão em peso NaCl/(NaCl+$CaCl_2$).

### 3.1.5. Nomenclatura utilizada para a classificação das inclusões fluidas

A nomenclatura adoptada é baseada no tipo de homogeneização global e na presença das espécies CHONS detectadas quer pela microtermometria quer pela micro-espectroscopia Raman (Boiron et al. 1992; Cathelineau et al. 1993b).

A letra **L** significa que a homogeneização global da inclusão se fez na fase líquida e a letra **V** que a homogeneização se fez na fase vapor e que portanto no primeiro caso o fluido inicial era um líquido e no segundo um vapor.

O índice **c** ou **m** indica que, respectivamente, é $CO_2$ ou $CH_4$ a espécie dominante na fase volátil. O índice **w** indica a presença de uma fase fluida aquosa. O índice **S** indica a presença de uma fase sólida.

As combinações para IF que homogeneízem em fase líquida, em função da abundância relativa das fases podem ser as seguintes:

- **Lc ou Lm**, se a água não é visível nem detectada pela micro-espectroscopia Raman; são IF geralmente monofásicas à temperatura ambiente; apresentam, respectivamente $CO_2$ ou $CH_4$, dominantes na fase volátil;

- **Lc-w ou Lm-w**, são IF bifásicas ou trifásicas à temperatura ambiente e em que a fase volátil é dominante ($TmCO_2$ e $ThCO_2$ ou $ThCH_4$ observadas);

- **Lw-c ou Lw-m**, são IF bifásicas, com fase aquosa dominante e em que a fase volátil somente é detectada pela presença de clatratos ou pela $TmCO_2$, a presença de $CH_4$ é detectada por $TmCl > 10$ °C;

- **Lw**, IF bifásicas em que somente existe fase aquosa;

- **Lw-S e S-w**, se presentes uma fase aquosa e uma fase sólida.

**Nota**: Uma vez que esta nomenclatura se baseia nos equilíbrios termodinâmicos cuja determinação é feita com base na presença da fase vapor, e uma vez que no estudo dos quartzos dos filões pós-metamórficos estavam presentes inclusões que não nuclearam fase vapor, vamos considerar estas inclusões como Lw, em oposição às inclusões Lw+V (não previstas na nomenclatura), mas em que para além da fase aquosa existe a fase vapor, e que normalmente seriam consideradas como Lw.

### 3.1.6. Análise de lixiviados após esmagamento

As inclusões fluidas contêm evidência directa da composição dos fluidos envolvidos nos processos crustais, em que a microtermometria fornece informações acerca da composição e da densidade dos fluidos, temperatura mínima de aprisionamento e ainda relativamente à salinidade global. Todavia, algumas inclusões apresentam composições muito complexas e considerar que o sal dominante nas inclusões é apenas o NaCl, e que os iões mais importantes são o $Na^+$ e o $Cl^-$, nem sempre vai de encontro à verdade. Por vezes, é possível estimar a proporção relativa dos principais catiões no fluido; todavia, tal informação é insuficiente para determinar a origem do fluido bem como a evolução da sua composição química durante o seu percurso geológico.

Determinações da composição individual de IF individuais são possíveis; todavia, as técnicas instrumentais não são ainda utilizadas em rotina dado o facto dos aparelhos de análise só existirem ainda como protótipos.

A análise de lixiviados é uma técnica analítica que permite uma avaliação quantitativa dos diferentes iões presentes nos fluidos dos minerais. Este método consiste em esmagar o mineral que contém as inclusões fluidas e analisar o produto da lixiviação para determinar as quantidades dos iões na solução (Banks & Yardley 1992).

As limitações a este tipo de análises consiste em que as amostras contêm normalmente mais do que uma família de inclusões e consequentemente os dados fornecem composições globais de vários conjuntos de fluidos. Contudo consegue-se actualmente a análise de pequeníssimas quantidades de amostra, pelo que se assume que é analisada uma população dominante de IF. Assim, estas análises permitem determinar Na, K, Ca, Mg, Ba, B, Be, As, Bi, Li, Sr, Cs, Rb, Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, REE's, e isótopos de Pb e Sr , F, Cl, Br, I e $SO_4$. Até ao momento, nenhuma outra técnica foi capaz de fornecer um número tão elevado de dados composicionais.

Os lixiviados obtidos a partir de quartzos seleccionados foram analisados por AA-FES (Atomic Absorption-Flame Emission Spectroscopy), por ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) e por IC (Ion Cromatography).

As análises por AA-FES são sequenciais e necessitam de cerca de 5 ml de solução, pelo contrário, as análises por ICP-AES, para além de necessitarem de uma quantidade menor de amostra (cerca de 1 ml) permitem uma análise multi-elementar simultânea em pequenas quantidades de solução e um rápido acesso a uma vasta gama de catiões (ex: $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$). Todavia, a análise por AA-FES permite reconstituir a composição do fluido em razões relativas ao Na, tendo o K como padrão. Os metais alcalinos, nomeadamente o Na, o K e o Li, têm nesta análise melhores limites de detecção.

A análise por IC permite uma avaliação quantitativa dos aniões presentes na solução (ex: $F^-$, $Cl^-$, $Br^-$, $SO_4^{2-}$).

Estas análises foram por nós realizadas na School of Earth Sciences-Universidade de Leeds, com a colaboração do Doutor David Banks e da Dr. Clair Calvert seguindo a metodologia proposta por Bottrell et al. (1988) e modificada por Banks & Yardley (1992).

Quartzos previamente seleccionados foram moídos, tendo sido posteriormente separados à lupa binocular para remover os grãos com impurezas.

Os quartzos mais puros foram fervidos em *aqua regia* (3 HCl: 1$HNO_3$) e de seguida lavados várias vezes em água.

Estes quartzos foram em seguida observados ao microscópio para retirar os grãos com impurezas, posteriormente fervidos em $HNO_3$ e depois em água destilada (2X) (DDW) para remover os possíveis iões resultantes do ácido. Então, as amostras foram secas e colocadas em células electrolíticas com DDW durante aproximadamente uma semana. As células electrolíticas removerão os possíveis iões formados na superfície do quartzo, resultantes da limpeza pelo ácido.

Os quartzos mais impuros foram unicamente fervidos em DDW.

Todas as amostras foram colocadas na estufa para secarem devidamente.

Os quartzos limpos foram então finamente moídos (até ficarem com o aspecto de farinha) num almofariz de ágata, antes de serem lixiviados. Sempre que havia amostra suficiente, ela foi analisada em duplicado.

Foram utilizados dois tipos de lixiviados: uma solução acidificada de $LaCl_3$ "ácido" e água destilada 2X (DDW).

Os lixiviados de "ácido" foram analisados por ICP-AES e por AA-FES e os lixiviados de DDW foram usados na determinação de aniões por IC e por AA-FES.

Os quartzos foram analisados conjuntamente com soluções padrão e com uma solução "branco" (quartzo padrão que não contém inclusões e que depois de passar pelos processos de limpeza produz um quartzo "branco").

A maior parte dos quartzos metamórficos analisados, como apresentava impurezas, foi somente processada em IC, uma vez que os grãos de quartzo apresentariam forçosamente concentrações anómalas em catiões.

### 3.1.7. Determinação das condições P-T de aprisionamento dos fluidos

As condições P-T de aprisionamento dos fluidos foram determinadas através das isócoras, das temperaturas de homogeneização global (limite inferior das isócoras), combinadas com outros geotermómetros ou geobarómetros, tais como a cristaloquímica das clorites, as paragéneses minerais e a incarbonização da matéria orgânica.

#### Cálculo das isócoras

O traçado das isócoras foi obtido a partir dos dados de composição e volume molar e das equações de Kerrick & Jacobs (1981) e Jacobs & Kerrick (1981) para o sistema $H_2O$-$CO_2$-$CH_4$ e das equações de estado de Bowers & Helgeson (1983) para o sistema $H_2O$-$CO_2$-$CH_4$-NaCl, segundo a metodologia descrita por Dubessy (1984) e Dubessy et al. (1987, 1989b) para os sistemas CHOS.

Para o sistema $H_2O$-NaCl, com % equivalente em peso de NaCl < 23,2, as isócoras foram calculadas pelo programa FLINCOR (Brown & Hagemann 1994) e utilizando a equação de estado de Brown & Lamb (1989).

Para o sistema $H_2O$-NaCl, com % equivalente em peso de NaCl entre 23,2 e 26,3 e conhecendo a temperatura de homogeneização da fase fluida, a pressão mínima de aprisionamento e a densidade do fluido foram calculadas por extrapolação a partir das

tabelas de Potter (1977) e Potter & Brown (1977) e as isócoras foram determinadas a partir do ábaco de Bodnar & Vityk (1994).

Para o sistema $H_2O$-$CaCl_2$, as isócoras foram calculadas como para o sistema $H_2O$-NaCl, uma vez que Zhang & Frantz (1987) mostraram que a diferença não é significativa. Todavia, neste caso as densidades obtidas não são exactas.

## 3.2. Metodologias utilizadas no estudo da Matéria Orgânica Dispersa

### 3.2.1. Preparação das amostras

Para a obtenção de concentrados orgânicos para análise, foram efectuados dois tipos de preparações: a preparação denominada "Whole Rock" (WR) e a preparação denominada "Light Fraction" (LF).

Preparação WR:

A amostra, depois de moída a 850 μm, foi embebida em resina epoxi, sendo os blocos posteriormente polidos. Estes blocos permitiram o estudo das relações entre a matéria orgânica e a matéria mineral.

Preparação LF:

Inicialmente, as amostras foram moídas a menos de 200 μm, sendo em seguida adicionadas a uma solução de bromofórmio e álcool e misturadas por ultra-sons. A fracção leve, com densidade 2,0, foi separada por centrifugação a 3000 rpm. Cada fracção leve foi concentrada num *slide* Millipore, colocada e polida numa lâmina de plexiglass.

Em resultado da fraca concentração de matéria orgânica obtida por este método e ainda de dificuldades de identificação, foi testado um outro método de preparação - o método "cerogéneo".

Método "cerogéneo":

À amostra, depois de moída a 850 μm, foi adicionado ácido clorídrico (a 31%). Vinte e quatro horas depois, a amostra foi lavada várias vezes com água desionizada, sendo-lhe posteriormente adicionada uma mistura de 1/3 em ácido clorídrico (a 31%) e 2/3 em ácido fluorídrico (a 70%). Após 48 h, a amostra foi novamente lavada e

centrifugada várias vezes. Seguidamente foi adicionado ácido clorídrico, para remoção dos fluoretos; a amostra foi lavada e centrifugada repetidas vezes. Por fim, a amostra foi seca, embebida em resina epoxi e posteriormente polida.

No presente estudo, a baixa concentração de matéria orgânica obtida a partir da preparação LF pode ser explicada pela mistura íntima existente entre a matéria mineral e a matéria orgânica, o que limitou a separação por densidades. Pelo contrário, o método de preparação "cerogéneo" permitiu um maior sucesso na concentração, uma vez que grande parte da matéria inorgânica foi destruída deixando um resíduo orgânico que pôde ser facilmente montado num bloco ou num *slide*.

Assim, o método de preparação "cerogéneo" foi aqui o adoptado, uma vez que forneceu maior concentração que o LF e facilitou a identificação da matéria orgânica dispersa.

Alguns dos concentrados obtidos pelo método de preparação "cerogéneo" foram em seguida processados pelo método LF, no qual a fracção leve de densidade aproximada 2,2, foi concentrada para análise.

### 3.2.2. Medições do poder reflector

As medições do poder reflector foram efectuadas nos diferentes tipos de matéria orgânica das amostras das diferentes áreas.

O equipamento utilizado foi um microscópio-fotómetro Leitz MPV Combi com polarizador, ampliações de 500X, objectivas de imersão em óleo ($n_e$= 1,518 a 546 nm) e lâmina de compensação de 1 $\lambda$.

Para medição foram escolhidos os pontos mais representativos das partículas orgânicas.

De acordo com o tipo de partículas observadas, assim foi determinado o valor médio do poder reflector aleatório (% Ro), no caso de partículas arredondadas, ou o valor máximo poder reflector (% Rmax), no caso de partículas alongadas que apresentavam uma grande birreflectância, ambos em óleo.

### 3.2.3. Micro-espectroscopia Raman

As análises de micro-espectroscopia Raman foram efectuadas no CREGU de Nancy (França), num espectrómetro multicanal Dilor X-Y com um laser de radiação 514,5 nm, acoplado a um microscópio Olympus com uma objectiva de 80X. Estas análises foram efectuadas com a colaboração da Doutora M.C. Boiron.

Os cristais de grafite apresentam dois tipos de espectros Raman: um espectro de primeira e um espectro de segunda ordem. Uma grafite bem cristalizada apresenta o pico de primeira ordem a cerca de 1582 $cm^{-1}$ (O) e quatro picos de segunda ordem - um par a 2695 $cm^{-1}$ e 2735 $cm^{-1}$ e outro de pequenos picos a 2450 $cm^{-1}$ e a 3248 $cm^{-1}$, respectivamente. Nas suas formas mais desordenadas, estes dois últimos picos não estão presentes, os outros dois encontram-se deslocados e três novos picos aparecem a 1350 $cm^{-1}$ (D), a 1620 $cm^{-1}$ e a 2940 $cm^{-1}$. O desenvolvimento da terceira dimensão da grafite é reflectido pela assimetria no pico S localizado a cerca de 2700 $cm^{-1}$ (Wopenka & Pasteris 1993) (Fig. 1).

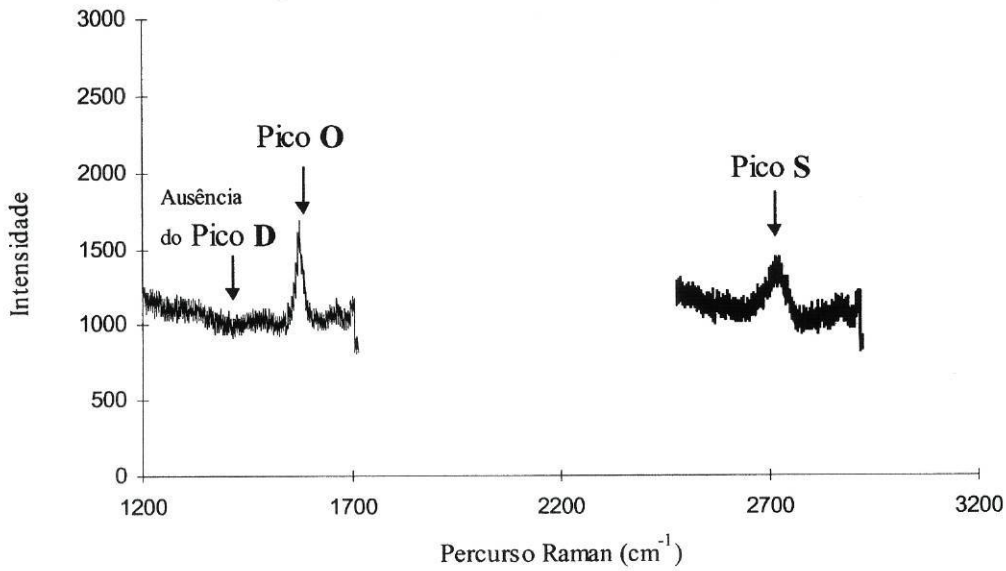



Fig. 1- Espectros Raman obtidos num monocristal de grafite bem ordenada de Madagáscar

Vários autores discutiram o efeito do polimento no aparecimento de desordenamentos, nomeadamente no aparecimento do pico D no espectro Raman das

grafites (Nemanich & Solin 1979 in Wopenka & Pasteris 1993; Nakamizo & Tamai 1984; Beny-Bassez & Rozaud 1985; Katagiri et al. 1988; Pasteris 1989; Wang et al. 1989). Todavia, em algumas das amostras analisadas, o feixe de laser foi focado em grãos orientados situados abaixo da superfície da amostra (Pasteris 1989) e também revelou a existência do pico D.

Relativamente ao pico a 1620 $cm^{-1}$, este tem sido associado à libertação de pequenas partículas orgânicas durante o polimento e que se combinam facilmente com o oxigénio dando origem a complexos oxigenados (Nakamizo & Tamai 1984).

Neste estudo, as análises foram efectuadas nos diversos tipos de matéria orgânica identificada nas amostras das áreas e ainda em amostras de grafites puras (naturais e artificiais) cedidas pela Doutora M.C. Boiron.

Em cada amostra, foi dada atenção às zonas do espectro entre 1200 e 1700 $cm^{-1}$ (picos de primeira ordem), e entre 2400 e 2900 $cm^{-1}$ (picos de segunda ordem). No entanto, foram caracterizados essencialmente o pico O (1582 $cm^{-1}$) e o pico D (1350 $cm^{-1}$).

Também foi calculada a razão de intensidades $I_{1600}/I_{1350}$ para os diferentes pontos analisados, e que depende, para além do grau de grafitização, da orientação do feixe do laser relativamente à orientação dos planos do cristal de grafite (Wang et al. 1989). Pelo que, se assumir que um dos parâmetros é constante, o outro pode ser comparado entre as amostras (Wopenka & Pasteris 1993). Assim, os estudos de micro-espectroscopia Raman foram conduzidos de tal modo que o ângulo entre o eixo **c** do cristal e o eixo óptico do feixe de laser fosse, sempre que possível, de zero.

### 3.2.4. Difracção de raios-X

As análises de difracção de raios-X foram efectuadas no Laboratoire de Chimie Minerale Appliquée da Universidade de Nancy (França) num difractómetro com um monocromador de quartzo, tendo sido utilizado um anticátodo de molibdénio e as amostras colocadas num tubo de vidro de Lindemann de diâmetro=1 mm, com rotação

contínua; raios-X incidiram sobre o concentrado orgânico resultante da actuação dos ácidos na rocha total e da separação por densidade, baseando-se essencialmente:

- nas posições e largura das reflexões (001), representativas da organização dos planos perpendiculares ao eixo c (distância média interplanar). O limite inferior corresponde a um carbono não grafitizado, com distância interplanar de 3,45Å±0,01 e com largura a meia altura do pico de reflexão (004) próxima de $\Delta\theta$ =0,3°. O limite superior corresponde à grafite natural de Madagáscar, com distância interplanar de 3,35Å±0,002 e largura a meia altura de $\Delta\theta$ =0,06°;

- na pequena largura e intensidade da reflexão (112) relativamente à reflexão (110). Um carbono bem grafitizado apresenta uma reflexão (112) com maior intensidade que a reflexão (110), mas com a mesma largura. Um carbono não grafitizado não apresenta a reflexão (112);

- na largura das riscas (hk0), um bom indicador da dimensão dos domínios ordenados no plano;

- nas reflexões (10l), representativas das translações presentes no carbono: fase hexagonal, fase romboédrica, ausência de translações e grafite mais ou menos turbostrática.

De notar que estas análises fornecem resultados para os concentrados totais, não considerando a heterogeneidade das amostras (tipos de MOD, matriz).

## 4. Áreas estudadas

Foram seleccionadas quatro áreas do Orógeno Hercínico português bem caracterizadas geologicamente e que possuem sequências litológicas idênticas, essencialmente litologias filitosas com e sem matéria orgânica, da mesma idade (Ordovícico superior a Devónico inferior) mas afectadas por diferentes graus de metamorfismo.

### Localização geográfica

O presente estudo foi efectuado em quatro áreas distintas do Norte de Portugal: a área a Oeste de Vila Pouca de Aguiar (VPAO), a área de Chaves, a área a Este de Vila Pouca de Aguiar (VPAE) e a área de Valongo.

As áreas de VPAO, Chaves e VPAE localizam-se na província de Trás-os-Montes e Alto Douro e estão englobadas na folha 6-Chaves da Carta Geológica de Portugal à escala 1/100000 (não publicada), mais propriamente nas folhas 6B, 6C e 6D da Carta Geológica de Portugal à escala 1/50000.

A área de VPAO localiza-se, mais concretamente a Oeste da grande falha Régua-Verin - na folha 6C-Cabeceiras de Basto da Carta Geológica de Portugal à escala 1/50000 - e compreende a parte Sudeste da folha 59 (Dornelas) e a parte Nordeste da folha 73 (Ribeira de Pena) dos Serviços Cartográficos do Exército à escala 1/25000. O essencial do trabalho decorreu próximo a Ribeira de Pena.

A área de Chaves situa-se próximo da cidade de Chaves, junto à antiga linha dos Caminhos de Ferro do Tâmega, mais propriamente na parte Noroeste da folha 47 (Chaves-Sul) dos Serviços Cartográficos do Exército à escala 1/25000, pertencente à folha 6B-Chaves da Carta Geológica de Portugal à escala 1/50000.

Por sua vez, a área de VPAE localiza-se a Este de Vila Pouca de Aguiar e da grande falha Régua-Verin e abrange a parte central da folha 60 (Vidago), a parte Sudeste da folha 61 (Loivos), a parte Sudeste da folha 74 (Vila Pouca de Aguiar), a metade Este e a parte Sudoeste da folha 75 (S$^{ta}$. M$^{a}$. de Émeres), da Carta Militar de Portugal à escala 1/25000, as quais fazem parte da folha 6D-Vila Pouca de Aguiar da Carta Geológica de Portugal à escala 1/50000.

A área de Valongo situa-se na região do Douro Litoral, a Nordeste do Porto. Esta área é abrangida pela folha 9D-Penafiel da Carta Geológica de Portugal à escala 1/50000, mais propriamente pela sua parte Sudoeste, e pertence à folha 123 (Valongo) dos Serviços Cartográficos do Exército à escala 1/25000.

## 5. Enquadramento geológico

As áreas estudadas localizam-se na Zona Centro-Ibérica (ZCI) e na Zona Galiza Média Trás-os-Montes (ZGMTM) (Fig. 2), a primeira essencialmente constituída por terrenos autóctones e a segunda por parautóctones e alóctones. O conjunto foi estruturado pela acção de três fases (Ribeiro 1974; Noronha et al. 1979; Dias & Ribeiro 1994):

- a primeira fase ($D_1$) gerou dobras com orientações e vergências diferentes nos terrenos autóctones, parautóctones e alóctones, mas com orientação dominante NW-SE, definindo um plano axial vertical no autóctone e pouco inclinado no parautóctone;

- a segunda fase ($D_2$) está essencialmente representada no parautóctone e no alóctone e acentua a vergência dos dobramentos para SE com dobras deitadas de flanco inverso;

- a fase de deformação $D_3$ afectou o autóctone, parautóctone e alóctone de modo semelhante, originando dobras de plano axial vertical de direcção N120°E. Simultaneamente com $D_3$ desenvolveram-se zonas de cisalhamento dúctil;

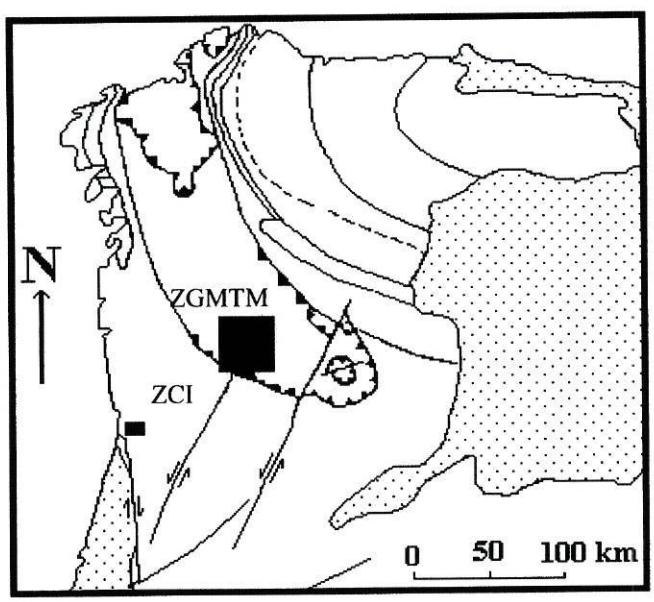



Fig. 2: Enquadramento das áreas estudadas nas unidades geotectónicas do Maciço Ibérico

- as fases de deformação tardias (dúcteis-frágeis e frágeis) desenvolveram principalmente sistemas conjugados de fracturas de direcção NNE/SSW e NNW/SSE, o primeiro e o mais representado, com movimentação esquerda e o segundo com movimentação direita. As falhas Régua-Verin e Vilariça representam os principais exemplos do sistema NNE-SSW.

As Zonas Centro-Ibérica e Galiza Média Trás-os-Montes têm como característica mais marcante a existência de um magmatismo hercínico importante. Estas zonas estão representadas por dois grupos de granitos hercínicos: o dos granitos de duas micas, e o dos granitos biotíticos com plagioclase cálcica; os primeiros dominantemente sin-$D_3$ e os segundos tardi e pós-$D_3$ (Ferreira et al. 1988).

A geologia da ZGMTM é caracterizada pela sobreposição de unidades estruturais separadas por carreamentos. Estas unidades, de carácter alóctone ou parautóctone, apresentam individualidade não só estratigráfica como estrutural e metamórfica. O limite da ZGMTM é marcado por um carreamento maior, que sobrepõe as unidades alóctones e parautóctones às unidades autóctones da ZCI.

Segundo Dallmeyer et al. (1997), o Domínio Xistoso da ZGMTM tem uma evolução tectono-metamórfica com grande afinidade com os domínios autóctones da ZCI. Ribeiro (1974) definiu como Domínio Peritransmontano o conjunto de sequências estratigráficas das unidades parautóctones da ZGMTM correlacionáveis com as unidades autóctones da ZCI. Todavia, no domínio parautóctone da ZGMTM, a sequência estratigráfica está representada, desde o Silúrico ao Devónico, com grandes variedades litológicas e frequentes contactos tectónicos, enquanto que no domínio autóctone da ZCI a sequência está representada, desde o Câmbrico até ao Carbonífero, com algumas discordâncias e lacunas (Pereira & Ribeiro 1992).

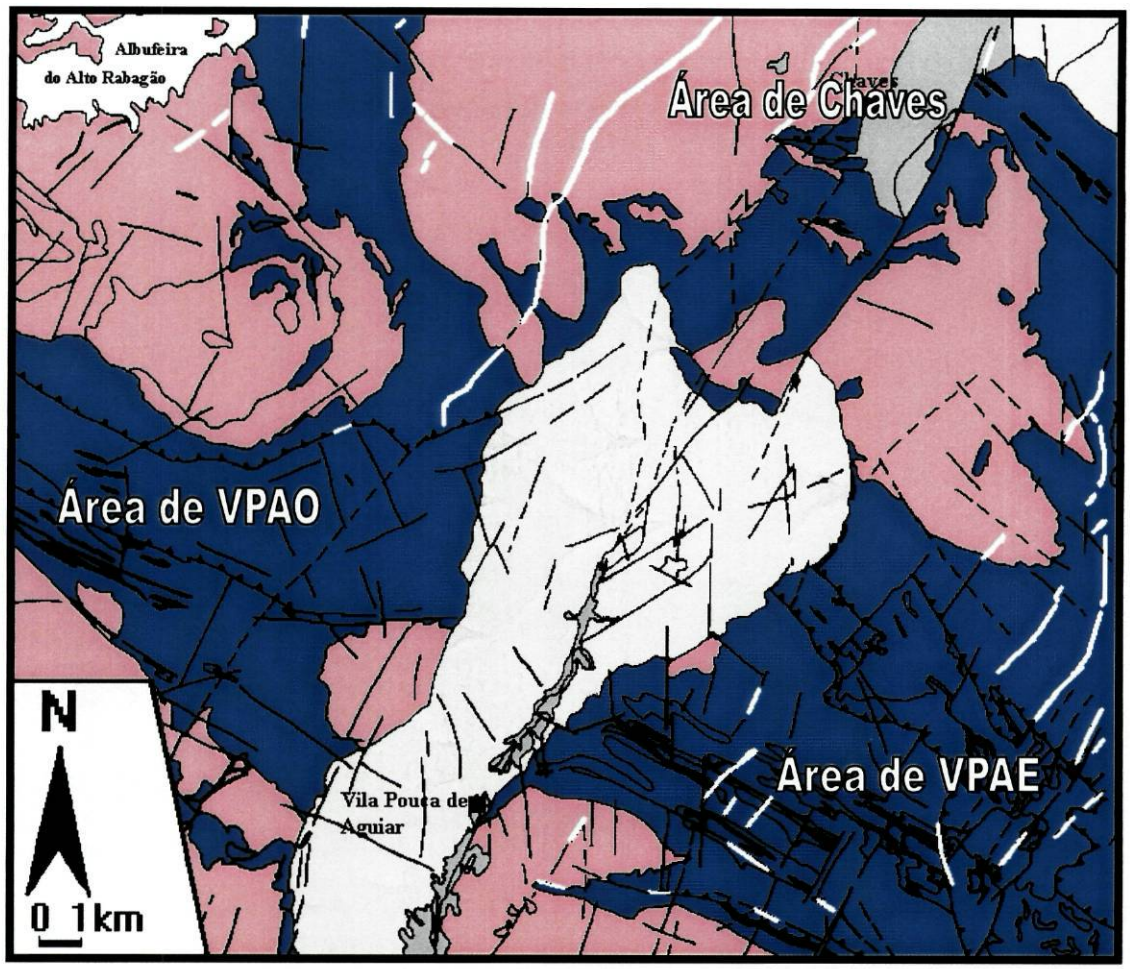
## 5.1. Área a Oeste de Vila Pouca de Aguiar (VPAO)

Esta área localiza-se no parautóctone da ZGMTM e é constituída por formações metassedimentares do Silúrico inferior, enquadradas por granitos hercínicos sin- e pós-tectónicos (Noronha 1983, 1992) (Fig. 3).

Os estudos levados a cabo pelo mesmo autor permitiram a individualização de três unidades litoestratigráficas: uma unidade em posição estratigráfica superior ($S^c$), dominantemente constituída por xistos pelíticos e metagrauvaques com intercalações de rochas calcossilicatadas e vulcanitos ácidos; uma unidade em posição estratigráfica inferior à anterior ($S^b$), caracterizada por xistos pelíticos e quartzofilitos com intercalações de quartzitos, liditos, ampelitos e rochas calcossilicatadas; e uma unidade em posição estratigráfica mais inferior relativamente às outras ($S^a$), que compreende xistos negros com ampelitos e liditos, algumas rochas calcossilicatadas e quartzitos.

As rochas desta área foram afectadas por três fases de deformação dúctil, das quais a $D_2$ foi a responsável pela principal xistosidade cartografável na área e cuja direcção varia entre N100° e N130°, e que transpõe a xistosidade anterior $S_1$. A fase $D_3$ é a responsável pelos grandes dobramentos da região, cujo eixo mergulhante (5 a 30°) apresenta um azimute de N290° a N310°.

Noronha (1983) propõe para este sector a Oeste da falha Régua-Verin um metamorfismo progressivo, cujo pico térmico terá sido condicionado pela instalação dos granitos de duas micas sintectónicos, num nível estrutural baixo. Este posicionamento estrutural reflecte-se no facto do pico térmico nos níveis estruturais mais baixos estar temporalmente muito próximo da instalação dos granitos, sendo simultâneo do tempo de subida e instalação desses granitos sintectónicos, implicando o paralelismo das isógradas relativamente aos corpos graníticos. Assim, Noronha & Ribeiro (1983) propõem que o metamorfismo terá tido o seu início posteriormente a $D_1$, mais propriamente antes de $D_2$, com um aumento de temperatura e pressão até ser atingida a isógrada da andaluzite (ante-$D_3$), em condições de temperatura de aproximadamente 500 °C e de pressão de entre 350 e 400 MPa. Propõem ainda a existência de metamorfismo de contacto - isógrada da cordierite (posteriormente a $D_3$) - provocado pela intrusão de granitos pós-tectónicos que se terá desenvolvido a temperaturas de 550 °C e a pressões de 200 MPa.




**LEGENDA**

DEPÓSITOS DE COBERTURA

Sedimentos do Quaternário

ROCHAS METASSEDIMENTARES

Rochas metassedimentares do Paleozoico
* xistos negros e liditos

ROCHAS GRANITÓIDES

Granitos de duas micas sintectónicos

Granitos pós-tectónicos

FILÕES

Quartzo

Fig. 3: Enquadramento geológico das áreas de VPAO, Chaves e VPAE, adaptação da folha 2 da Carta Geológica de Portugal, 1:200 000.

## 5.2. Área de Chaves

Esta área situa-se na ZGMTM em terrenos parautóctones (Fig. 3). A bibliografia geológica a ela relativa diz respeito à cartografia geológica da Carta 6B-Chaves e à Notícia Explicativa da mesma. Bibliografia abundante é dedicada sobretudo às fontes termais.

Nesta área, foram assinaladas nas diferentes unidades geológicas as seguintes litologias (Teixeira 1974): xistos metamórficos, xistos grafitosos e liditos com *Monograptus*, pertencentes provavelmente ao Silúrico; xistos quartzíticos metamorfizados, provavelmente do Ordovícico; e xistos andaluzíticos e alguns conglomerados silicificados pertencentes ao Complexo Xisto Grauváquico. Este conjunto encontra-se rodeado por afloramentos de rochas graníticas.

Os estudos estruturais são escassos e dizem essencialmente respeito à depressão de Chaves associada à falha Régua-Verin (Teixeira 1947/1948, 1974; Baptista 1990, 1998; Baptista et al. 1993). Todavia, a área encontra-se intensamente fracturada (direcção dominante NE-SW), sendo disso prova a vasta gama de rochas filonianas que preenchem as fracturas.

Relativamente ao metamorfismo da área, é apenas referido por Teixeira (1974) que os xistos do Silúrico se apresentam muito metamorfizados, aparecendo nas extensas manchas xistentas xistos andaluzíticos que formam encraves nos granitos.

## 5.3. Área a Este de Vila Pouca de Aguiar (VPAE)

Esta área localiza-se na ZGMTM (parautóctone), cujos metassedimentos pertencem a uma sequência cuja idade é atribuída ao Ordovícico superior/Devónico inferior, enquadrados por granitos hercínicos sintectónicos e pós-tectónicos (Fig. 3).

Estudos tectono-estratigráficos e litogeoquímicos efectuados nos metassedimentos desta área por M.A. Ribeiro (Ribeiro et al. 1995, 1997; Ribeiro 1998) revelaram a presença de litologias ricas em matéria orgânica (liditos e xistos negros), litologias com contribuição vulcânica de carácter ácido e litologias com importante contribuição básica.

Com base em estudos litoestratigráficos, a mesma autora distinguiu na área dois domínios estruturais: o Domínio Estrutural de Três-Minas (DETM) e o Domínio Estrutural de Carrazedo (DEC). Diferentes características estruturais e litológicas foram encontradas nos dois domínios, todavia ambos são caracterizados pela ocorrência de litologias ricas em matéria orgânica: no DEC, predominantemente xistos negros e no DETM liditos.

Os metassedimentos desta área apresentam o efeito das três fases de deformação de idade hercínica - $D_1$, $D_2$ e $D_3$, em que $D_1$ desenvolve uma xistosidade bem marcada e $D_2$ está relacionada com os carreamentos responsáveis pelo carácter parautóctone do Domínio Peritransmontano (Ribeiro 1974), desenvolvendo uma foliação do tipo *"shear cleavage"* que transpõe a clivagem anterior, em especial nas litologias mais pelíticas, e é a foliação principal no DEC. Esta fase é pouco marcada no DETM. Por sua vez, $D_3$ afecta todas as unidades e consiste numa clivagem de crenulação sub-vertical de direcção N120°E e mais tardiamente de cisalhamentos dúcteis N120° a N130° (direitos) e N70° (esquerdos) (Iglésias & Ribeiro 1981).

O DETM é essencialmente caracterizado por uma estruturação marcada pela fase $D_3$. No DEC, a estruturação é sub-horizontal e resulta essencialmente da actuação da fase $D_2$ sobre a estruturação resultante de $D_1$.

A deformação frágil-dúctil tardi $D_3$ é essencialmente representada por um sistema de fracturas de tensão N40° a N50°E. Durante e posteriormente a esta fase, ambos os domínios foram intruídos por granitos de duas micas sintectónicos e granitos biotíticos pós-tectónicos.

A primeira fase de deformação frágil, que é habitualmente referida por $D_4$ é caracterizada por dois sistemas conjugados de direcção N10°W e N20°E, o primeiro com movimentação direita e o segundo com movimentação esquerda (Ribeiro et al. 1979; Baptista et al. 1993). A falha regional Régua-Vila-Real-Verin (N10°E), situada nesta área, controlou a implantação do granito biotítico pós-tectónico de Vila Pouca de Aguiar, é uma estrutura $D_4$.

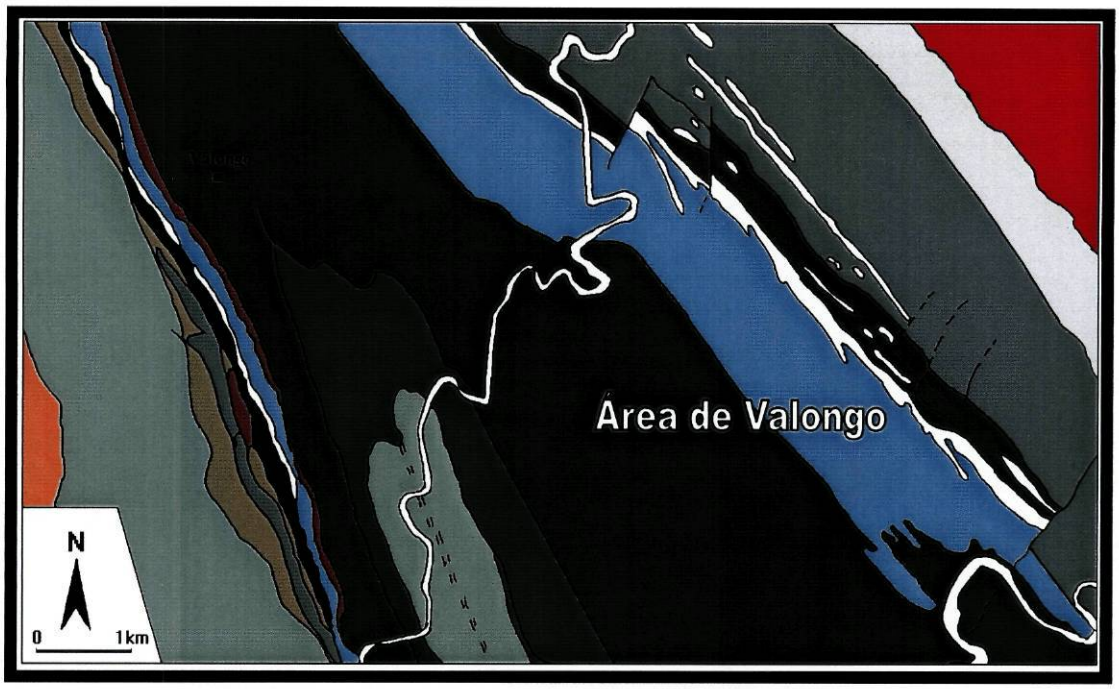
Ribeiro (1998) considera que o metamorfismo regional que afecta esta área atingiu a zona da biotite no DEC e a zona da clorite no DETM. No DETM, e em locais próximos do granito de duas micas da Gralheira, podem ser encontradas as zonas da biotite e da andaluzite. A autora propõe que durante $D_1$ e $D_2$ se tenha verificado um

aumento de pressão e temperatura até serem atingidas temperaturas entre 350 e 450 °C e pressões entre 350 e 400 MPa; posteriormente a $D_2$, verificou-se um período isobárico (pressão entre 300 e 350 MPa) com um aumento de temperatura, tendo sido atingido um pico térmico em $D_3$; e que posteriormente se verificaram condições de metamorfismo retrógrado.

### 5.4. Área de Valongo

Esta área, ao contrário das anteriores, localiza-se na ZCI e portanto corresponde a unidades autóctones, e compreende uma sequência estratigráfica que está representada desde o Câmbrico até ao Carbonífero (Fig. 4).

A estrutura da região é caracterizada pelo Anticlinal de Valongo, cujo núcleo é ocupado por terrenos do Câmbrico (Pereira & Ribeiro 1992) e constituído essencialmente por alternâncias de xistos e grauvaques (Complexo Xisto Grauváquico) e os flancos por terrenos do Ordovícico, Silúrico e Devónico (Medeiros et al. 1980). O Ordovícico compreende uma sequência que, da base para o topo, é constituída pelas seguintes formações (Pereira & Ribeiro 1992): Formação de S$^{ta}$ Justa, essencialmente composta por quartzitos com níveis de siltitos e conglomerados; Formação de Valongo, composta por uma sequência monótona de xistos ardosíferos; Formação de Sobrido, que apresenta uma espessa bancada de quartzitos aos quais se seguem grauvaques. No Silúrico foram definidas três unidades (Pereira & Ribeiro 1992): a Unidade dos Xistos Carbonosos Inferiores, constituída por xistos ampelitosos com intercalações de liditos; a Unidade dos Xistos Carbonosos Superiores, constituída por xistos cinzentos com frequentes níveis de ampelitos, liditos e ftanitos; e a Formação de Sobrado, constituída por um nível inferior de grés imaturos com óxidos de ferro, um nível médio com alternâncias de filitos e metagrauvaques com alguns leitos de siltitos e quartzitos e um nível superior com alternâncias de filitos cinzentos a negros com metassiltitos claros. Por sua vez, o Devónico está confinado a pequenas escamas tectónicas que se alongam com a mesma orientação do Carbonífero da Bacia Carbonífera do Douro. No contacto com esta bacia, encontram-se xistos micáceos cinzentos escuros, com leitos intercalados de arenito fino e que passam gradualmente a quartzito.




**LEGENDA**

ROCHAS METASSEDIMENTARES

Carbonífero

Devónico

Silúrico

Ordovícico

"Complexo Xisto-Grauváquico"

Corneanas

ROCHAS GRANITÓIDES

Granitos hercínicos

Fig. 4: Enquadramento geológico da área de Valongo, simplificação da Carta Geológica de Portugal, folha 9D-Penafiel, 1:50 000

O Carbonífero desta área encontra-se representado pela Bacia Carbonífera do Douro, cuja sequência estratigráfica é representada pela Formação da Serrinha (Jesus 1987), constituída por brechas e conglomerados, arenitos de várias granulometrias, siltitos, lutitos e carvão.

Uma vez que esta área se situa no autóctone, aqui actuaram fundamentalmente as fases de deformação $D_1$ e $D_3$ (Ribeiro & Pereira 1992). A estrutura desta área (Antiforma de Valongo) foi essencialmente gerada na primeira fase de deformação hercínica ($D_1$). Durante a fase $D_3$, geraram-se cisalhamentos que interseptaram a estrutura principal e que permitiram a instalação dos granitos hercínicos.

Segundo Ribeiro (1992), o metamorfismo desta área - Domínio do Antiforma de Valongo - encontra-se associado à fase $D_1$, com uma evolução metamórfica desde o muito baixo grau até ao baixo grau. Também Couto (1993) refere que na área o grau de metamorfismo não ultrapassa a fácies dos xistos verdes.

## 6. Estudo dos veios de quartzo

### 6.1. Veios metamórficos

Foram estudados veios de quartzo de espessura milimétrica concordantes com a foliação regional em litologias filitosas com ou sem matéria orgânica das áreas de VPAO, Chaves, VPAE e Valongo. O aspecto microscópico dos veios de quartzo nestas litologias é idêntico nas diferentes áreas e apresentam-se nas fotos 1 e 2 os aspectos correspondentes às litologias ricas em matéria orgânica e a filitos.




Foto 1: Aspecto microscópico dos veios de quartzo encaixados em xisto negro (NX)

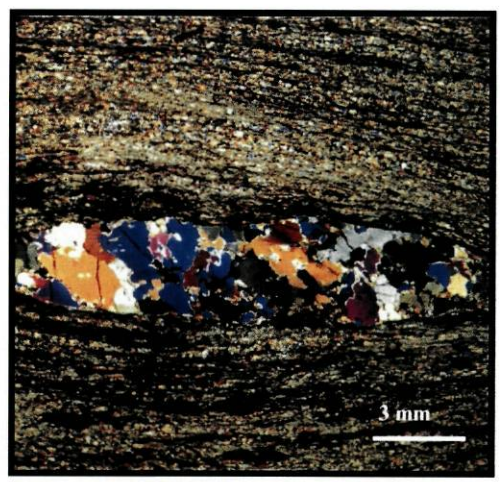



Foto 2: Aspecto microscópico de um veio de quartzo encaixado num filito (NX)

#### 6.1.1. Tipologia do quartzo

Nos veios de quartzo do conjunto das amostras estudadas foram identificados ao microscópio três tipos de quartzo:

- Q1A: quartzo em cristais xenomórficos de aspecto leitoso em resultado do elevado número de inclusões fluidas que possui e que são na sua maioria de pequeno tamanho (<10 μm). Este quartzo apresenta-se bastante deformado, sendo a intensidade de deformação evidenciada pela forte extinção ondulante e desenvolvimento de subgranulação (Foto 3).




Foto 3: Q1A, grãos de quartzo deformados rodeados por subgrãos recristalizados (NX)

- Q1B: quartzo em cristais sub-automórficos, e com pontos triplos intergranulares, que se apresenta pouco deformado (Foto 4).

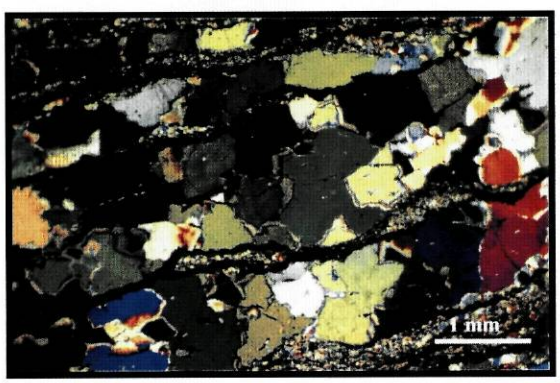



Foto 4: Q1B, grãos de quartzo que apresentam fraca deformação (NX)

- Q2: quartzo com textura em mosaico, a maior parte das vezes resultante da recristalização dos quartzos Q1. Na generalidade dos exemplos estudados não apresenta deformação. Este tipo de quartzo ocorre em três zonas distintas:

- nas junções entre os grãos de quatzo Q1A e Q1B e, neste caso, apresenta pontuações negras que correspondem a IF decrepitadas (Foto 5);

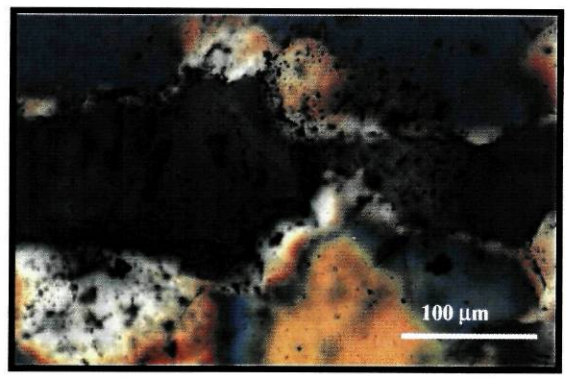



Foto 5: Q2, aspecto da recristalização intergranular. As manchas escuras de pequena dimensão são inclusões fluidas decrepitadas (NX)

- em aglomerados microcristalinos, sem inclusões (Fotos 6);

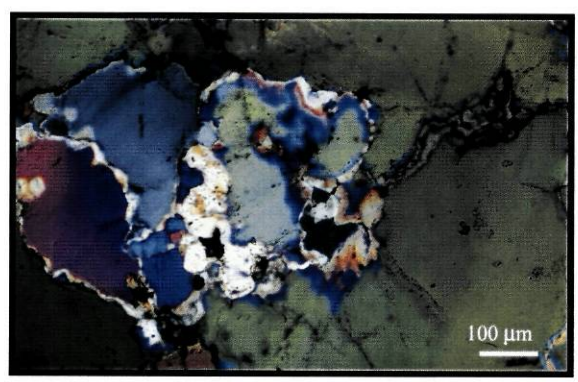



Foto 6: Q2, quartzo recristalizado em cristais de pequena dimensão (NX)

- nos bordos recristalizados do quartzo Q1B, apresentando IF pseudo-secundárias em Planos de Inclusões Fluidas (PIFs) de comprimento variável (Foto 7).

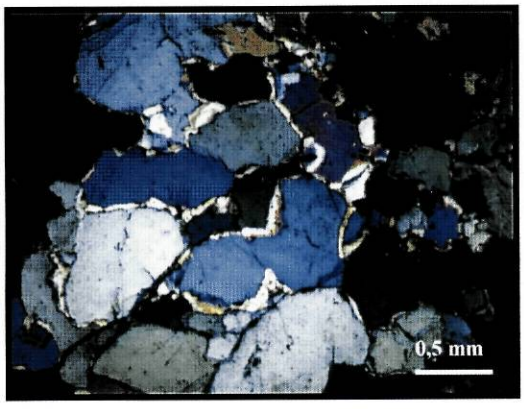



Foto 7: Quartzo recristalizado a bordejar os grãos de quartzo automórfico (NX)

Os quartzos Q1A e Q1B são os tipos de quartzo mais frequentemente encontrados nos veios estudados e, relativamente ao processo metamórfico, são sin-a tardi metamórficos. Estes quartzos apresentam-se frequentemente fracturados. De acordo com a classificação de Simmons & Ritcher (1976), observam-se microfracturas de dois tipos nestes quartzos: microfracturas de bordo de grão (que se iniciam no bordo do grão e que não passam de um grão para outro) (Foto 8) e microfracturas intergranulares (que atravessam vários grãos) (Foto 9). As fracturas observadas encontram-se na sua maioria preenchidas por inclusões fluidas.

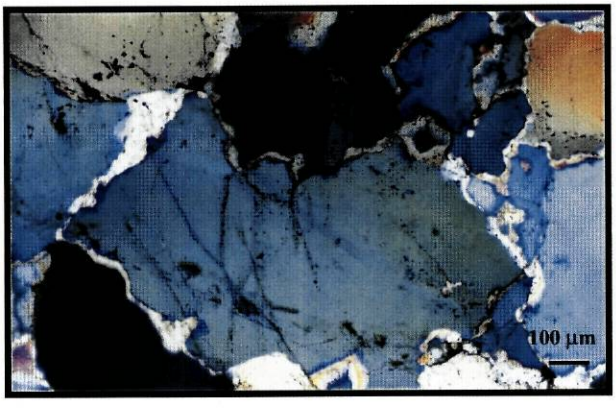



Foto 8: Microfracturação de bordo num grão de quartzo (NX)

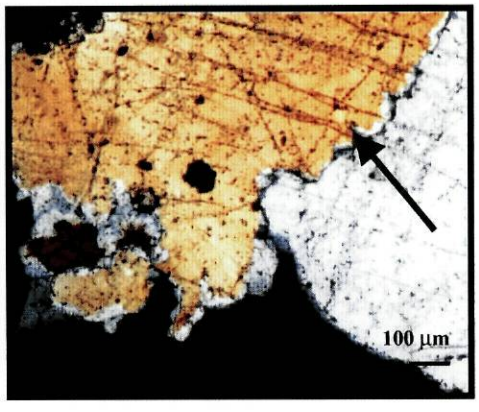



Foto 9:Microfracturação intergranular (NX)

Referem-se de seguida algumas noções teóricas acerca da microfracturação deste tipo de materiais, dado que grande parte das inclusões fluidas por nós observadas e estudadas se encontram a preencher essas microfracturas.

Quando a tensão de deformação excede o limite de resistência do material, em determinadas condições de pressão e temperatura, formam-se fracturas. A resistência à deformação é mais pequena ao longo de planos de clivagem, de fronteiras entre grãos e da superfície interna como resultado da corrosão por fluidos quimicamente activos (Kranz 1983). Este autor refere que a deformação pode ser induzida mecânica ou termicamente e, quando a primeira não é suficiente, diferenças de temperatura podem causar a nucleação das microfracturas. Este processo é geralmente acompanhado pela expansão (ou contracção) térmica diferencial entre grãos com diferentes elasticidades e condutividades térmicas ou entre grãos com características físicas semelhantes mas com diferentes orientações.

Experiências realizadas em rochas cristalinas mostraram que o valor absoluto da temperatura, a razão de aquecimento e arrefecimento, a história térmica e a mineralogia podem afectar o número e as características das microfracturas induzidas termicamente; assim, foi detectada por emissões acústicas, fracturação significativa a cerca de 200 °C em quartzitos (Johnson et al. 1978 in Kranz 1983).

Kranz (1983) refere que a quantidade de quartzo numa rocha tem um efeito significativo na microfracturação induzida termicamente, devido ao seu coeficiente de expansão térmica relativamente grande e anisotrópico.

Para Yardley (1986), a redução da permeabilidade durante a recristalização sin-metamórfica impede o escape dos fluidos que estão a ser gerados, provocando um aumento da pressão dos mesmos e levando à formação de fracturas discretas. Também McCaig (1988) refere que, durante o metamorfismo progressivo, a geração de fluidos a partir das reacções metamórficas pode produzir uma pressão de fluido supralitostática e levar à fracturação hidráulica.

Relativamente ao preenchimento de microfracturas, Smith & Evans (1984) demonstraram que as microfracturas abertas no quartzo têm uma vida geológica curta a

temperaturas iguais ou superiores a 200 °C e descreveram o mecanismo responsável pela cicatrização das mesmas. Este mecanismo denomina-se *crack healing* e é através dele que se formam planos de inclusões fluidas (PIFs *).

Shelton & Orville (1980) e Pêcher (1981 in Smith & Evans 1984) demonstraram que o processo de *crack healing* prossegue rapidamente a 600 °C e defenderam que se tratava de um processo activado termicamente e que o tempo de vida de uma fractura aberta era consideravelmente encurtado com o aumento da profundidade.

O mesmo processo será acelerado por adição de outros efeitos que reduzam a porosidade, nomeadamente a deformação, a dissolução de fluidos supersaturados e as reacções químicas entre os minerais.

(*) O processo de formação de PIFs começa com uma dissolução diferencial do bordo da microfractura, ao gerarem-se gradientes de potencial que provocam o transporte de massa e a formação de canais. Por precipitação de sílica, o canal cicatriza e nele é aprisionado o fluido (Smith & Evans 1984).

A evolução do processo tende a deslocar paulatinamente o bordo da microfractura original sempre que se geram novos condutores cilíndricos. Simultaneamente, os antigos canais transformam-se em formas cada vez mais esféricas e muito mais estáveis, por dissolução do quartzo em determinadas zonas e por precipitação noutras. Esta transformação (processo de *necking down*) implica uma redução da energia total entre o sólido e o fluido, enquanto o volume total de espaços vazios permanecer constante. O resultado final do processo é a formação de várias inclusões pequenas, que têm o mesmo volume global que a inclusão inicial (tubular) mas uma menor quantidade de energia superficial. Praticamente todas ou quase todas as inclusões secundárias ou pseudo-secundárias são o resultado de um processo de *necking-down* (Roedder 1984).

No estado final deste processo, estariam representados planos de inclusões fluidas, com formas esféricas ou em cristal negativo.

Este processo de estrangulamento pode ser produzido depois da fase vapor ou dos minerais filhos terem nucleado, por diminuição da temperatura, de tal maneira que levam a um aprisionamento heterogéneo das diferentes fases do sistema. Tal é facilmente detectado se as proporções das fases variam consideravelmente nas diferentes inclusões num mesmo plano. Nesse caso, tais inclusões não devem ser tidas em conta para o estudo, uma vez que os volumes molares das fases variam relativamente ao do fluido inicial, assim como a temperatura mínima

de aprisionamento. Se, pelo contrário, observarmos uma distribuição de fases mais ou menos homogénea dentro do grupo de inclusões, poderemos deduzir que o aprisionamento do fluido se produziu quando o fluido era ainda homogéneo.

Pelo que foi dito e pelas observações petrográficas pensamos que as microfracturas de bordo de grão observadas nos quartzos Q1A e Q1B se formaram durante o processo de metamorfismo, pelo que os fluidos nelas aprisionados como IF serão contemporâneos ou ligeiramente posteriores ao mesmo processo.

### 6.1.2. Estudos de inclusões fluidas em rochas metamórficas

#### Estudo de inclusões fluidas

No interior dos minerais ocorrem frequentemente inclusões fluidas que podem conter uma relíquia da fase ou das fases fluidas que intervieram na sua génese e/ou evolução. Assim, o estudo das IF tem um papel muito importante na reconstituição das condições físico-químicas de formação dos minerais e das rochas. No entanto, esse estudo está condicionado por duas hipóteses fundamentais: a de que o fluido aprisionado é representativo da solução original e a de que uma vez aprisionado o fluido não pode ser modificado.

Assim, os fenómenos posteriores ao aprisionamento podem invalidar a primeira hipótese, nomeadamente por fuga do fluido (*leakage*) ou porque a forma da inclusão e consequentemente o seu volume se modificaram por estrangulamento (*necking-down*), posteriormente à sua formação.

Geneticamente, as IF podem ser classificadas em três tipos:

- primárias: as que constituem um testemunho do fluido presente no momento da cristalização do mineral;

- secundárias, as que são posteriores à cristalização e testemunham, por exemplo, um período de fracturação ou de recristalização;

- pseudo-secundárias: as que têm aparência de secundárias mas um significado semelhante ao das primárias, pois testemunham um fluido contemporâneo de um dado período de crescimento de um cristal.

## Inclusões fluidas metamórficas

Apesar de existirem investigações em inclusões fluidas de vários contextos crustais, o estudo de IF em rochas metamórficas é talvez o mais difícil, dado que a deformação que acompanha o metamorfismo implica a sua frequente decrepitação e *necking down*. Adicionalmente, nos minerais metamórficos, as inclusões são raras e tipicamente muito pequenas (<15μm). As investigações mais comuns, neste tipo de rochas, são as efectuadas em veios de quartzo sinmetamórficos concordantes com a foliação metamórfica, uma vez que é onde as IF aparecem mais abundantemente. O quartzo é o mineral mais apropriado para o estudo das IF em rochas metamórficas, pois para além de ter a vantagem de não possuir clivagem, é capaz de resistir à alteração causada pela interacção fluido/mineral e participa em quase todas as reacções metamórficas, quer de metamorfismo crescente quer de metamorfismo retrógrado.

As inclusões fluidas em rochas metamórficas formam-se a partir de fluidos gerados na rocha aquando do metamorfismo (desidratação) ou introduzidos depois do pico do metamorfismo, durante o arrefecimento e durante o "uplift". Assim, a interpretação das diferentes gerações de inclusões fluidas preservadas em minerais metamórficos pode ajudar à compreensão da história metamórfica, nomeadamente de eventos de recristalizações específicas e/ou de deformação, entre outros.

## Cronologia das inclusões fluidas metamórficas

Hollister & Burruss (1976 in Crawford 1981), referindo-se à cronologia das inclusões fluidas preservadas em rochas metamórficas, consideram que elas foram aprisionadas durante ou após o pico metamórfico e que as IF isoladas são as mais antigas e com fluidos de maior densidade, seguidas pelas que ocorrem em grupos e, finalmente, pelas que ocorrem em PIFs e contêm fluidos geralmente de densidade mais baixa.

A recristalização metamórfica, o crescimento dos grãos devido ao aumento da temperatura e a eliminação dos defeitos da estrutura cristalina, vão implicar segundo Crawford & Hollister (1986), que durante o metamorfismo progressivo, as IF mais

antigas aprisionadas a baixas temperaturas sejam geralmente destruídas à medida que a temperatura da rocha aumenta.

### Dados obtidos a partir do estudo das IF de minerais metamórficas

O estudo das inclusões fluidas em rochas metamórficas fornece informação acerca das condições de metamorfismo, pressão e temperatura, da composição da fase fluida presente durante o metamorfismo e da sua evolução durante o crescimento metamórfico do mineral (Crawford 1981).

### Cálculo das condições de Pressão e Temperatura de aprisionamento

Se as condições de pressão e temperatura forem conhecidas por um geotermómetro ou geobarómetro que não as inclusões fluidas, então a partir do estudo das IF aprisionadas durante o pico metamórfico poder-se-à calcular isócoras (linhas de igual densidade num plano P-T) que se projectam ao longo dessas condições (Rich 1975 e Burruss 1977 in Crawford 1981).

Hollister et al. (1979 in Crawford 1981) numa abrangente revisão que fizeram de IF associadas ao metamorfismo regional de cinco zonas diferentes, mostraram a existência de boas correlações entre as condições do metamorfismo deduzidas pelas paragéneses minerais e as obtidas pelo estudo de inclusões fluidas aprisionadas durante o evento metamórfico. No entanto, segundo Sterner et al. (1989), o frequente desacordo entre as condições P-T calculadas a partir do estudo das inclusões fluidas de rochas metamórficas e os valores calculados a partir dos equilíbrios minerais sugere que as inclusões formadas durante os estádios iniciais do metamorfismo regional possam continuar a reequilibrar em resultado das diferenças de pressão, pelo que a composição do fluido e a sua densidade vão variando. De facto, estes autores, ao estudarem inclusões sintéticas de água pura, verificaram que estas apresentavam variações na densidade e, assim, concluíram que as isócoras calculadas para inclusões fluidas de terrenos metamórficos não representam nem a trajectória máxima nem a mínima.

**Influência da paragénese mineral e do grau de metamorfismo na composição das inclusões fluidas**

Nas rochas metamórficas, questiona-se frequentemente, se a composição da fase fluida será sempre controlada pela paragénese mineral local, isto é, se as inclusões fluidas nas rochas metamórficas preservam os fluidos libertados durante as reacções metamórficas, ou se o grau de metamorfismo, entre outros factores, afectam essa composição.

Assim, Yardley (1994) defendeu que as espécies dominantes do fluido estão primariamente dependentes da composição da sequência sedimentar que sofre metamorfismo, nomeadamente da proporção de argilas, carbonatos e da degradação da matéria orgânica.

**- Fluidos carbónicos ($H_2O$-$CO_2$-$CH_4$)**

Estudos de Hollister & Burruss (1976 in Crawford 1981) em inclusões fluidas aprisionadas durante as condições metamórficas da fácies granulítica em rochas com grafite revelaram quantidades significativas de metano, contudo assinalam que nenhum metano foi detectado em rochas sem grafite.

Burruss (1977 in Crawford 1981) investigou a composição das inclusões fluidas em rochas grafitosas e verificou que as inclusões carbónicas aprisionadas durante o pico do metamorfismo nas rochas da fácies anfibolítica (superior) apresentavam conteúdos baixos em metano, enquanto que algumas inclusões ricas em metano com homogeneização em vapor tinham sido aprisionadas a temperaturas e pressões relativamente baixas. O mesmo autor sugeriu que baixos conteúdos em $CH_4$ em inclusões carbónicas aprisionadas em zonas com elevado grau de metamorfismo podem resultar de modificações posteriores ao aprisionamento, nomeadamente da difusão de $H_2$.

Por sua vez, Ohmoto & Kerrick, Frost e Holloway (1977, 1979 e 1981, respectivamente, in Crawford 1981) consideram que a quantidade de metano presente nas rochas com grafite é função quer do estado de oxidação quer do tipo de circulação dos fluidos (se em sistema aberto ou fechado).

Mullis (1979) confinou a abundância de metano das IF às rochas com baixo grau de metamorfismo. No entanto, Frey et al. (1980) e Holloway (1984) constataram que

fluidos intersticiais com $H_2O$ e $CH_4$ são comuns em rochas grafitosas de baixo e de médio grau.

Bottrell et al. (1990) propuseram que os fluidos ricos em metano encontrados em quartzos sinmetamórficos de litologias grafitosas possam ter-se formado durante os últimos estádios da decomposição térmica do material orgânico ou como resultado da reacção entre as águas dos poros e a grafite durante o metamorfismo. A relação entre a litologia do encaixante e a composição do fluido sugere, segundo estes autores, a existência de um tampão local a controlar a composição do fluido e que o fluido pouco migrou nessas litologias.

Também Shepherd et al. (1991) constataram que as inclusões contendo $CH_4$ eram particularmente desenvolvidas nos locais em que os veios estão associados a rochas grafitosas. Pelo contrário, as IF associadas às litologias não grafitosas apresentavam razões $CO_2/CH_4$ mais elevadas, possivelmente tamponadas por paragéneses pirite-magnetite.

Por sua vez, o conteúdo em $CO_2$ das inclusões fluidas parece estar mais relacionado com o grau de metamorfismo do que com a natureza da rocha encaixante, excepto quando a fugacidade de oxigénio for muito baixa (Yardley 1998). Crawford (1981) sugere que o $CO_2$ se forme por oxidação de espécies como o metano, outros hidrocarbonetos ou a grafite, assim como por reacções de descarbonização.

**- Fluidos aquosos ($H_2O$-NaCl)**

Touray, Crampon, Saliot et al. e Grappin et al. (1970, 1973, 1977 e 1979, respectivamente, in Crawford 1981) demonstraram que as inclusões fluidas aprisionadas em minerais diagenéticos e de metamorfismo de baixo grau associadas a sequências evaporíticas são muito salinas. Poty et al., Hollister & Burruss, Burruss & Hollister e Luckscheiter & Morteani (1974, 1976, 1979 e 1980, respectivamente, in Crawford 1981) observaram fluidos de baixa salinidade, praticamente água, em inclusões aprisionadas em minerais e veios de rochas pelíticas metamorfizadas.

Hollister & Crawford (1981) referiram que as variações na salinidade dos fluidos contidos nas IF podem não estar associadas ao grau de metamorfismo, mas sugerem uma ligação entre os fluidos de elevada salinidade e a presença de sequências evaporíticas metamorfizadas. Relações semelhantes foram propostas por Roedder (1984).

**Origem da salinidade dos fluidos contidos nas inclusões fluidas de minerais metamórficas**

Entre os vários processos que podem alterar a salinidade dos fluidos metamórficos, parecem ser a desidratação dos minerais hidratados os que têm o maior potencial para produzir uma redução da salinidade dos fluidos contemporâneos do pico metamórfico nos diferentes tipos de rochas e nos diferentes graus de metamorfismo. Outros processos, como o da formação de gases hidratados, requerem elevados conteúdos orgânicos e condições de P-T específicas. O "efeito de membrana" que se traduz pelo efeito das rochas reterem os iões, forçando a saída de moléculas de água para zonas menos salinas, segundo um processo de osmose, tornando os fluidos intersticiais mais salinos, foi definido por McKelvey & Milne e Hanshaw (1962 e 1964, respectivamente, in Hanor 1987) para argilas e xistos. Todavia, este processo requer gradientes hidráulicos significativos (Bredehoeft & Col 1963 in Hanor 1987). Contudo, Chave, Manheim & Horn e Manheim (1960, 1968 e 1970, respectivamente, in Hanor 1987) mostraram-se cépticos relativamente à formação de fluidos salinos através deste mecanismo.

Estimativas sobre a composição média de fluidos diagenéticos e metamórficos em terrenos oceânicos mostram que estes fluidos apresentam baixas salinidades, inferiores à da água do mar, que raramente ultrapassam os 5% equivalente em peso de NaCl. Nestes casos, a redução da salinidade do fluido é atribuída essencialmente à desidratação dos minerais silicatados hidratados, que faz assim, aumentar a percentagem de água no fluido. No entanto, em terrenos continentais, os metassedimentos contêm fluidos cujas salinidades variam desde baixos valores até valores que implicam salinidades superiores a 26,3 % equivalentes em peso de NaCl, em que a maior parte das ocorrências de fluidos hipersalinos nos sedimentos é atribuída à interacção com evaporitos ou com fluidos deles derivados (Graham 1998).

Em casos de grau de metamorfismo elevado, podem também ocorrer fluidos hipersalinos mas estes podem, nestas circunstâncias, ser produzidos por processos de imiscibilidade.

Com excepção das reacções que envolvem a halite, supõe-se que os halogéneos $Cl^-$ e $Br^-$ se comportem de forma conservativa, isto é, com teor constante nos processos geoquímicos e, assim, a razão Br/Cl pode ser útil na identificação da origem dos fluidos metamórficos. Todavia, pouca informação existe relativa ao comportamento destes elementos nas reacções metamórficas que envolvem o fluido e os silicatos hidratados e entre fluidos metamórficos imiscíveis, pelo que a aplicação dessa razão na dedução da origem dos fluidos continua por provar. No entanto, dados analíticos de teores de F e Cl em rochas metamórficas foram compilados por Allmann & Koritnig em 1978 e Brehler & Fuge em 1978 (in Graham 1998). Por outro lado, dados relativos a Br e I foram obtidos por e Fuge & Johnson (1986 in Boneβ et al. 1991) e Boneβ et al. (1991). Este últimos estudaram uma série de metapelitos ricos em Al do Maciço de Damara (Namíbia) e concluíram que não existia uma relação clara entre os teores de Cl, o Br e o I e o grau de metamorfismo e que as razões Br/Cl encontradas eram semelhantes à da água do mar, enquanto que as razões I/Cl e I/Br eram 500 vezes superiores, sugerindo que o iodo tenha sido concentrado a partir da água do mar na matéria orgânica.

Estudos experimentais sobre o fraccionamento da razão de Cl/Br entre os minerais e o fluido, levado a cabo por Graham (1998) a temperaturas inferiores a 600 °C, revelaram que em todos os pares mineral-fluido, o Br é preferencialmente excluído da fase mineral relativamente ao Cl. Estes resultados sugerem que, até serem atingidos elevados graus de metamorfismo, se dá uma perda contínua de Br relativamente ao Cl nos minerais metamórficos hidratados. Desta forma, os fluidos libertados durante as reacções de desidratação das rochas metamórficas encontrar-se-ão enriquecidos em Br.

Estudos recentes de Shmulovich (Banks, *com. pessoal*) sobre o fraccionamento do Cl e Br entre as fases líquida e vapor mostram que o Br se concentra preferencialmente na fase vapor relativamente ao Cl.

Outro factor que parece modificar o conteúdo em Br dos fluidos é a adição deste às soluções devido à decomposição da matéria orgânica devido ao metamorfismo até condições que podem atingir a fácies dos xistos verdes (Graham, 1998).

### 6.1.3. Estudo de inclusões fluidas nos veios metamórficos de quartzo das áreas seleccionadas

Foram estudadas inclusões fluidas em veios de quartzo concordantes com a foliação metamórfica, associados a litologias grafitosas (liditos e xistos negros) e não grafitosas (filitos e quartzofilitos) das áreas de VPAO, Chaves, VPAE e Valongo.

Para cada tipo de quartzo identificado nestes veios, foi observado o seu conteúdo em inclusões fluidas e quando se identificou mais do que uma geração de quartzo, o nosso estudo viria a centrar-se no tipo de quartzo contemporâneo do metamorfismo.

#### 6.1.3.1. Tipologia e cronologia dos fluidos contidos nas inclusões fluidas

Nas inclusões fluidas contidas nos quartzos de ambas as litologias das diferentes áreas, foram encontrados três tipos de fluidos:

-Fluidos aquo-carbónicos do Tipo 1 (Fotos 10 e 11)- são representados por IF que ocorrem isoladas ou em pequenos grupos no interior dos grãos de quartzo Q1 A e Q1B, e são primárias quanto à origem. Estas, apresentam formas regulares e são geralmente caracterizadas por um volume de fase aquosa que varia entre 10 e 90%. Nesta tipologia, encontram-se inclusões Lw-c e Lc-w (Valongo), Lw-m (VPAO, Chaves e VPAO), cuja homogeneização se dá em líquido após retracção da fase gasosa e ainda inclusões Vm-w (Chaves), cuja homogeneização global se dá em vapor.

Este tipo de fluidos foi somente encontrado em veios de quartzo associados às litologias grafitosas.

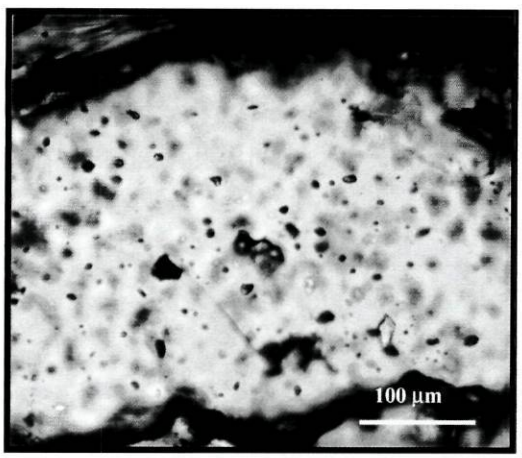



Foto 10: Grupo de inclusões fluidas primárias bifásicas Lw-c

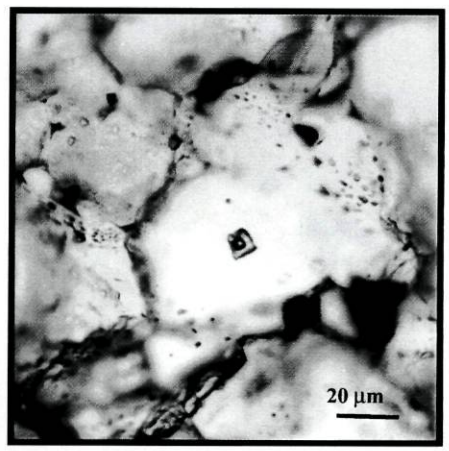



Foto 11: Inclusão isolada primária bifásica Lw-m

-Fluidos carbónicos e aquo-carbónicos do Tipo 2 (Fotos 12 a 14) - estão aprisionados em inclusões fluidas que se apresentam em grupo ou em planos (PIFs). Estas inclusões são de origem primária (P) e pseudosecundária (PS) no quartzo Q2 e secundária (S) no quartzo Q1A e Q1B e apresentam formas regulares muito variadas caracterizadas por um Flw que varia entre 0 e 0,9. Neste tipo, foram identificadas inclusões Lc, Lm, Lc-w, Lm-w, Lw-c e Lw-m, cuja homogeneização se dá em líquido, e inclusões Vc, Vm, Vc-w, Vm-w, Vw-c e Vw-m, cuja homogeneização se dá em vapor.

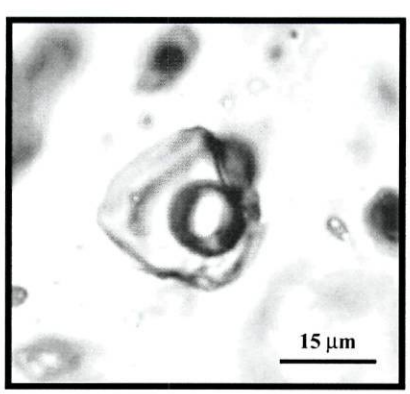



Foto 12: Inclusão fluida secundária bifásicas, Lc-w, no quartzo Q1A

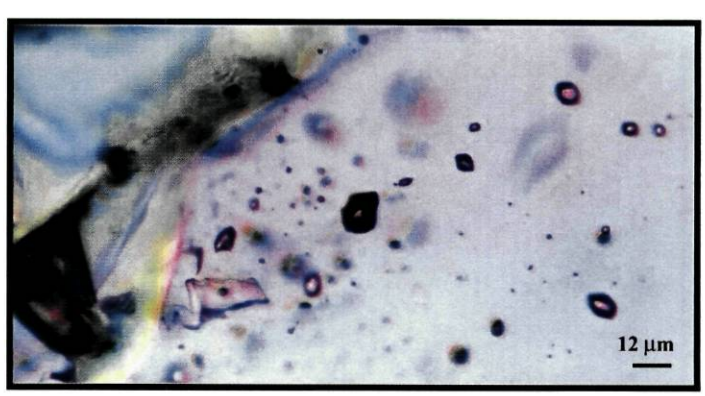



Foto 13: Inclusões fluidas secundárias monofásicas, Vm, a preencher fracturas no bordo de um grão de quartzo Q1B

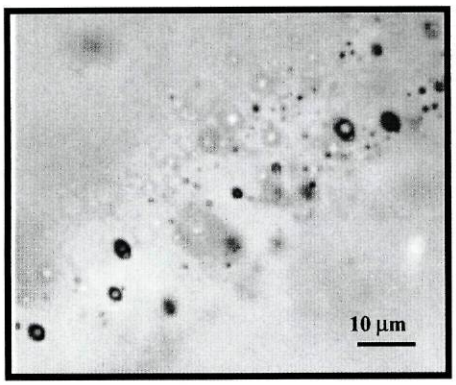



Foto 14: Inclusões fluidas monofásicas e bifásicas (Lm, Vm e Vm-w) que definem um PIF no quartzo Q1B

As IF primárias contidas no quartzo Q2, que se encontra nas junções triplas entre os grãos do quartzo Q1A, apresentam-se frequentemente decrepitadas. Tal pode ter resultado do processo de polimento que, apesar das precauções anteriormente descritas, nem sempre pode evitar este facto.

Estes fluidos encontram-se nos quartzos das litologias grafitosas e não grafitosas, e cronologicamente, são posteriores aos do Tipo 1.

Em algumas das amostras estudadas as IF que aprisionaram os fluidos do Tipo 2 em PIFs, parecem resultar de um processo de imiscibilidade (Foto 14).

-Fluidos aquosos do Tipo 3 (Fotos 15 e 16) - as inclusões fluidas representativas destes fluidos encontram-se em PIFs, são de origem secundária (S), apresentam formas muito variadas e são caracterizadas por um Flw elevado. Este tipo de fluidos está aprisionado em IF Lw1 e Lw2, cuja homogeneização se dá em fase líquida.

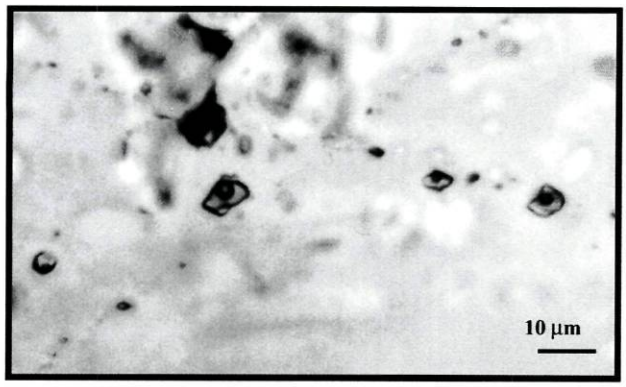



Foto 15: Inclusões fluidas bifásicas Lw1 que definem no conjunto dois PIFs com direcções distintas

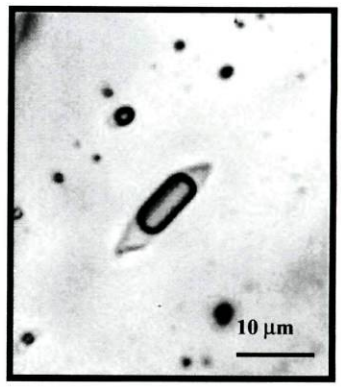



Foto 16: Inclusão fluida bifásica Lw2

Estes fluidos são cronologicamente posteriores aos dos Tipos 1 e 2 e encontram-se nos quartzos das litologias grafitosas e não grafitosas.

Em resumo, as inclusões que constituem os fluidos do Tipo 2 encontram-se em PIFs que preenchem, segundo a classificação de Simmons & Ritcher (1976), microfracturas de bordo de grão e microfracturas intergranulares (Fotos 8 e 9, respectivamente), enquanto que as que constituem a tipologia 3, mais tardias, preenchem somente microfracturas intergranulares (Foto 9), uma vez que se estendem desde o bordo de um grão atravessando um ou mais grãos.

Em resultado das observações descritas e devido ao papel de cada tipologia no decurso do processo metamórfico, consideramos uma hipótese evolutiva contínua desde fluidos aquo-carbónicos do Tipo 1 para fluidos aquo-carbónicos e carbónicos do Tipo 2. Os fluidos aquosos do Tipo 3, são mais tardios e sem qualquer relação com o metamorfismo.

### 6.1.3.2. Características microtermométricas das inclusões fluidas

Foram efectuadas análises microtermométricas nos diferentes tipos de inclusões definidos anteriormente. Os resultados microtermométricos encontram-se na Tabela 1 (os resultados de pormenor destas análises encontram-se na Tabela II do Anexo).

**Fluidos aquo-carbónicos do Tipo 1: inclusões fluidas Lw-m, Lw-c, Lc-w e Vm-w**

**VPAO**

**Inclusões Lw-m:** ocorrem como inclusões bifásicas, isoladas ou em grupo no quartzo Q1B das litologias grafitosas. Apresentam um volume da fase aquosa de 40 a 90%, as TmI foram observadas entre -4,8 e -1,7 °C e a TmCl apresenta valores compreendidos entre 12 e 15,5 °C. As temperaturas de homogeneização global variam entre 260 e 280 °C.

**Chaves**

**Inclusões Lw-m e Vm-w:** apresentam-se como inclusões bifásicas, isoladas ou em grupo no quartzo Q1A que constitui os veios nos xistos negros. Nas inclusões Vm-w (Flw compreendido entre 0,1-0,2), foi medida a $ThCH_4$, a qual se deu em vapor entre -83 e -64 °C; a TmI foi difícil de observar nas inclusões Vm-w devido ao reduzido volume da fase aquosa e também ao pequeno tamanho das inclusões (<5 μm). Todavia, nas inclusões Lw-m, esta temperatura é bastante constante (aproximadamente -3 °C); o grau de preenchimento destas inclusões varia entre 0,4 e 0,9; as TmCl apresentam valores compreendidos entre 14,2 e 16,5 °C para as inclusões Vm-w e entre 11 e 13,5 °C para as Lw-m. As temperaturas de homogeneização variam entre 316 e 320 °C (em fase vapor) para as inclusões fluidas Vm-w e entre 305 e 375 °C (em fase líquida) para as Lw-m.

Tabela 1: Síntese dos resultados microtermométricos obtidos nas IF dos quartzos dos veios metamórficos

| | Petrografia | | | | | Microtermometria (°C) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Área | Tipo de fluído | IF | Ocorrência | Tipo de Qtz | Flw | $ThCH_4$ | Modo | $TmCO_2$ | TmI | TmCl | $ThCO_2$ | Modo | TH | Modo |
| VPAO | Tipo 1 | Lw-m | Isoladas/Grupo | Q1B | 0,4/0,7 | | | | -4,8/-1,7 | 12/15,5 | | | 260/280 | L |
| | Tipo 2 | Lc | Grupo/PIF | Q1A | 0 | | | -65/-58,8 | | | -14,6/18 | L | | L |
| | | Vc | Grupo/PIF | Q1B | 0 | | | -64,9/-62,2 | | | -14,5/-4 | V | | V |
| | | Lm | Grupo/PIF | Q1B | 0 | -97,7/-92,7 | L | | | | | | | L |
| | | Vm | Grupo/PIF | Q1B | 0 | -109/-91,4 | V | | | | | | | V |
| | | Lc-w | Isoladas/Grupo/PIF | Q1A | 0,1/0,6 | | | -65,1/-58,2 | -4,5 | 10/11 | -26,4/16,6 em V e 17,5/25,1 em L | V e L | 280/342 | L |
| | | Vc-w | PIF | Q1A | 0,1/0,2 | | | -63,7/-59,6 | -6 | 11,5 | -16,5/5,2 | V | 267/270 | V |
| | | | Isoladas | Q1B | | | | | | | | | | |
| | | Lm-w | PIF | Q1B | 0,5/0,6 | -93,4/-73,2 | V | | -1 | 14,5/16,5 | | | 320/353 | L |
| | | | Isoladas | Q2 | | | | | | | | | | |
| | | Vm-w | PIF | Q1B | 0,1/0,5 | -99/-88,4 | V | | -3,5 | 17 | | | 328 | V |
| | | | Isoladas | Q2 | | | | | | | | | | |
| | | Lw-c | Grupo/PIF | Q1A | 0,3/0,8 | | | -65/-58,7 | -6/-4 | 9,5/12,5 | | | 270/370 | L |
| | | | Isoladas | Q1B | | | | | | | | | | |
| | | | Isoladas/Grupo | Q2 | | | | | | | | | | |
| | | Vw-c | PIF | Q1A | 0,1/0,5 | | | -64,8/-59,6 | -5/-4 | 8/12 | | | 324/326 | V |
| | | | Isoladas/PIF | Q1B | | | | | | | | | | |
| | | | PIF | Q2 | | | | | | | | | | |
| | | Lw-m | Grupo/PIF | Q1B | 0,4/0,8 | | | | -3,5/- 0,9 | 9/16 | | | 270/390 | L |
| | | | Grupo | Q2 | | | | | | | | | | |
| | | Vw-m | Grupo | Q1 | 0,2 | | | | | 11,5 | | | n.o. | V |
| | Tipo 3 | Lw1 | PIF | Q1A/Q1B/Q2 | 0,7/0,9 | | | | -1,9/-0,2 | | | | 152/246 | L |
| | | Lw2 | PIF | Q1B | 0,6/1 | | | | -47,1/-32,2 | | | | 148/180 | L |
| Chaves | Tipo 1 | Vm-w | Isoladas/Grupo | Q1A | 0,1/0,2 | -83/-64 | V | | n.o. | 14,2/16,5 | | | 316/320 | V |
| | Tipo 1 | Lw-m | Isoladas/Grupo | Q1A | 0,4/0,9 | | | | -3,6/-3 | 11/13,5 | | | 305/375 | L |
| VPAE | Tipo 1 | Lw-m | Isoladas/Grupo | Q1A/Q1B | 0,5/0,9 | | | | -3,1/-1,2 | 10/15 | | | 228/330 | L |
| | Tipo 2 | Lc | PIF | Q1A | 0 | | | -59,9/-59,1 | | | 6/11,6 | L | | L |
| | | Lc-w | PIF | Q1A | 0,1/0,7 | | | -61,2/-58,5 | n.d. | n.d. | 5,9/11,9 em L e 9,5/22,3 em V | L e V | 370/390 | L |
| | | | Grupo | Q2 | | | | | | | | | | |
| | | Lw-c | Isoladas/Grupo/PIF | Q1B | 0,4/0,9 | | | | -6,8/-2,3 | 7,5/11,9 | | | 265/405 | L |
| | | | Grupo/PIF | Q1A | | | | | | | | | | |
| | | | Grupo | Q2 | | | | | | | | | | |
| | | Vw-c | Isoladas/PIF | Q1B | 0,1/0,6 | | | -60,5 | -6/-3 | 9,8/11 | | | 375/390 | V |
| | | | Isoladas/PIF | Q1A | | | | | | | | | | |
| | Tipo 3 | Lw1 | PIF | Q1A/Q1B | 0,8/0,9 | | | | -2,8/-0,4 | | | | 138/275 | L |
| Valongo | Tipo 1 | Lw-c | Isoladas/Grupo | Q1A | 0,4/0,8 | | | -59,2/-58,5 | -8/-2 | 4/11,5 | | | 240/328 | L |
| | Tipo 1 | Lc-w | Isoladas/Grupo | Q1A | 0,4/0,6 | | | -59,3/-59,2 | -2 | 8 | 24,3/26 | L | 318/320 | L |

n.d.: não detectada; L: homogeneização em líquido; V: homogeneização em vapor

**VPAE**

**Inclusões Lw-m:** estas IF são bifásicas, ocorrem isoladas ou em grupo nos quartzos Q1A e Q1B dos veios das litologias grafitosas e o seu Flw varia entre 0,5 e 0,9. As TmI variam entre -3,1 e -1,2 °C. Por sua vez, a temperatura de fusão dos clatratos apresenta valores compreendidos entre 10 e 15 °C. A homogeneização global dá-se em líquido a temperaturas compreendidas entre 228 e 330 °C.

**Valongo**

**Inclusões Lw-c:** apresentam-se como inclusões bifásicas isoladas ou em grupo no quartzo Q1A dos xistos negros. Apresentam um volume de fase aquosa que varia entre 40 e 80%; a temperatura de fusão do $CO_2$, quando observada, varia entre -59,2 e -58,5 °C. As TmI variam entre -8 e -2 °C e as TmCl apresenta valores compreendidos entre 4 e 11,5 °C. A homogeneização global dá-se por aumento do volume aquoso a temperaturas compreendidas entre 240 e 328 °C.

**Inclusões Lc-w:** ocorrem como inclusões trifásicas isoladas ou em grupo no quartzo Q1A associado aos xistos negros. Apresentam um Flw entre 0,4 e 0,6. As $TmCO_2$ estão compreendidas entre -59,3 e -59,2 °C. A fusão do gelo dá-se a -2 °C, com fusão dos clatratos a 8 °C. A $ThCO_2$ varia entre 24,3 e 26 °C com homogeneização em líquido. A TH dá-se em líquido entre 318 e 320 °C.

**Fluidos carbónicos e aquo-carbónicos do Tipo 2: inclusões fluidas Lc, Vc, Lm, Vm, Lc-w, Vc-w, Lm-w, Vm-w, Lw-c,Vw-c, Lw-m e Vw-m**

**VPAO**

**Inclusões Lc:** ocorrem como inclusões monofásicas, em grupo ou em PIFs, no quartzo Q1A associado às litologias grafitosas e não grafitosas. Apresentam um Flw nulo ema vez que a fase aquosa está ausente. As $TmCO_2$ estão compreendidas entre -65 e -58,8 °C. A $ThCO_2$ varia entre -14,6 e 18 °C, com homogeneização em líquido.

**Inclusões Vc:** apresentam-se como inclusões monofásicas, que ocorrem em grupo ou em PIFs, no quartzo Q1B das litologias não grafitosas. Tal como as anteriores, apresentam um Flw nulo. As $TmCO_2$ variam entre -64,9 e -62,2 °C e as $ThCO_2$ estão compreendidas entre -14,5 e -4 °C, com homogeneização em vapor.

**Inclusões Lm:** estas inclusões são monofásicas e ocorrem em grupo ou em PIFs no quartzo Q1B das litologias grafitosas. Apresentam um Flw nulo. A homogeneização do $CH_4$ dá-se em líquido a temperaturas compreendidas entre -97,7 e -92,7 °C.

**Inclusões Vm:** ocorrem em grupo ou em PIFs como inclusões monofásicas no quartzo Q1B associado às litologias grafitosas e não grafitosas. Apresentam um volume de fase aquosa nulo. As $ThCH_4$ estão compreendidas entre -109 e -91,4 °C e a homogeneização dá-se em vapor.

**Inclusões Lc-w:** apresentam-se como inclusões bifásicas e trifásicas e ocorrem isoladas, em grupo ou em PIFs no quartzo Q1A associado às litologias grafitosas e não grafitosas. Apresentam um Flw entre 0,1 e 0,6. As $TmCO_2$ estão compreendidas entre -65,1 e -58,2 °C. A fusão do gelo dá-se aproximadamente a -4,5 °C, com fusão dos clatratos entre 10 e 11 °C. A $ThCO_2$ varia entre -26,4 e 16,6 °C, quando em vapor, e entre 17,5 e 25,1 °C, quando em líquido. A TH varia entre 280 e 342 °C e ocorre em fase líquida.

**Inclusões Vc-w:** são bifásicas e ocorrem isoladas no quartzo Q1B e em PIFs no quartzo Q1A associado às litologias não grafitosas. Apresentam um Flw entre 0,1 e 0,2. As $TmCO_2$ estão compreendidas entre -63,7 e -59,6 °C. A fusão do gelo dá-se aproximadamente a -6 °C, com fusão dos clatratos a 11,5 °C. A $ThCO_2$ varia entre -16,5 e 5,2 °C em fase vapor. A TH varia entre 267 e 270 °C e dá-se em vapor.

**Inclusões Lm-w:** ocorrem como inclusões bifásicas em PIFs no quartzo Q1B e isoladas no quartzo Q2, em ambos os casos associados às litologias grafitosas. O seu Flw está compreendido entre 0,5 e 0,6. Foi identificada a $ThCH_4$, a qual se deu em vapor entre -93,4 e -73,2 °C; a TmI é bastante constante (aproximadamente -1 °C), e as TmCl apresentam valores compreendidos entre 14,5 e 16,5 °C. As TH variam entre 320 e 353 °C em fase líquida.

**Inclusões Vm-w:** apresentam-se bifásicas e ocorrem em PIFs no quartzo Q1B e isoladas no quartzo Q2 das litologias grafitosas e não grafitosas. Estas inclusões apresentam um grau de preenchimento que varia entre 0,1 e 0,5. Foi observada a

homogeneização da fase volátil entre -99 e -88,4 °C em vapor. A temperatura de fusão do gelo é bastante constante (aproximadamente -3,5 °C). Foi observada na inclusão com maior volume aquoso, a fusão dos clatratos a 17 °C. A homogeneização global dá-se a 328 °C por expansão da fase vapor.

**Inclusões Lw-c:** ocorrem como inclusões bifásicas, em PIFs ou em grupo no quartzo Q1A, isoladas no quartzo Q1B e isoladas ou em grupo no quartzo Q2 em todas as litologias estudadas. Apresentam uma fase aquosa com um volume que varia entre 30 e 80%; a temperatura de fusão do $CO_2$, quando observada, varia entre -65 e -58,7 °C. As TmI variam entre -6 e -4 °C, e as TmCl apresentam valores compreendidos entre 9,5 e 12,5 °C. A homogeneização global dá-se por aumento do volume aquoso a temperaturas compreendidas entre 270 e 370°C.

**Inclusões Vw-c:** no quartzo Q1A ocorrem em PIFs, no quartzo Q1B isoladas ou em PIFS e no quartzo Q2 em PIFs. Estão associadas às litologias não grafitosas e apresentam-se como inclusões bifásicas. Apresentam uma fase aquosa reduzida (entre 10 e 50%); a temperatura de fusão do $CO_2$, quando observada, varia entre -64,8 e -59,6°C. A temperatura de fusão do gelo varia entre -5 e -4°C, com temperaturas de fusão dos clatratos compreendidas entre 8 e 12 °C. A homogeneização global dá-se em vapor a temperaturas compreendidas entre 324 e 326°C.

**Inclusões Lw-m:** ocorrem no quartzo associado às litologias grafitosas como inclusões bifásicas, em grupo ou em PIFs no quartzo Q1B e em grupo no quartzo Q2. O grau de preenchimento varia entre 0,4 e 0,8. As TmI variam entre -3,5 e -0,9 °C. Por sua vez, a temperatura de fusão dos clatratos apresenta valores compreendidos entre 9 e 16 °C. A homogeneização global dá-se em líquido a temperaturas compreendidas entre 270 e 390°C.

**Inclusões Vw-m:** só foi encontrada uma inclusão deste tipo, bifásica, cujo volume aquoso é de aproximadamente 20%. Ocorre num grupo no quartzo Q1B associado às litologias grafitosas. A TmI não foi detectada, a fusão dos clatratos dá-se aos 11,5 °C e a temperatura de homogeneização global não foi possível de observar com exactidão, embora se tenha dado em vapor

**VPAE**

**Inclusões Lc:** estas inclusões são monofásicas e apresentam um Flw nulo. Ocorrem em PIFs no quartzo Q1A associado às litologias não grafitosas. As $TmCO_2$ estão compreendidas entre -59,9 e -59,1 °C. A $ThCO_2$ varia entre 6 e 11,6 °C, com homogeneização em líquido.

**Inclusões Lc-w:** ocorrem como inclusões bifásicas e trifásicas em PIFs no quartzo Q1A e em grupo no quartzo Q2 das litologias não grafitosas. Apresentam um Flw entre 0,1 e 0,7. As $TmCO_2$ estão compreendidas entre -61,2 e -58,5 °C. A fusão do gelo e a fusão dos clatratos não foi detectada. Quando a homogeneização do $CO_2$ se dá em líquido, ocorre entre 5,9 e 11,9 °C; quando em vapor, ocorre entre 9,5 e 22,3 °C . A TH varia entre 370 e 390 °C e dá-se em líquido.

**Inclusões Lw-c:** são bifásicas e ocorrem como inclusões isoladas, em grupo ou em PIFs nos quartzo Q1B, isoladas em grupo ou em PIFs no quartzo Q1A e em grupo no quartzo Q2, em todos os casos associados às litologias não grafitosas cujo grau de preenchimento varia entre 0,4 e 0,9. As TmI variam entre -6,8 e -2,3 °C. Por sua vez, a temperatura de fusão dos clatratos apresenta valores compreendidos entre 7,5 e 11,9 °C. A homogeneização global dá-se em líquido a temperaturas compreendidas entre 265 e 405 °C.

**Inclusões Vw-c:** apresentam-se como inclusões isoladas ou em PIFs no quartzo Q1B e em PIFs no quartzo Q1A das litologias não grafitosas. Apresentam-se bifásicas com uma fase aquosa de 10 a 60 %. A $TmCO_2$ só foi observada uma vez aos -60,5 °C, as TmI variam aproximadamente entre -6 e -3 °C e as TmCl apresentam valores entre 9,8 a 11 °C. A homogeneização global dá-se por diminuição do volume aquoso a temperaturas compreendidas entre 375 e 390 °C.

**Fluidos aquosos do Tipo 3: inclusões Lw1 e Lw2**

Estes fluidos foram somente encontrados nas áreas de VPAO e VPAE, tendo sido distinguidos dois tipos: fluidos aquosos de salinidade baixa (Lw1) e fluidos aquosos de salinidade mais elevada (Lw2).

De notar que a nomenclatura Lw1 e Lw2, nada tem a ver com a cronologia de um fluido relativamente ao outro [(nenhuma cronologia relativa dos diferentes tipos de IF do Tipo 3 pôde ser estabelecida usando o critério de *crosscutting* descrito por Touret (1981) e Roedder (1984)], uma vez que estes fluidos nunca foram encontrados na mesma amostra, serve unicamente para os distinguir.

**VPAO**

**Inclusões Lw1:** ocorrem em PIFs nos quartzos Q1A, Q1B e Q2 como inclusões bifásicas. A fase aquosa representa cerca de 70 a 90% do volume das inclusões. A sua forma é variada e o seu tamanho não vai além dos 10 μm. A temperatura de fusão do gelo varia entre -1,9 e -0,2 °C, o que corresponde a uma salinidade entre 0,35 e 3,23 % equivalente em peso de NaCl. A homogeneização global destas inclusões é feita por desaparecimento da fase gasosa a temperaturas compreendidas entre 152 e 246 °C.

**Inclusões Lw2:** apresentam-se como inclusões bifásicas em PIFs no quartzo Q1B e o seu o grau de preenchimento varia entre 0,6 e 1. As suas formas são irregulares e o seu tamanho atinge por vezes os 30 μm. As temperaturas iniciais de fusão do gelo estão compreendidas entre -88 e -75,8 °C e as temperaturas finais de fusão do gelo entre -47,1 e -32,2 °C, o que corresponde a uma salinidade entre 26,1 e 29,6 % em peso de $CaCl_2$. As TH estão compreendidas entre 148 e 180 °C e a homogeneização é em líquido.

**VPAE**

**Inclusões Lw1:** são bifásicas e ocorrem em PIFs nos quartzos Q1A e Q1B. A fase vapor constitui cerca de 20% do volume das inclusões. A sua forma é regular e o seu tamanho é de aproximadamente 10 μm. A temperatura de fusão do gelo varia entre -2,8 e -0,4 °C, o que implica que a salinidade varia entre 0,71 e 4,65 % equivalente em peso de NaCl. A homogeneização global destas inclusões é em líquido a temperaturas compreendidas entre 138 e 275 °C.

**Resumo das características microtermométricas**

**VPAO**

Nesta área, encontramos fluidos pertencentes às três tipologias atrás definidas. Nas Figuras 5 e 6, os diagramas TH/TmCl, TH/TmI e TH/n permitem-nos verificar que os fluidos das tipologias 1 e 2 se distinguem pelas suas temperaturas globais de homogeneização: mais baixas nos fluidos do Tipo 1, com TH entre 260 e 280 °C relativamente aos do Tipo 2 com valores de TH entre 267 e 390 °C. Por sua vez, o diagrama TH *versus* TmI revela que os fluidos do Tipo 3, relativamente aos anteriores, apresentam TH mais baixas, entre 148 e 246 °C. De notar que no Tipo 3, os dois grupos se distinguem pelas temperaturas de fusão do gelo, entre -1,9 e -0,2 para as inclusões Lw1 e entre -47,1 e -32,2 para as inclusões Lw2.

O diagrama $TmCO_2/ThCO_2$ (Fig. 5) permite-nos distinguir dois grupos entre os fluidos aquo-carbónicos do Tipo 2: um grupo representado por inclusões Lc e Lc-w, cuja homogeneização do $CO_2$ se dá a temperaturas positivas e $TmCO_2$ mais elevadas (associado aos quartzos das litologias grafitosas), e outro representado por inclusões Lc, Vc, Lc-w e Vc-w (associado aos quartzos das litologias não grafitosas), em que a homogeneização do $CO_2$ se dá a temperaturas negativas e $TmCO_2$ mais baixas.

Por sua vez, o diagrama $TmCO_2/TmCl$ (Fig. 5) mostra que nos fluidos do Tipo 2, o grupo de inclusões Lc-w e Lw-c se distingue do grupo de inclusões Lc-w, Lw-c e Vw-c por possuir $TmCO_2$ mais baixas.

Inclusões Lm, Vm, Lm-w, Vm-w, Lw-m e Vw-m pertencentes ao Tipo 2, que apresentam $ThCH_4$ entre -109 e -73,2 °C e TmCl elevadas, entre 11,5 e 17 °C não são projectáveis nos diagramas $TmCO_2/ThCO_2$ e $TmCO_2/TmCl$ da Figura 5. No entanto, estas IF ocorrem preferencialmente associadas às litologias grafitosas, facto que contraria o observado nos diagramas $TmCO_2/ThCO_2$ e $TmCO_2/TmCl$ que parecem indicar que as inclusões associadas às litologias não grafitosas apresentam uma maior percentagem de $CH_4$ ($TmCO_2$ mais baixas).

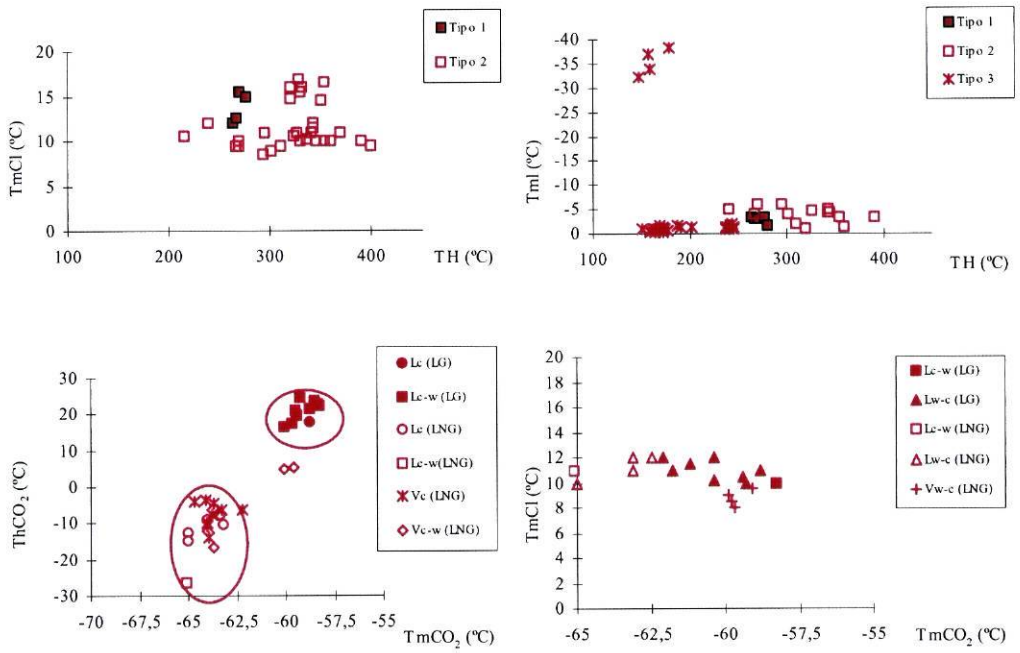



Fig. 5 - Diagramas representativos das características microtermométricas dos fluidos e respectivas inclusões fluidas contidas nos veios de quartzo estudados da área de VPAO (LG- litologias grafitosas; LNG- litologias não grafitosas)

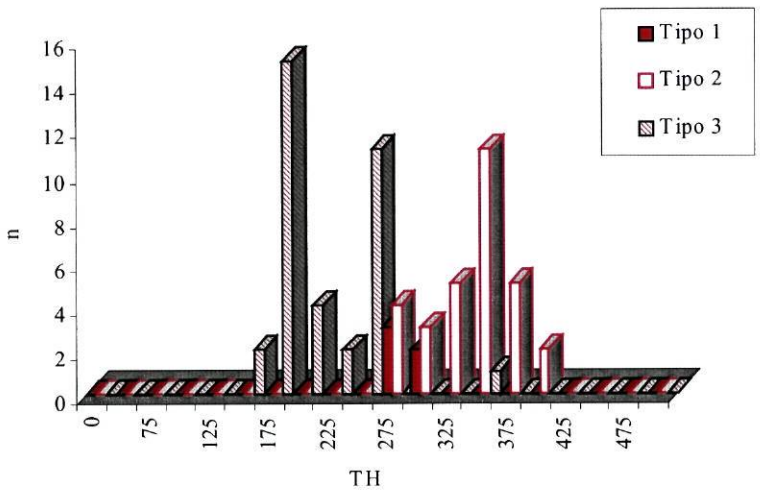



Fig. 6 - Histograma de distribuição das temperaturas de homogeneização global para os diferentes fluidos contidos nos veios de quartzo estudados da área de VPAO

Parte das IF encontradas na tipologia 2, resulta da presença, em algumas das amostras estudadas na área, de PIFs que apresentam IF com um Flw muito variável.

A coexistência de fluidos ricos em $H_2O$ e fluidos ricos em compostos voláteis pode resultar, de acordo com Cathelineau et al. (1993b), de:

- perturbações pós-aprisionamento, devidas a contaminação dos fluidos aquo-carbónicos por fluidos aquosos mais tardios ou a fugas de água de inclusões constituídas por $CO_2$-$H_2O$.
- aprisionamento simultâneo de vapores carbónicos e líquidos aquosos resultantes de um processo de imiscibilidade.
- aprisionamento sucessivo de fluidos cada vez mais enriquecidos em água, sob variação da pressão.

Relativamente ao primeiro ponto, a contaminação por fluidos aquosos tardios parece-nos improvável uma vez que encontrámos em PIFs inclusões fluidas ricas em $H_2O$ e inclusões fluidas ricas em compostos voláteis, contemporâneas. Também a fuga de água sob condições de deformação dúctil (Hollister, 1990) parece-nos ser improvável, uma vez que, a maior parte das inclusões foram aprisionadas no quartzo Q1B que apresenta fraca deformação, e em PIFs. A fuga de água devido a *dislocation creep* é excluída uma vez que as inclusões ricas em voláteis contêm quantidade significativa de água (Cathelineau et al. 1993b).

Relativamente ao segundo ponto e, de acordo com Hall et al. (1991) características como:

- o modo de ocorrência semelhante de IF ricas em vapor (compostos voláteis-$H_2O$) e em líquido ($H_2O$-sal-espécies voláteis), conjuntamente na mesma amostra;
- a existência de planos de IF, dominados por um termo extremo do fluido, mas que contêm também inclusões dos outros termos extremos;
- a coexistência de diferentes tipos de inclusões, em que as que representam o termo rico em vapor, são de maior dimensão que as de líquido;
- as razões de fases e as composições qualitativamente consistentes com as esperadas para fluidos imiscíveis, em que os mais ricos em componentes voláteis são separados na fase vapor enquanto que o sal se fracciona na fase aquosa;

são típicas do aprisionamento simultâneo de fluidos imiscíveis.

Assim, pensamos que parte das IF encontradas na tipologia 2, resulta do aprisionamento simultâneo de fluidos imiscíveis em planos de inclusões fluidas.

No entanto, o terceiro ponto não é por nós excluído, uma vez que as quedas de pressão podem favorecer a imiscibilidade (Pichavant et al. 1982).

**Chaves**

Os diagramas TH versus TmCl (Fig. 7), TH *versus* TmI (Fig. 7) e TH versus n (Fig. 8) mostram que estes fluidos do Tipo 1 formam um grupo. Alguma diferença observada nas TmI resulta do facto de as inclusões Vm-w apresentarem um volume gasoso elevado o que torna impossível observar as temperaturas de fusão do gelo, tendo estas sido consideradas nulas para o cálculo da composição global.

Os fluidos que ocorrem nesta área pertencem à tipologia 1, descrita anteriormente, e estão contidos em inclusões Lw-m e Vm-w. O modo de ocorrência semelhante de IF ricas em vapor (compostos voláteis-$H_2O$) e em líquido ($H_2O$-sal-espécies voláteis), sugere que estas representam um fluido imiscível. Uma hipótese que é sobretudo apoiada pela semelhança entre as temperaturas globais de homogeneização (Ramboz et al. 1982) (Fig. 7), em que umas IF homogeneízam em fase líquida e outras em vapor. De notar que esta hipótese se baseia em apenas algumas medidas de TH nas inclusões Vm-w (as únicas onde foi possível medir e com reservas devido quer à sua pequena dimensão quer à dificuldade em observar a homogeneização).

Vários fluidos metamórficos apresentam imiscibilidade numa vasta gama de condições metamórficas. Franck (1977 in Crawford & Hollister 1986) referem que misturas $H_2O$-$CH_4$ (entre outras) exibem imiscibilidade a temperaturas inferiores a 400 °C.

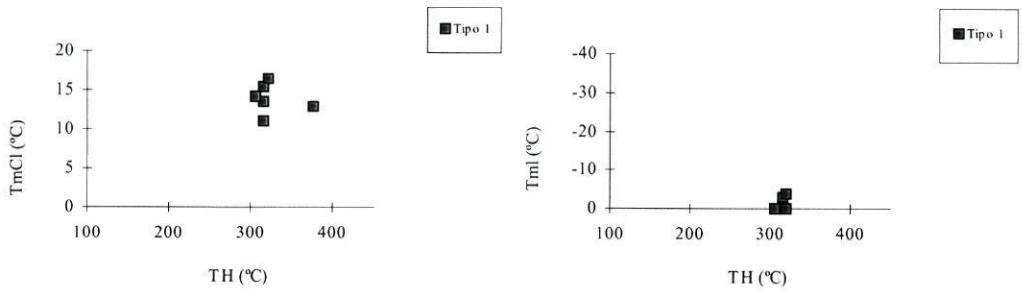



Fig. 7 - Diagramas representativos das características microtermométricas dos fluidos contidas nos veios de quartzo dos xistos negros da área de Chaves

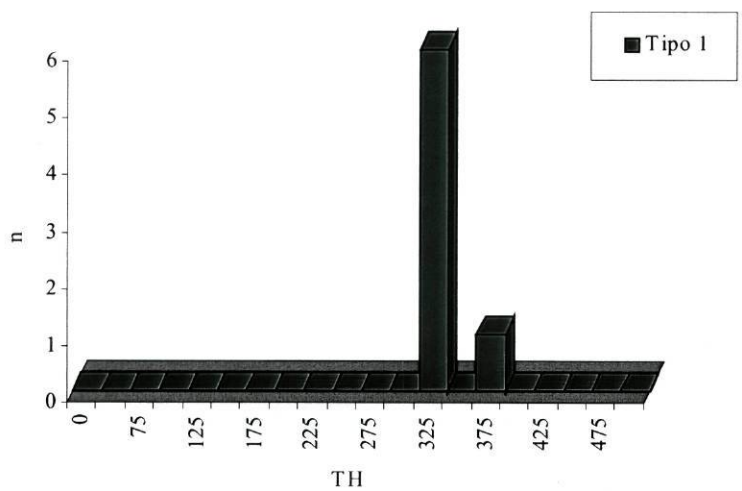



Fig. 8 - Histograma de distribuição das temperaturas de homogeneização global para os fluidos contidos nos veios de quartzo estudados da área de Chaves

## VPAE

Nesta área, encontramos fluidos pertencentes às três tipologias atrás definidas. Os diagramas TH/TmCl (Fig. 9) e TH/n (Fig. 10) permitem-nos distinguir os fluidos do Tipo 1 dos fluidos do Tipo 2, não só pelas temperaturas de fusão dos clatratos, que são, de um modo geral, mais elevadas nos fluidos da tipologia 1 (entre 10 e 15 °C) (litologias grafitosas) que nos do Tipo 2 (entre 7,5 e 11,9 °C) (litologias não grafitosas), como também pelas temperaturas globais de homogeneização, de um modo geral, mais baixas na tipologia 1 (entre 228 e 330 °C) que na tipologia 2 (entre 265 e 405 °C). Por sua vez,

o diagrama TH/TmI (Fig. 9) mostra que as três tipologias encontradas se distinguem pelas temperaturas globais de homogeneização, pela seguinte ordem Tipo 3<Tipo 1<Tipo 2.

O diagrama $TmCO_2$ *versus* $ThCO_2$ (Fig. 9) mostra nos fluidos do Tipo 2 (litologias não grafitosas) as inclusões Lc se distinguem das inclusões Lc-w apenas pelas $ThCO_2$, apresentando as inclusões Lc-w uma gama maior de $ThCO_2$. Pelo diagrama $TmCO_2$ *versus* TmCl, podemos observar que as inclusões Lc-w apresentam TmCl superiores às inclusões Lw-c.

Tal como foi descrito para a área VPAO, também nesta área algumas das amostras apresentam IF em PIFs com características típicas do aprisionamento simultâneo de fluidos imiscíveis (Hall et al. 1991).

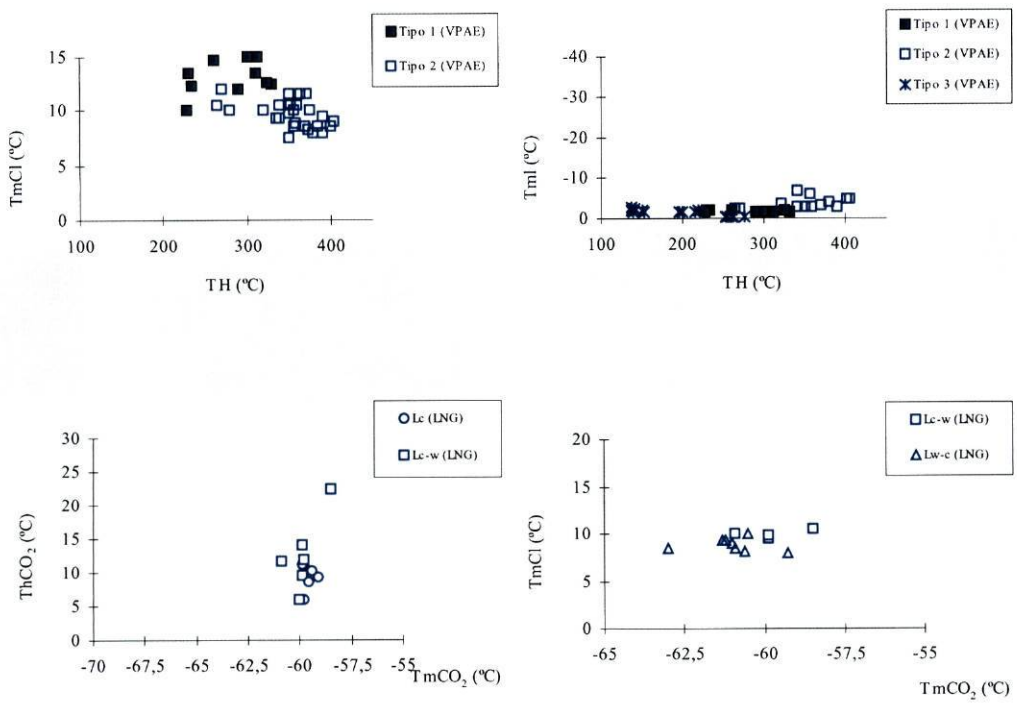



Fig. 9 - Diagramas representativos das características microtermométricas dos fluidos e respectivas inclusões fluidas contidas nos veios de quartzo estudados da área de VPAE

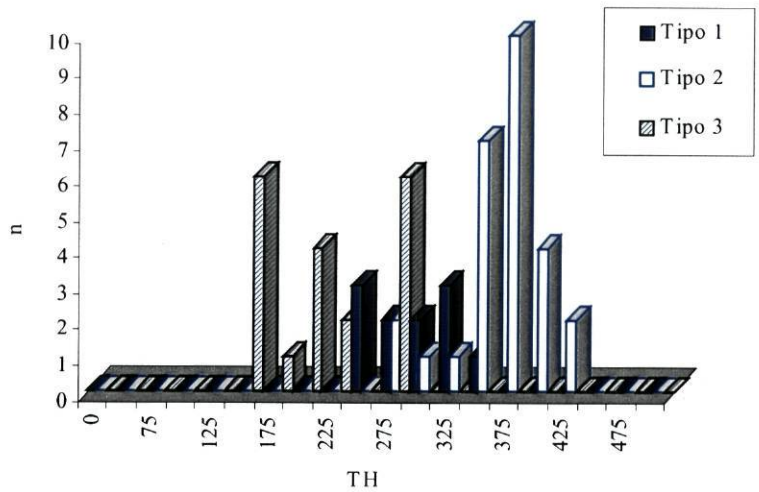



Fig. 10 - Histograma de distribuição das temperaturas de homogeneização global para os diferentes fluidos contidos nos veios de quartzo estudados da área de VPAE

**Valongo**

Os diagramas TH/TmCl, TH/TmI (Fig. 11) e TH/n (Fig. 12) evidenciam a existência de dois tipos IF pertencentes ao Tipo 1, que diferem entre si essencialmente pela salinidade e temperatura de homogeneização global.

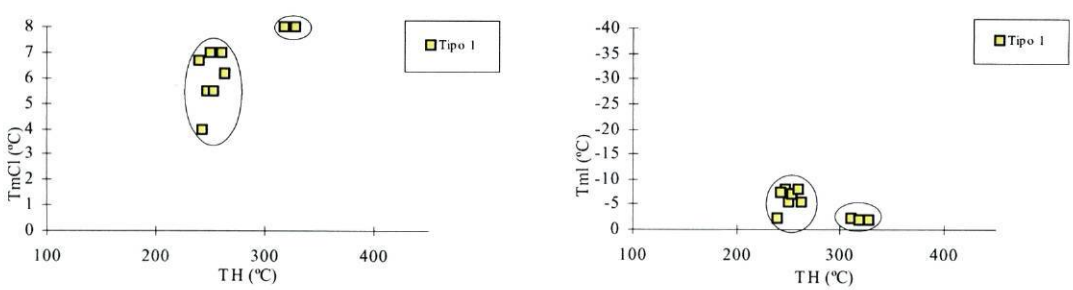



Fig. 11 - Diagramas representativos das características microtermométricas das inclusões fluidas contidas nos veios de quartzo estudados da área de Valongo

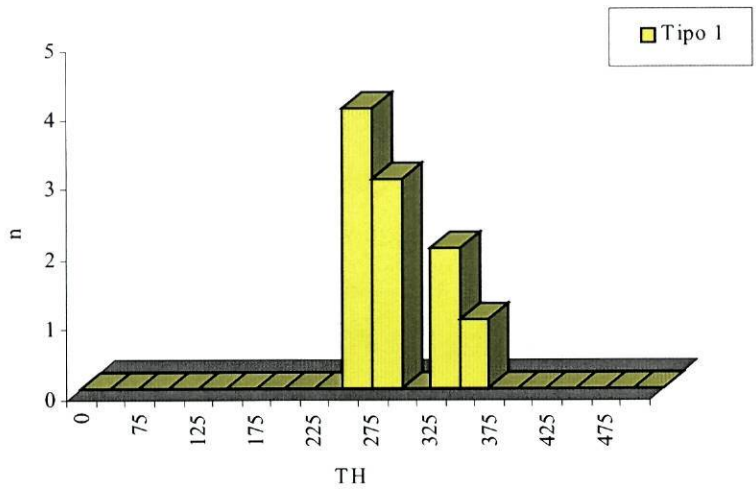



Fig. 12 - Histograma de distribuição das temperaturas de homogeneização global para os diferentes fluidos contidos nos veios de quartzo estudados da área de Valongo

**Resumo das características microtermométricas dos diferentes fluidos nas diferentes áreas**

As características microtermométricas dos fluidos do Tipo 1 das áreas de VPAO e VPAE mostram que estes são essencialmente constituídos por água (Flw elevado), contendo algum $CH_4$ na fase volátil (detectados por fusões dos clatratos a temperaturas entre 10 e 15,5 °C ) (Tab. 1 e Figs. 5 e 9).

Na área de Chaves, a petrografia e a microtermometria indicam que os fluidos do Tipo 1 representam um fluido imiscível em que a água e o metano são as espécies dominantes, sendo esta hipótese suportada pela coexistência de IF ricas em vapor e em líquido, com fase volátil constituída por $CH_4$ (detectado por $ThCH_4$ entre -83 e -64 °C e temperaturas de fusão dos clatratos entre 11 e 16,5 °C) e temperaturas de homogeneização semelhantes (Tab. 1 e Figs. 7 e 8).

Na área de Valongo observa-se que os fluidos são essencialmente constituídos por água e $CO_2$ (detectado por TmCO2 entre -59,3 e -58,5 °C e fusões de clatratos inferiores a 12 °C) (Tab. 1 e Fig. 11).

Todos os fluidos do Tipo 1 encontram-se associados a litologias grafitosas.

Os fluidos do Tipo 2 das áreas de VPAO associados a litologias grafitosas e não grafitosas apresentam composições muito variadas, como se observam pelo número

elevado de tipos de inclusões existentes nesta área (Lc, Vc, Lm, Vm, Lc-w, Vc-w, Lm-w, Vm-w, Lw-c,Vw-c, Lw-m e Vw-m), no entanto fluidos aquo-carbónicos ricos em $CH_4$ ($ThCH_4$ entre -109 e -73,2 °C e TmCl elevadas, entre 11,5 e 17 °C) ocorrem preferencialmente associadas às litologias grafitosas (Tab. 1 e Fig. 5).

Em VPAE, os fluidos do Tipo 2 (litologias não grafitosas), são essencialmente constituídos por $H_2O$ e $CO_2$, com $TmCO_2$ entre -61,2 e -58,5 °C, $ThCO_2$ entre 6 e 22,3 °C e TmCl entre 7,5 e 11,9 °C) (Tab. 1 e Fig. 9).

Fluidos do Tipo 3 são essencialmente constituídos por água (Flw entre 0,6 e 1) e alguns sais, nomeadamente NaCl (TmI entre -2,8 e -0,2 °C, o que corresponde a uma salinidade entre 0,35 e 4,65 % equivalente em peso de NaCl) e $CaCl_2$ (com Te entre -88 e -75,8 °C e TmI entre -47,1 e -32,2 °C, o que corresponde a uma salinidade entre 26,1 e 29,6 % em peso de $CaCl_2$) (Tab. 1).

O diagrama TH *versus* n (Fig. 13) para as diferentes tipologias de fluidos das diferentes áreas mostram que os fluidos do Tipo 2 apresentam as temperaturas de homogeneização global mais elevadas (entre 265 e 405 °C), os fluidos do Tipo 1 intermédias (entre 260 e 330 °C) e fluidos do Tipo 3 TH mais baixas (entre 138 e 275 °C). Estes últimos dividem-se ainda em dois grupos, de acordo com as TmI observadas (entre -2,8 e -0,2 °C para as IF Lw1 e entre -47,1 e -32,2 °C para as Lw2) (Fig. 14).

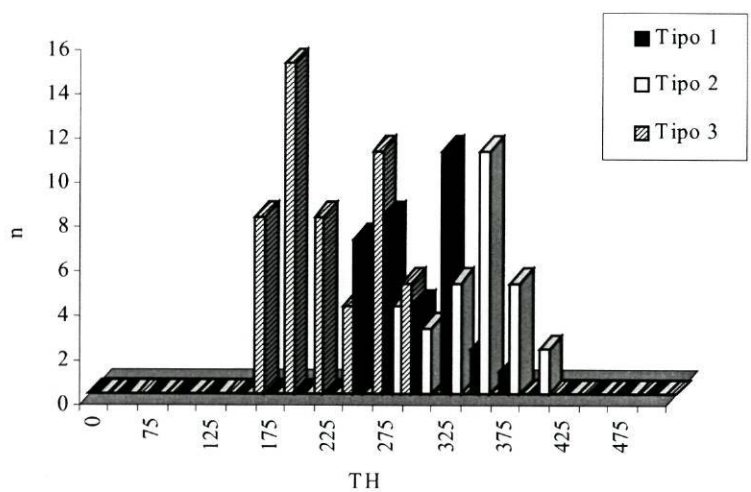



Fig. 13 - Histograma de distribuição das temperaturas de homogeneização global para os diferentes fluidos contidos nos veios de quartzo estudados das diferentes áreas

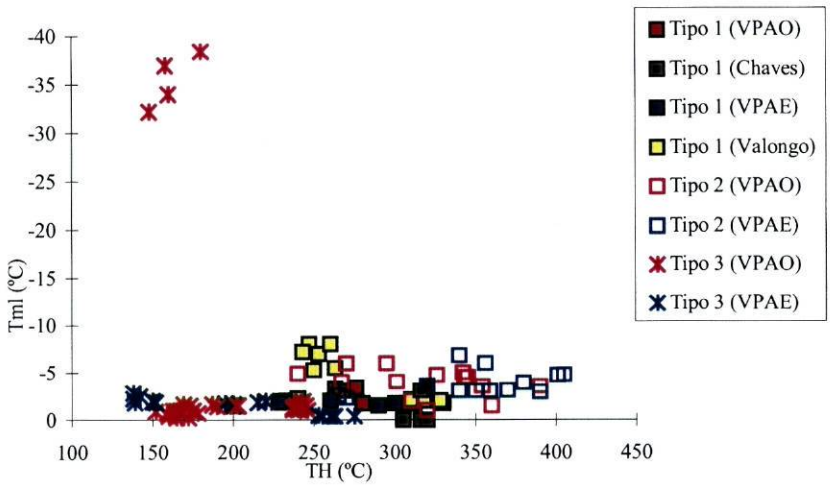



Fig. 14 - Diagrama de projecção das TH *versus* TmI para os diferentes fluidos contidos nos veios de quartzo das diferentes áreas estudadas

### 6.1.3.3. Composição da fase volátil

Foram efectuadas análises de micro-espectroscopia Raman nas inclusões fluidas aquo-carbónicas.

Na Tabela 2 são apresentados os dados da composição da fase volátil, da composição global e da densidade das IF que foi possível analisar por espectroscopia Raman, pois para alguns casos a análise não foi viável devido à pequena dimensão das inlusões.

Tabela 2: Síntese dos resultados da composição da fase volátil e composição global obtidos nas IF dos quartzos dos veios metamórficos (composições expressas em moles % e densidade em $gcm^{-1}$)

| | | | Composição da fase volátil | | | | Composição global | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Área | Tipo de fluido | IF | $CO_2$ | $CH_4$ | $N_2$ | Dv | $H_2O$ | $CO_2$ | $CH_4$ | $N_2$ | NaCl | d |
| VPAO | Tipo 1 | Lw-m | 0 | 75,9/95,2 | 4,8/24,1 | 0.1 | 93,7/97,6 | 0 | 1,6/4,3 | 0,1/1,4 | 0,6/0,7 | 0,74/0,90 |
| | Tipo 2 | Lc | | | | | | | | | | |
| | | Vc | | | | | | | | | | |
| | | Lm | | | | | | | | | | |
| | | Vm | | | | | | | | | | |
| | | Lc-w | 91.6 | 3 | 5.4 | 0.5 | 31.7 | 61.5 | 2 | 3.6 | 1.2 | 0.54 |
| | | Vc-w | 59.7 | 30.2 | 10.1 | 0.1 | 78.8 | 11.6 | 5.2 | 1.7 | 2.7 | 0.27 |
| | | Lm-w | 0/14,2 | 73,2/78,3 | 7,5/23,8 | 0,1/0,2 | 87,2/91,7 | 0/2,3 | 6/9,6 | 0,9/2,1 | 0/0,2 | 0,58/0,66 |
| | | Vm-w | 0/1,2 | 66/93,3 | 6,7/34 | 0.1 | 36,8/63,8 | 0/0,7 | 33,7/49,3 | 2,5/21,5 | 0 | 0,11/0,15 |
| | | Lw-c | 55,3/77,1 | 3,3/34,9 | 9,8/19,6 | 0.2 | 86,5/90,8 | 5,3/10,8 | 0,4/2,2 | 0,6/2,2 | 0,1/1,1 | 0,46/0,79 |
| | | Vw-c | 79.7 | 18.8 | 1.5 | 0.3 | 86.9 | 10.8 | 2 | 0.2 | 0.1 | 0.64 |
| | | Lw-m | 0 | 75.6 | 24.4 | 0.1 | 95 | 0 | 2.8 | 0.9 | 1.3 | 0.71 |
| | | Vw-m | | | | | | | | | | |
| | Tipo 3 | Lw1 | | | | | 99,0/99,9 | | | | 0,1/1,0 | 0,80/0,90 |
| | | Lw2 | | | | | 93,8/94,5 | | | | **5,5/6,2** | 1.10 |
| Chaves | Tipo 1 | Vm-w | 0/37,6 | 62,4/95,2 | 0/4,8 | 0,1/0,3 | 47,9/62,5 | 0/16,3 | 25,6/49,6 | 0/2,5 | 0 | 0,2/0,4 |
| | Tipo 1 | Lw-m | 28,5/34,8 | 59,0/63,4 | 6,2/8,1 | 0.1 | 86,2/94,1 | 2,1/5,6 | 2,3/7,4 | 0,3/0,8 | 0,1/1,1 | 0,50/0,70 |
| VPAE | Tipo 1 | Lw-m | 0 | 85,9/100,0 | 0/14,1 | 0.1 | 89,7/93,1 | 0 | 5,5/9,4 | 0/0,9 | 0,4/0,6 | 0.60 |
| | Tipo 2 | Lc | | | | | | | | | | |
| | | Lc-w | 83.8 | 6.4 | 9.8 | 0.7 | 13.7 | 72.4 | 5.5 | 8.4 | 0 | 0.75 |
| | | Lw-c | 68,4/77,5 | 14,9/23,4 | 6,3/15,9 | 0,1/0,2 | 89,9/95,1 | 3,5/7,4 | 0,5/1,1 | 0,2/1,2 | 0,4/0,7 | 0,60/0,74 |
| | | Vw-c | 68,2/75,3 | 18,1/30,4 | 1,4/6,6 | 0.21 | 90.3 | 7.2 | 1.1 | 0.4 | 1.0 | 0.70 |
| | Tipo 3 | Lw1 | | | | | 98,6/100,0 | | | | 0/1,4 | 0,80/1,00 |
| Valongo | Tipo 1 | Lw-c | 80,4/92,6 | 0/7,6 | 0/13,3 | 0.1 | 93,1/95,4 | 4,0/5,9 | 0/0,3 | 0/0,5 | 0,2/3,0 | 0,60/0,70 |
| | Tipo 1 | Lc-w | 93.37 | 6.63 | 0 | 0.1 | 92.13 | 7.36 | 0.4 | 0 | 0.2 | 0.46 |

De seguida apresentam-se os gráficos triangulares $CO_2$-$CH_4$-$N_2$, onde estão projectadas as composições da fase volátil para os fluidos das diferentes áreas.

**VPAO**

No diagrama $CO_2$-$CH_4$-$N_2$ (Fig. 15), podemos observar que a composição da fase volátil dos fluidos do Tipo 1, representados pelas inclusões Lw-m, projecta-se ao longo do eixo $CH_4$-$N_2$, proximo do pólo $CH_4$. As quantidades de $CH_4$ variam entre 76 e 95 moles% e as de $N_2$ não ultrapassam as 24,1 moles%.

Os fluidos do Tipo 2, representados pelas inclusões Lc-w, Vc-w, Lm-w, Vm-w, Lw-c, Vw-c e Lw-m, apresentam valores muito variados de $CO_2$ e de $CH_4$, entre 0 e 91,6 moles% e entre 3 e 93,3 moles%, respectivamente. Os valores de $N_2$ variam entre 1,5 e 34 moles%. No seu conjunto, parecem definir duas populações distintas:

- uma definida pelas inclusões Lm-w, Vm-w, Lw-m, com valores baixos de $CO_2$ (entre 0 e 14,2 moles %), valores de $CH_4$ entre 66 e 93,3 moles% e valores de $N_2$ compreendidos entre 6,7 e 34 moles%;

- outra pelas inclusões Lc-w, Vc-w, Lw-c e Vw-c , com valores elevados de $CO_2$ (entre 55,3 e 91,6 moles%), valores baixos de $CH_4$ (entre 3 e 34,9 moles%) e valores de $N_2$ entre 1,5 e 19,6 moles%.

Estes resultados parecem apoiar a existência do aprisionamento de fluidos imiscíveis (do Tipo 2) em algumas das amostras.

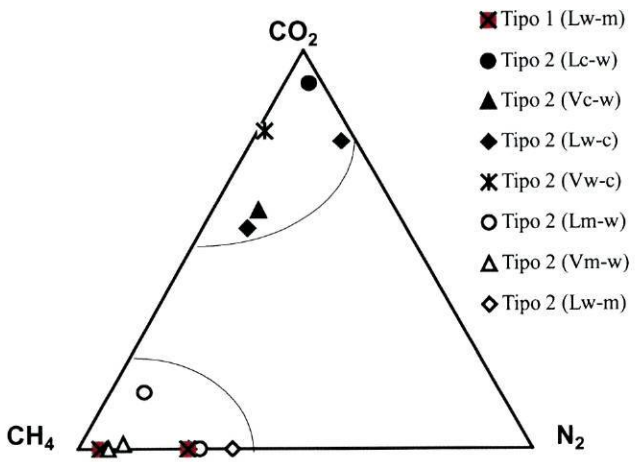



Fig. 15 - Distribuição relativa da composições da fase volátil para os fluidos (e respectivas inclusões fluidas) da área de VPAO

Se observarmos o mesmo diagrama, mas em que se discriminam os fluidos associados às litologias grafitosas e não grafitosas (Fig. 16), podemos verificar que os fluidos associados às litologias grafitosas apresentam um enriquecimento em $CH_4$. O único valor assinalado com uma seta vermelha no diagrama próximo do pólo $CH_4$, associado a litologia não grafitosa, provém de uma amostra (X18B) que se encontra na proximidade de uma série constituída por xistos negros. Os fluidos do Tipo 2 associados às litologias não grafitosas evidenciam um enriquecimento em $N_2$.

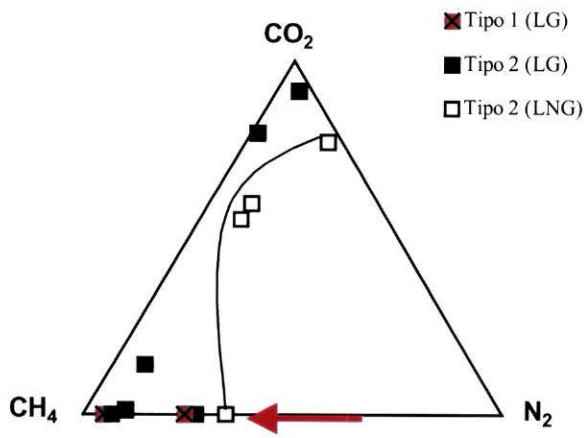



Fig. 16 - Distribuição relativa da composições da fase volátil para os fluidos associados às litologias grafitosas (LG) e não grafitosas (LNG) da área de VPAO

**Chaves**

O diagrama triangular $CO_2$-$CH_4$-$N_2$ (Fig. 17) mostra que a composição da fase volátil destes fluidos (do Tipo 1, representados pelas inclusões Vm-w e Lw-m) se projecta praticamente ao longo do eixo $CO_2$-$CH_4$, devido às pequenas percentagens de $N_2$, que não ultrapassam as 8,1 moles% (Lw-m). As quantidades de $CH_4$ são superiores às de $CO_2$ e estão compreendidas entre 59,1 e 95,2 moles%; as quantidades de $CO_2$ não ultrapassam as 37,6 moles%.

Os dois tipos de inclusões apresentam todavia duas populações ligeiramente distintas: inclusões Vm-w com valores de $CH_4$ compreendidos entre 62,4 e 95,2

moles% e valores de $CO_2$ entre 0 e 37,6 moles%; e inclusões Lw-m com quantidades de $CH_4$ que variam entre 59,1 e 63,4 moles% e de $CO_2$ que variam entre 28,5 e 34,8 moles%.

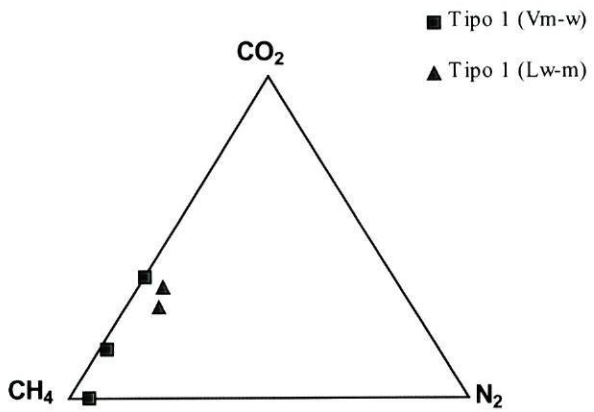



Fig. 17 - Distribuição relativa da composições da fase volátil para os fluidos (e respectivas inclusões fluidas) da área de Chaves

**VPAE**

No diagrama $CO_2$-$CH_4$-$N_2$ (Fig. 18), podemos observar que a composição da fase volátil dos fluidos do Tipo 1 (inclusões Lw-m), se projecta ao longo do eixo $CH_4$-$N_2$ junto ao pólo do $CH_4$ dado que o $CO_2$ é nulo. As quantidades de $CH_4$ são superiores às de $N_2$ e estão compreendidas entre 85,9 e 100 moles%; as quantidades de $N_2$ não ultrapassam as 14,1 moles%. Os fluidos do Tipo 2 (inclusões Lc-w, Lw-c e Vw-c), apresentam valores elevados de $CO_2$, entre 68,2 e 83,8 moles%; valores de $CH_4$ entre 6,4 e 30,4 moles%; e valores de $N_2$ entre 1,4 e 15,9 moles%. Assim verifica-se um enriquecimento nítido em $CO_2$ dos fluidos do Tipo 1 para os do Tipo 2, estes últimos só ocorrem nas litologias não grafitosas.

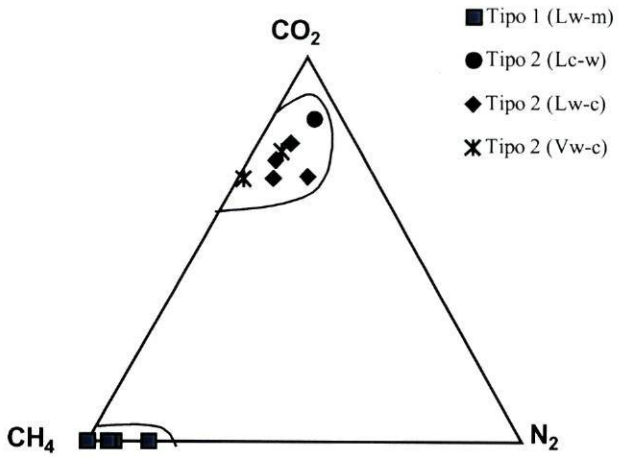



Fig. 18 - Distribuição relativa da composições da fase volátil para os fluidos (e respectivas inclusões fluidas) da área de VPAE

**Valongo**

O diagrama $CO_2$-$CH_4$-$N_2$ (Fig. 19) mostra que a composição da fase volátil destes fluidos (do Tipo 1, com inclusões Lc-w e Lw-c) se projecta no pólo do $CO_2$, com pequenas percentagens de $CH_4$ (que não ultrapassam os 7,6 moles%) e de $N_2$ (que não ultrapassam os 13,3 moles%).

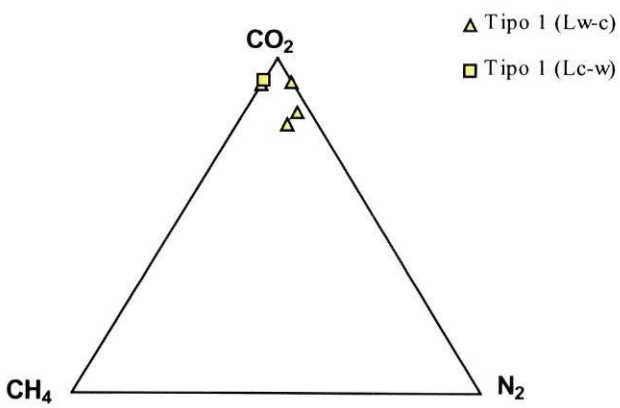



Fig. 19 - Distribuição relativa da composições da fase volátil para os fluidos (e respectivas inclusões fluidas) da área de Valongo

**Evolução dos diferentes fluidos aquo-carbónicos nas diferentes áreas**

No diagrama $CO_2$-$CH_4$-$N_2$ (Fig. 20), a composição da fase volátil dos fluidos do Tipo 1 situa-se, com excepção dos fluidos da área de Valongo, próximo do pólo do $CH_4$ enquanto que os do Tipo 2 aparecem dominantemente mais próximos do pólo $CO_2$.

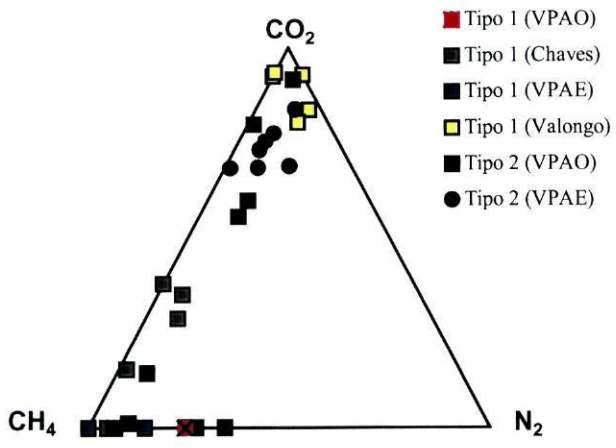



Fig. 20 - Distribuição relativa da composições da fase volátil para os fluidos das diferentes áreas

No diagrama $CO_2$-($CH_4$+$N_2$) (Fig. 21), discriminam-se os fluidos associados às diferentes litologias e verifica-se que existe um enriquecimento em $CO_2$ dos fluidos do Tipo 1 para os fluidos do Tipo 2. Denota-se ainda que este enriquecimento é mais notório no caso dos fluidos associados às litologias não grafitosas. Os fluidos do Tipo 1 (representados pelas inclusões Lw-c e Lc-w) da área de Valongo constituem um grupo à parte, com um elevado conteúdo em $CO_2$ (entre 80,4 e 93,3 moles %).

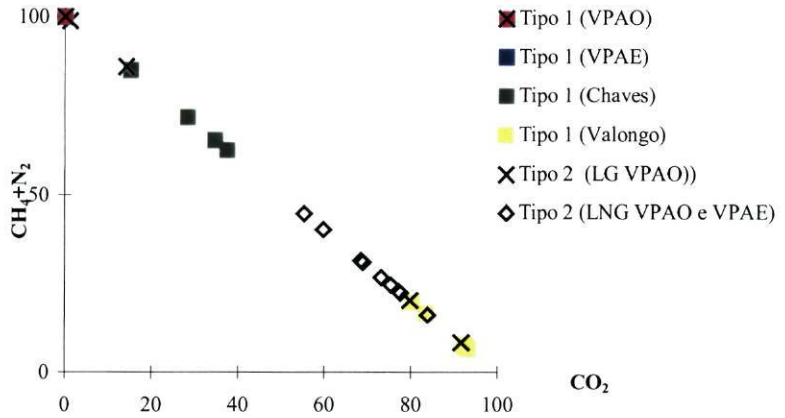



Fig. 21 - Distribuição relativa da composições da fase volátil para os fluidos associados as litologias grafitosas (LG) e não grafitosas (LNG) das diferentes áreas

No diagrama Dv = f (moles% $CH_4$) (Fig. 22), verifica-se um aumento da densidade da fase volátil dos fluidos do Tipo 1 para os do Tipo 2, acompanhado de uma diminuição do conteúdo em $CH_4$ Tal como já referimos, são excepção os fluidos do Tipo 1 da área de Valongo.

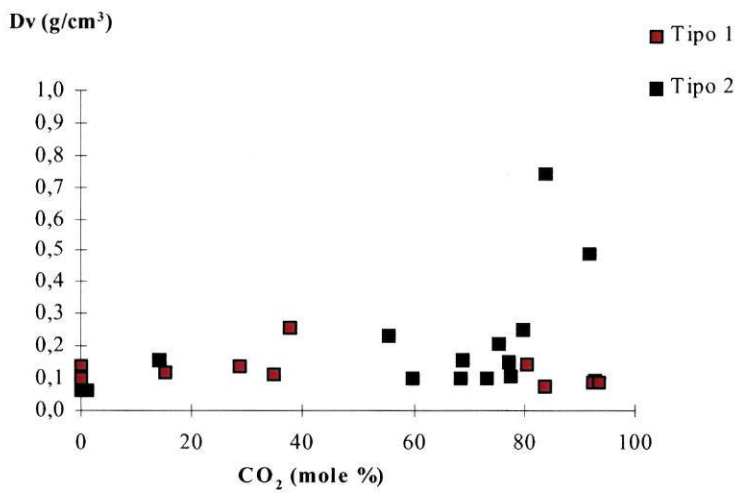



Fig. 22 - Evolução da distribuição relativa da composições e densidade da fase volátil dos fluidos das diferentes áreas

### 6.1.3.4. Composição global dos fluidos

Tal como já referimos os resultados da composição global dos fluidos das diferentes áreas encontra-se na Tabela 2.

**VPAO**

A Tabela 2 e o diagrama $H_2O$-$CO_2$-($CH_4$+$N_2$) (Fig. 23) mostram que a composição global dos fluidos do Tipo 1 (inclusões Lw-m) se projecta perto do pólo $H_2O$, junto ao eixo $H_2O$-($CH_4$+$N_2$). Os valores de $H_2O$ variam entre 93,7 e 97,6 moles% e os valores de $CH_4$ entre 1,6 e 4,3 moles%. Por sua vez, o valor de $N_2$ é baixo (0,1/1,4 moles%).

Estes fluidos apresentam uma salinidade que varia entre 0,6 e 0,7 moles% de NaCl e a sua densidade entre 0,74 e 0,9 g $cm^{-3}$.

Os fluidos do Tipo 2 apresentam um conteúdo em $H_2O$ que varia entre 31,7 e 95 moles%; em $CO_2$ que varia entre 0 e 61,5 moles%, em $CH_4$ que varia entre 0,4 e 49,3 moles%; e em $N_2$ que varia entre 0,1 e 21,5 moles%. Esta grande variação repercute-se na forma como estes fluidos se projectam no diagrama $H_2O$-$CO_2$-($CH_4$+$N_2$). Assim, enquanto que os fluidos das inclusões Vm-w se projectam ao longo do eixo $H_2O$-($CH_4$+$N_2$) com quantidades de $H_2O$ que variam entre 36,8 e 63,8 moles% e quantidades de $CH_4$ que variam entre 33,7 e 49,3 moles%, os fluidos das inclusões Lc-w estão isolados próximo do eixo $H_2O$-$CO_2$, uma vez que o conteúdo neste composto é de aproximadamente 61,5 moles%, contra 31,7 moles% de $H_2O$. Por sua vez, os fluidos das inclusões Lw-c, Lw-m, Lm-w, Vc-w e Vw-c projectam-se junto ao pólo $H_2O$, visto que o seu conteúdo em $H_2O$ varia entre 86,5 e 95 moles%, em $CO_2$ entre 0 e 11,6 moles%, em $CH_4$ entre 0,4 e 9,6 moles% e em $N_2$ entre 0,2 e 2,2 moles%.

A salinidade destes fluidos varia entre 0 e 2,7 moles% de NaCl e a densidade entre 0,1 e 0,8 g $cm^{-3}$.

Estas variações apoiam a hipótese do aprisionamento simultâneo de fluidos imiscíveis do Tipo 2 em algumas das amostras estudadas nesta área.

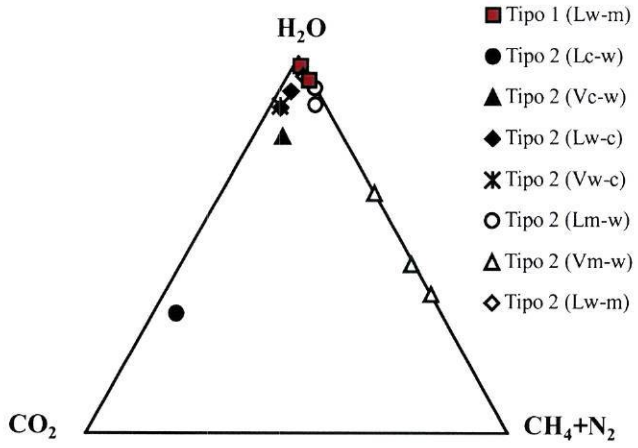



Fig. 23 - Diagramas representativos da composição global para os fluidos (e respectivas inclusões fluidas) da área de VPAO

Se observarmos o mesmo diagrama, mas em que se discriminam os fluidos associados às litologias grafitosas e não grafitosas (Fig. 24), podemos verificar que a composição dos fluidos associados às litologias grafitosas se projectar ao longo do eixo $H_2O$-($CH_4$+$N_2$) e a dos fluidos associados às litologias não grafitosas se concentrar perto do eixo $H_2O$-$CO_2$, junto ao pólo $H_2O$. Todavia, os dois valores assinalados a vermelho no diagrama, apesar de não confirmarem esta relação será de referir que o valor (X18B) - (Litologia Não Grafitosa), provém de uma amostra que se encontra na proximidade de uma série constituída por xistos negros.

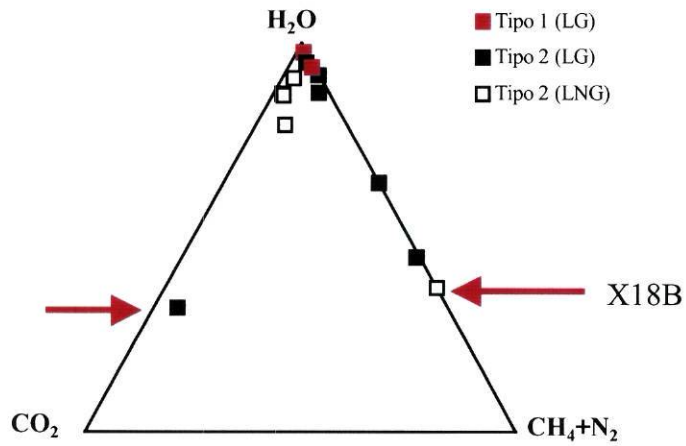



Fig. 24 - Diagramas representativos da composição global para os fluidos associados às litologias grafitosas (LG) e não grafitosas (LNG) da área de VPAO

Os fluidos do Tipo 3 (Lw1) apresentam um conteúdo em $H_2O$ que varia entre 99,0 e 99,9 moles%, e em NaCl que varia entre 0,1 e 1,0 moles%. A densidade varia entre 0,8 e 0,9 g $cm^{-3}$. Os fluidos representados pelas inclusões Lw2 apresentam entre 93,8 e 94,5 moles % de $H_2O$ e entre 5,5 e 6,2 moles % de $CaCl_2$ (estes valores encontram-se na tabela 2 assinalados a carregado pois por razões de ordem prática figuram como valores em moles% de NaCl). A sua densidade é de 1,1 g $cm^{-1}$.

**Chaves**

A tabela 2 e o diagrama $H_2O$-$CO_2$-($CH_4$+$N_2$) (Fig. 25) mostram que a composição global dos fluidos do Tipo 1 (inclusões Vm-w e Lw-m) se projecta ao longo do eixo $H_2O$-($CH_4$+$N_2$), devido às pequenas quantidades de $CO_2$ que não ultrapassam as 16,3 moles%, mas descaídos para o pólo $H_2O$. Os valores de $H_2O$ variam entre 47,9 e 94,1 moles% e os valores de $CH_4$ estão compreendidos entre 2,3 e 49,6 moles%. Os valores de $N_2$ são muito baixos, não ultrapassando as 2,5 moles%.

Todavia, os valores obtidos para ambas as inclusões são diferentes: nas inclusões Vm-w, os valores de $H_2O$ estão compreendidos entre 47,9 e 62,5 moles%, os de $CO_2$ entre 0 e 16,3 moles%, os valores de $CH_4$ entre 25,6 e 49,6 moles% e os valores de $N_2$ entre 0 e 2,5 moles%, com salinidade nula e densidade entre 0,2 e 0,4 g $cm^{-3}$; para as inclusões Lw-m, a quantidade de $H_2O$ varia entre 86,2 e 94,1 moles%, o $CO_2$ entre 2,1 e 5,6 moles%, o $CH_4$ entre 2,3 e 7,4 moles% e o $N_2$ entre 0,3 e 0,8 moles %, com salinidade entre 0,1 e 1,1 moles% de NaCl e densidade entre 0,5 e 0,7 g $cm^{-3}$. Tal como já referimos, estas inclusões representam os dois termos de um fluido imiscível do sistema $H_2O$-$CH_4$-($CO_2$-$N_2$-NaCl).

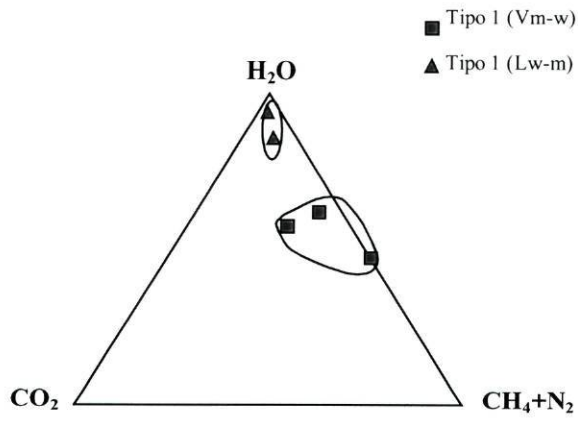



Fig. 25 - Diagramas representativos da composição global para os fluidos (e respectivas inclusões fluidas) da área de Chaves

**VPAE**

A tabela 2 e o diagrama $H_2O$-$CO_2$-($CH_4$+$N_2$) (Fig. 26) mostram que os fluidos do Tipo 1 (inclusões Lw-m) apresentam uma composição global que se projecta perto do pólo $H_2O$, junto ao eixo $H_2O$-($CH_4$+$N_2$). Os valores de $H_2O$ variam entre 89,7 e 93,1 moles% e os valores de $CH_4$ entre 5,5 e 9,4 moles%. E, os valores de $N_2$ não ultrapassam as 0,9 moles%.

A salinidade destes fluidos varia entre 0,4 e 0,6 moles% de NaCl e a densidade é de 0,6 g $cm^{-3}$.

Os fluidos do Tipo 2, também se projectam, na sua maioria perto do pólo $H_2O$, mas, junto ao eixo $H_2O$-$CO_2$. Os valores de $H_2O$ variam entre 13,7 e 95,1 moles%, os valores de $CO_2$ entre 3,5 e 72,4 moles% e os valores de $CH_4$ e $N_2$ não ultrapassam as 5,5 e as 8,4 moles%, respectivamente. A salinidade destes fluidos varia entre as 0,4 e 1 moles% de NaCl e a densidade entre 0,6 e 0,8 g $cm^{-3}$.

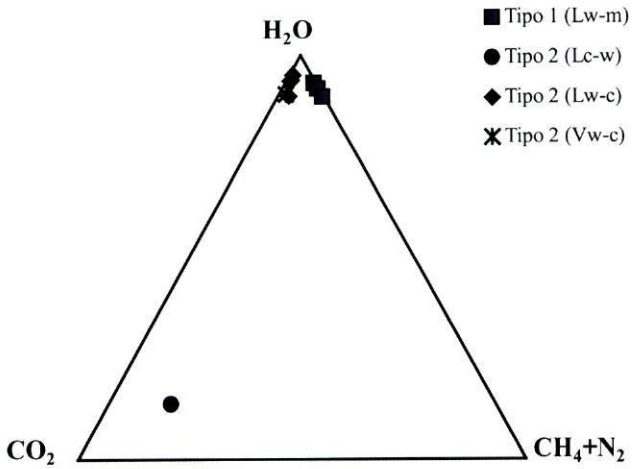



Fig. 26 - Diagramas representativos da composição global para os fluidos (e respectivas inclusões fluidas) da área de VPAE

A variação no conteúdo em $H_2O$ e $CO_2$ destes fluidos é resultado da existência de inclusões do tipo Lc-w cujo conteúdo em $H_2O$ é de 13,7 moles%, contra 72,4 moles% de $CO_2$, 5,5 moles% de $CH_4$ e 8,4 moles% de $N_2$, o que faz com que um dos valores se encontre perto do pólo $CO_2$. Se observarmos o mesmo diagrama, mas em que se discriminam os fluidos associados às litologias grafitosas e não grafitosas (Fig. 27), podemos verificar que a composição dos fluidos associados às litologias grafitosas se projectar ao longo do eixo $H_2O$-($CH_4$+$N_2$) e a dos fluidos associados às litologias não grafitosas se concentrar perto do eixo $H_2O$-$CO_2$, mais concentrada junto ao pólo $H_2O$.

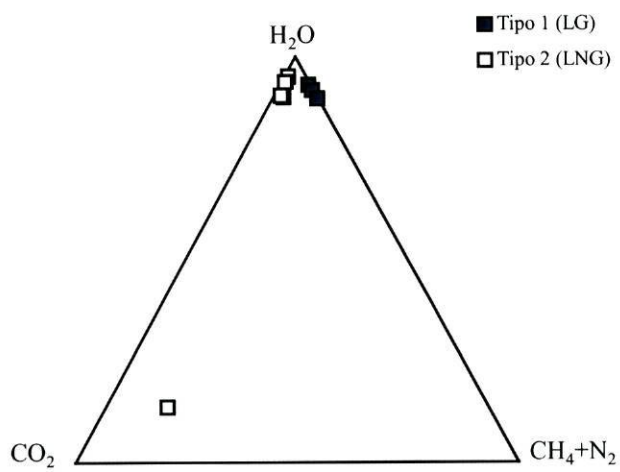



Fig. 27 - Diagramas representativos da composição global para os fluidos associados às litologias grafitosas (LG) e não grafitosas (LNG) da área de VPAE

Os fluidos do Tipo 3 apresentam um conteúdo em $H_2O$ que varia entre 98,6 e 100 moles% e um conteúdo em NaCl que varia entre 0 e 1,4 moles%. A densidade varia entre 0,8 e 1 g $cm^{-3}$.

**Valongo**

O diagrama $H_2O$-$CO_2$-($CH_4$+$N_2$) (Fig. 28) e a tabela 2, mostram que a composição global dos fluidos do Tipo 1 (inclusões Lc-w e Lw-c) se projecta junto ao pólo $H_2O$, com pequenas quantidades de $CO_2$ que variam entre 4 e 7,4 moles%. Os valores de $H_2O$ variam entre 92,1 e 95,4 moles% e os valores de $CH_4$ e de $N_2$ são muito baixos compreendidos entre 0 e 0,4 moles% e entre 0 e 0,5 moles%, respectivamente. A salinidade varia entre 0,2 e 3,0 moles % de NaCl. A densidade, por sua vez, varia entre 0,5 e 0,7 g $cm^{-3}$.

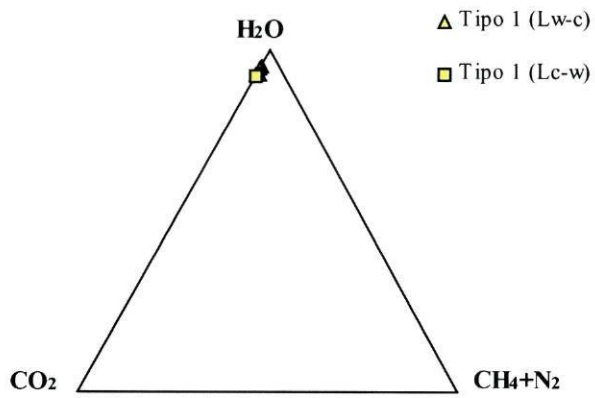



Fig. 28 - Diagramas representativos da composição global para os fluidos (e respectivas inclusões fluidas) da área de Valongo

**Evolução da composição química dos diferentes fluidos nas diferentes áreas**

No diagrama $H_2O$-$CO_2$-($CH_4$+$N_2$) (Fig. 29), a composição global dos fluidos do Tipo 1 e do Tipo 2 localiza-se dominantemente junto ao pólo $H_2O$.

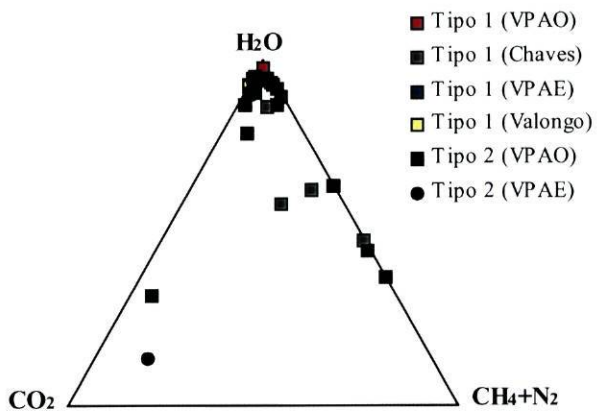



Fig. 29 - Diagrama representativo da composições global dos fluidos das diferentes áreas

Todavia, se observarmos o diagrama $H_2O$-($CO_2$+$CH_4$+$N_2$) (Fig. 30), podemos verificar que os fluidos do Tipo 1 da região de Chaves e os fluidos do Tipo 2 apresentam valores mais baixos de $H_2O$.

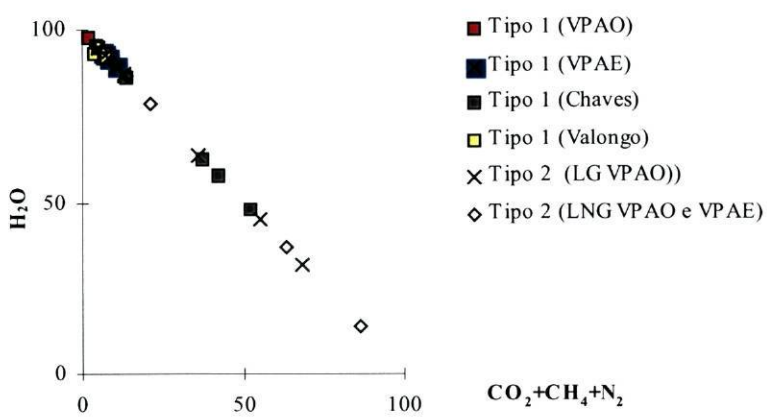



Fig. 30 - Evolução da composições global dos fluidos das diferentes áreas

O diagrama d *versus* $H_2O$ (Fig. 31) evidencia uma tendência geral de aumento da densidade com o conteúdo em $H_2O$ para os fluidos do Tipo 1. Pelo contrário, os fluidos do Tipo 2 apresentam uma grande variação em ambos os parâmetros, o que está

relacionado quer com a variação do Flw. Os fluidos do Tipo 3 são os que apresentam um conteúdo em $H_2O$ e uma densidade mais elevados.

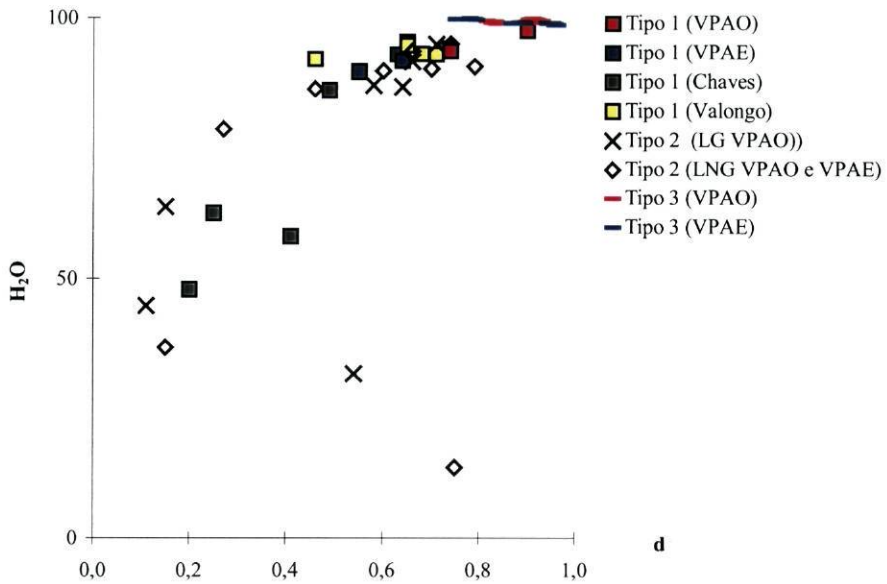



Fig. 31 – Evolução da densidade com o conteúdo em $H_2O$ dos fluidos associados às diferentes litologias das diferentes áreas

## Conclusões

A generalidade dos fluidos metamórficos (Tipos 1 e 2) é constituída por água, sendo o $CH_4$, o $CO_2$ e o $N_2$ constituintes secundários. Estes fluidos apresentam baixa salinidade (< 2 %equiv.NaCl), o que está de acordo com as estimativas sobre a composição média dos fluidos metamórficos em terrenos oceânicos (Graham 1998).

De notar que, de entre os fluidos metamórficos, os que são ricos em $H_2O$ e $CH_4$ aparecem dominantemente associados às litologias grafitosas das diferentes áreas. Isto está de acordo com as constatações de Frey et al. (1980) e Holloway (1984), para rochas grafitosas do baixo e do médio grau, e com Shepherd et al. (1991) que associaram inclusões fluidas contendo metano a locais em que os veios estão associados a rochas grafitosas.

Por sua vez IF ricas em $CO_2$ foram encontradas nas áreas de baixo grau e de médio grau de metamorfismo (Valongo/VPAE e VPAO, respectivamente), pelo que

pensamos que tal não resulta do grau de metamorfimo, mas no caso de VPAO/VPAE da natureza do encaixante (litologias não grafitosas).

Consideramos que, durante o metamorfismo, foram aprisionadas a temperaturas superiores a 260 °C inclusões fluidas primárias nos quartzos Q1A e Q1B das litologias grafitosas. Os fluidos, aquo-carbónicos de elevada densidade e fraca salinidade, contidos nestas inclusões, parecem ter resultado da desidratação dos minerais das rochas encaixantes uma vez que têm como principal componente a água. Todavia, possivelmente em resultado da interacção com as rochas encaixantes, contêm uma fase volátil enriquecida em $CH_4$ e $CO_2$.

Posteriormente a este fluido, foi aprisionado a temperaturas mínimas de 265 °C, em IF secundárias no quartzo Q1A e Q1B e em IF primárias no quartzo Q2, um fluido aquo-carbónico ou carbónico, de baixa salinidade e de densidade mais baixa do que o anterior e com composições químicas que variam com a litologia do encaixante. Nomeadamente, com $CH_4$ dominante nos quartzos das litologias grafitosas e $CO_2$ dominante nas litologias não grafitosas. O que sugere, que estes fluidos atingiram o equilíbrio com a rocha encaixante envolvente. No entanto, em algumas amostras, este fluido parece ter resultado de um processo de imiscibilidade.

Finalmente, observam-se, ainda, fluidos aquosos com alguns sais, em inclusões fluidas secundárias que parecem ter sido aprisionadas a temperaturas mínimas de 138 °C, numa fase posterior ao aprisionamento aos fluidos acima descritos, uma vez que se encontram a preencher planos de inclusões fluidas que atravessam os quartzos metamórficos e por este motivo não estão relacionadas com o processo metamórfico.

### 6.1.3.5. Análise de lixiviados

Na Tabela 3 apresentam-se os resultados das análises de lixiviados:

- teor dos iões (valores determinados directamente por análise) e a respectiva razão molar Br/Cl;

- a carregado, teor dos iões em ppm, mas recalculados para a concentração real das inclusões fluidas com base na média da salinidade, em equivalentes em peso de NaCl, obtida a partir da análise microtermométrica das inclusões fluidas individuais, e no total de aniões (em ppm).

Nota: Factor de correcção = Factor da análise microtermométrica/Factor da análise de lixiviados. O total de aniões pode estar subvalorizado, uma vez que o $HCO_3^-$ não foi analisado.

O facto de não se ter recalculado a verdadeira salinidade em algumas das amostras deveu-se à impossibilidade de efectuar o seu estudo microtermométrico.

Na Tabela 3 podemos verificar que os resultados aniónicos dos fluidos extraídos das IF das diferentes amostras apresentam baixa concentração e as razões molares Br/Cl estão compreendidas entre 0,0002 e 0,0053. No entanto, a maioria das amostras analisadas (17 em 23) apresentam razões molares Br/Cl de valor inferior ou igual ao valor da água do mar (cuja razão molar Br/Cl é de 0,0015).

A relação entre os diferentes tipos de fluidos encontrados nas diferentes amostras estudadas foi investigada a partir da projecção das razões molares Br/Cl. A projecção destas razões para os fluidos do Tipo 1 e do Tipo 2, sabendo que a ocorrência dos primeiros se encontra restrita às litologias grafitosas (Fig. 32), permite verificar que ambos os fluidos parecem ter uma origem comum, representando a razão Br/Cl a mesma evolução.

Se correlacionarmos as razões Br/Cl com o grau de oxidação dos fluidos aquo-carbónicos e carbónicos das diferentes amostras, verificamos que, ao contrário do encontrado por Bohlke & Irwin (1992) no estudo dos veios de quartzo de Alleghany (sistema metamórfico), estes não representam reservatórios que evoluíram separadamente mas, definem um grupo que se projecta de forma contínua independentemente da sua composição ($CO_2$ ou $CH_4$ dominantes) (Fig. 33).

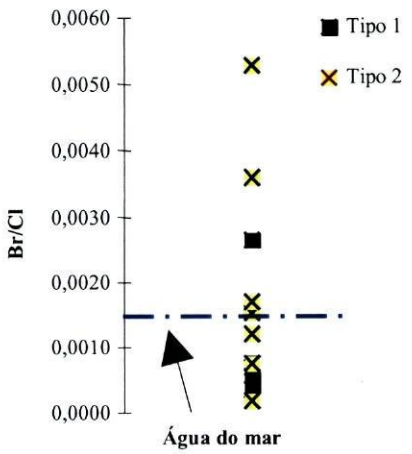



Fig. 32 - Projecção das razões molares Br/Cl para os fluidos aquo-carbónicos do Tipo 1 e do Tipo 2

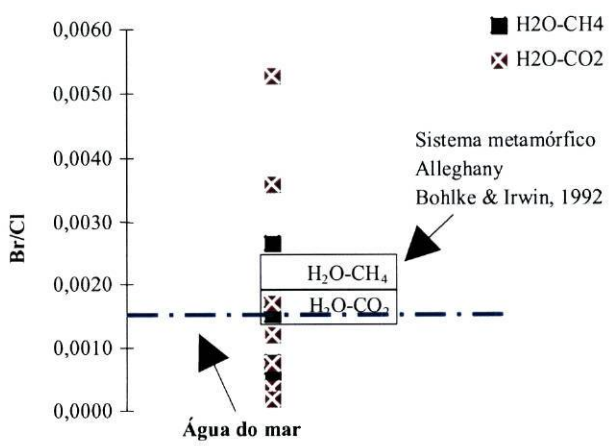



Fig. 33 - Projecção das razões molares Br/Cl dos fluidos aquo-carbónicos (dominância do $CO_2$ ou $CH_4$); as caixas permitem a comparação com os dados obtidos por Bohlke & Irwin (1992) para o sistema metamórfico de Alleghany

A projecção dos dados da Tabela 3 no diagrama $SO_4/Cl$ *versus* Br/Cl (Fig. 34) permite-nos verificar a existência de uma boa correlação entre os dois parâmetros para os fluidos do Tipo 1 e do Tipo 2 existentes nas litologias grafitosas e não grafitosas. Todavia, os fluidos do Tipo 2 apresentam, em geral, alguma dispersão e valores mais elevados de Br/Cl e mais baixos de $SO_4/Cl$.

Tabela 3: Composição iónica dos fluidos presentes nas diferentes amostras (valores em ppm e razões Br/Cl em molaridade).

| Amostra | Localização | Litologia | F | Cl | Br | $SO_4$ | Br/Cl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| X1 | VPAE | LG | 0 | 1,268 | 0,002 | 0,324 | 0,0007 |
| | | | **0** | **8879,3** | **14,0** | **2268,8** | |
| X2 | VPAE | LG | 0,530 | 1,495 | 0,003 | 0,139 | 0,0008 |
| | | | **2226,0** | **6279,0** | **10,8** | **583,8** | |
| X3 | VPAO | LG | 1,265 | 4,987 | 0,007 | 0,313 | 0,0006 |
| | | | **2534,0** | **9989,9** | **13,1** | **627,0** | |
| X6 | Chaves | LG | 0,104 | 0,360 | 0,002 | 0,131 | 0,0026 |
| | | | **211,3** | **731,4** | **4,4** | **266,2** | |
| X7 | VPAO | LG | 0,512 | 1,501 | 0,001 | 0,583 | 0,0004 |
| | | | **2989,5** | **8764,1** | **8,2** | **3404,1** | |
| X8 | Valongo | LG | 0 | 2,612 | 0,002 | 0,340 | 0,0003 |
| X8B | Valongo | LG | 0 | 1,182 | 0,002 | 0,224 | 0,0008 |
| X11 | Valongo | LG | 0,855 | 11,398 | 0,009 | 0,327 | 0,0004 |
| | | | **3296,0** | **43938,9** | **35,4** | **1260,6** | |
| X15 | Valongo | LG | 0 | 3,795 | 0,002 | 0,352 | 0,0002 |
| X17 | VPAO | LG | 0,017 | 2,913 | 0,008 | 0,150 | 0,0012 |
| | | | **39,6** | **6781,4** | **18,5** | **349,2** | |
| X18 | VPAO | LG | 0,010 | 0,759 | 0,003 | 0,128 | 0,0017 |
| | | | **283,1** | **21489,9** | **81,5** | **3624,1** | |
| X19 | VPAO | LG | 0,015 | 2,797 | 0,005 | 0,204 | 0,0009 |
| X19C | VPAO | LNG | 0 | 2,733 | 0,001 | 0,369 | 0,0002 |
| | | | **0** | **28183,1** | **11,8** | **3805,2** | |
| X20 | VPAO | LG | 0,021 | 1,103 | 0,002 | 0,181 | 0,0009 |
| X21 | VPAO | LG | 0 | 2,118 | 0,004 | 0,483 | 0,0008 |
| X22 | VPAO | LG | 0,016 | 0,577 | 0,002 | 0,153 | 0,0015 |
| | | | **44,1** | **1591,1** | **5,5** | **421,9** | |
| X95/1 | Valongo | LG | 0 | 1,516 | 0,003 | 0,226 | 0,0008 |
| MA102K | VPAE | LNG | 0,017 | 1,073 | 0,000 | 0,125 | 0,0002 |
| MA122K | VPAE | LNG | 0 | 1,585 | 0,003 | 0,103 | 0,0008 |
| | | | **0** | **9668,1** | **16,5** | **628,3** | |
| MA125K | VPAE | LNG | 0 | 0,168 | 0,002 | 0,078 | 0,0053 |
| | | | **0** | **7314,9** | **87,1** | **3396,2** | |
| MA136K | VPAE | LNG | 0 | 0,346 | 0,003 | 0,039 | 0,0033 |
| MA195K | VPAE | LNG | 0,030 | 0,399 | 0,003 | 0,090 | 0,0036 |
| | | | **975,8** | **12977,7** | **105,1** | **2927,3** | |
| MA196AK | VPAO | LNG | 0,010 | 0,772 | 0,003 | 0,092 | 0,0017 |
| | | | **20,8** | **1602,1** | **6,2** | **190,9** | |

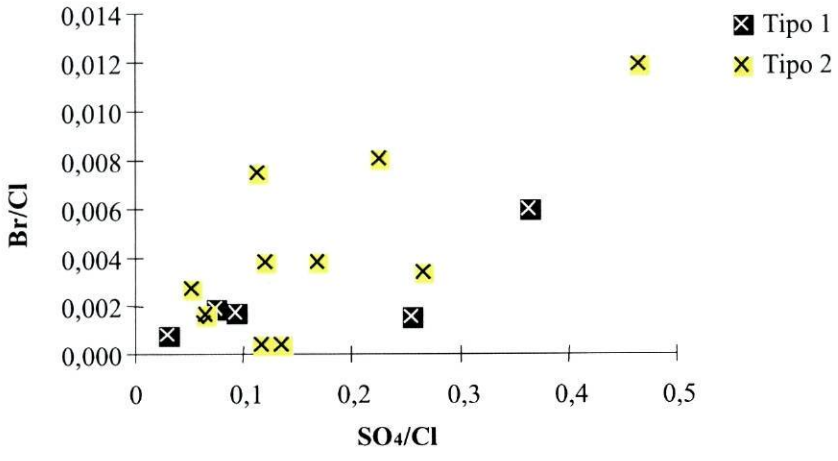



Fig. 34 - Projecção das razões $SO_4/Cl$ *versus* Br/Cl para os diferentes tipos de fluidos.

Na projecção das razões $SO_4/Cl$ *versus* Br/Cl (Fig. 35), em que se discriminam os fluidos associados às litologias grafitosas e não grafitosas para as diferentes áreas estudadas, verifica-se que a generalidade dos fluidos associados às litologias grafitosas apresenta, de um modo geral, valores mais baixos de razão Br/Cl e que os fluidos associados às litologias não grafitosas se dispersam no diagrama.

Todavia, talvez fosse de esperar o contrário, dado que Vinogradov 1953 (in Rittenhouse 1967) e Fontes & Matray (1993), referem a existência de modificação do conteúdo em Br dos fluidos por adição deste às soluções durante a decomposição da matéria orgânica. Pelo que se conclui que os mecanismos que levaram ao enriquecimento em Br nos fluidos associados às litologias não grafitosas, podem ter sido superiores ao mecanismo de enriquecimento em Br, resultante da decomposição da matéria orgânica, nas litologias grafitosas.

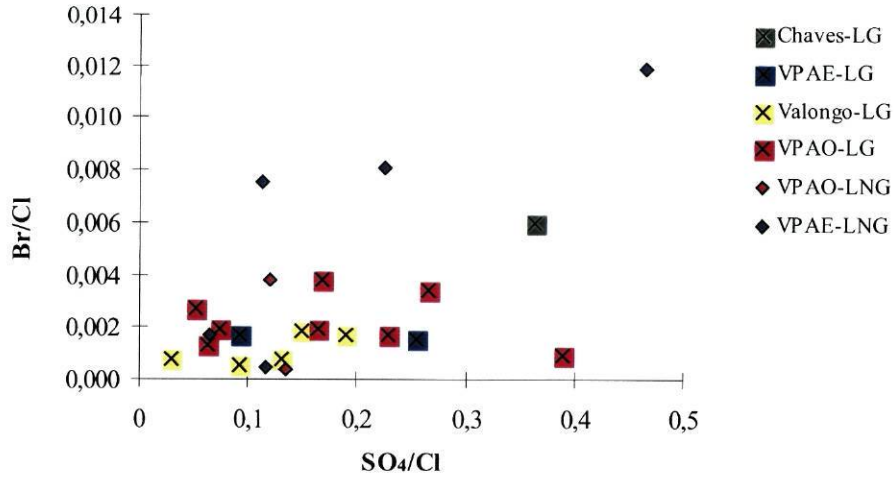



Fig. 35 - Projecção das razões $SO_4/Cl$ *versus* Br/Cl para os tipos de fluidos associados às litologias das diferentes áreas.

## Conclusões

Os fluidos do Tipo 1 e do Tipo 2 presentes nas litologias grafitosas e não grafitosas parecem evidenciar a mesma evolução. Estes fluidos apresentam baixas concentrações iónicas, em resultado da sua fraca salinidade a sua razão molar Br/Cl é inferior ou igual à da água do mar, pelo que se conclui que a salinidade destes fluidos pode ter origem nas denominadas "connate waters" ou seja fluidos contemporâneos da sedimentação. Essa salinidade terá sido reduzida em resultado da desidratação dos minerais hidratados durante o metamorfismo progressivo da sequência sedimentar.

Os valores mais elevados da razão Br/Cl encontrados para os fluidos do Tipo 2 podem ser o resultado de:

- estes apresentarem, no seu conjunto, uma fase vapor mais desenvolvida e por consequência mais fraccionada em Br (Shmulovich, trabalhos não publicados);

- estes fluidos estarem relacionados com uma recristalização e, uma vez que o Br é preferencialmente excluído da fase mineral relativamente ao Cl, a razão Br/Cl será também superior nestes fluidos (Graham 1998; Bennett & Barker 1992 in McCaig et al. 2000).

### 6.1.4. Determinação das condições P-T

#### 6.1.4.1. Introdução

Um dos principais objectivos do estudo das IF é obter informação acerca das condições P-T de aprisionamento do fluido. Estas podem ser determinadas utilizando isócoras, construídas a partir do volume molar das IF, da sua composição e de equações de estado dos sistemas considerados. Uma isócora representa uma linha de evolução de um fluido com uma determinada composição e densidade em função de P e T; o valor da temperatura de homogeneização global (TH) representa a temperatura a partir da qual o sistema evolui em isócora. Assim, a TH representa a temperatura mínima de aprisionamento do fluido.

Tal como já referimos, as condições P-T de aprisionamento dos fluidos foram determinadas através das isócoras, das temperaturas de homogeneização global (limite inferior das isócoras), combinadas com outros geotermómetros ou geobarómetros, tais como a cristaloquímica das clorites, as paragéneses minerais e a incarbonização da matéria orgânica.

#### 6.1.4.2. Geotermómetro das clorites

Foram analisadas clorites síncronas do quartzo metamórfico da área de Valongo, utilizando uma microssonda electrónica CAMEBAX do Instituto Geológico e Mineiro do Porto, com um potencial de aceleração de 15kV e uma corrente de emissão de 20 nA.

Os resultados analíticos das clorites estudadas, bem como as respectivas fórmulas estruturais, encontram-se na Tabela 4 e a dedução das suas temperaturas de cristalização foi efectuada a partir do seu teor em $Al_{IV}$ (Cathelineau & Nieva 1985; Cathelineau 1988).

As clorites estudadas apresentam a seguinte fórmula estrutural média:

$(Si_{2,68}\ Al_{1,32})\ (Al_{1,6}\ Fe_{3,07}\ Mg_{1,13}\ Mn_{0,04})\ O_{10}\ (OH)_8$

Segundo o diagrama Si *versus* Fe/Fe+Mg de Foster (1962) (Fig. 36), que discrimina as populações de clorites em domínios químicos definidos arbitrariamente, estas clorites situam-se junto ao campo das ripidolites.

A observação do gráfico T *versus* $Al_{IV}$ (Cathelineau 1988) permite verificar que estas clorites se posicionam segundo uma série bem definida. Os valores de temperatura obtidos com base no conteúdo em alumínio tetraédrico, a partir do geotermómetro de Cathelineau (1998): $T(°C) = -61{,}9229+321{,}9772*Al_{IV}$, situam-se entre 349 e 374 °C (valor médio 362 °C) e estão representados no diagrama da Figura 37

Tabela 4 - Análises químicas de clorites associadas ao quartzo metamórfico da área de Valongo

| Amostra-clorite | X95/1-1 | X95/1-2 | X95/1-3 | X95/1-4 | X95/1-5 | X95/1-6 | X95/1-7 | X95/1-8 | X95/1-9 | X95/1-10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| FeO | 32,56 | 33,33 | 32,68 | 32,71 | 32,72 | 32,41 | 32,21 | 32,28 | 33,03 | 32,67 |
| $Na_2O$ | 0,03 | 0,08 | 0,02 | 0,03 | 0,01 | 0,05 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,01 |
| $K_2O$ | 0,03 | 0,03 | 0,06 | 0,06 | 0,05 | 0,01 | 0,04 | 0,03 | 0,04 | 0,03 |
| $SiO_2$ | 24,17 | 24,20 | 24,15 | 24,25 | 24,00 | 23,89 | 23,55 | 23,68 | 23,59 | 23,53 |
| MnO | 0,38 | 0,34 | 0,38 | 0,31 | 0,41 | 0,42 | 0,38 | 0,38 | 0,35 | 0,36 |
| CaO | 0,01 | 0,06 | 0,04 | 0,00 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,00 | 0,01 | 0,03 |
| P | 0,00 | 0,04 | 0,02 | 0,01 | 0,00 | 0,03 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| $Al_2O_3$ | 21,87 | 22,09 | 22,01 | 22,10 | 22,15 | 21,92 | 21,90 | 22,03 | 22,23 | 22,17 |
| $TiO_2$ | 0,11 | 0,06 | 0,10 | 0,11 | 0,19 | 0,09 | 0,07 | 0,06 | 0,09 | 0,06 |
| MgO | 6,30 | 6,23 | 6,66 | 6,74 | 6,99 | 7,07 | 7,00 | 7,00 | 6,72 | 7,00 |
| Σ | 85,46 | 86,46 | 86,12 | 86,30 | 86,55 | 85,90 | 85,20 | 85,51 | 86,06 | 85,88 |
| | | | | Fórmula estrutural (nº de iões na base de 14 oxigénios) | | | | | | |
| Si | 2,72 | 2,71 | 2,70 | 2,71 | 2,67 | 2,68 | 2,67 | 2,67 | 2,65 | 2,65 |
| Al | 2,91 | 2,91 | 2,90 | 2,91 | 2,91 | 2,90 | 2,92 | 2,93 | 2,94 | 2,94 |
| Fe | 3,07 | 3,12 | 3,06 | 3,05 | 3,05 | 3,04 | 3,05 | 3,04 | 3,10 | 3,07 |
| Mg | 1,06 | 1,04 | 1,11 | 1,12 | 1,16 | 1,18 | 1,18 | 1,18 | 1,12 | 1,17 |
| Mn | 0,04 | 0,03 | 0,04 | 0,03 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,03 | 0,03 |
| Ca | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Na | 0,01 | 0,02 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 |
| K | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| Ti | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| $Al_{IV}$ | 1,28 | 1,29 | 1,30 | 1,29 | 1,33 | 1,32 | 1,33 | 1,33 | 1,35 | 1,35 |
| $Al_{VI}$ | 1,63 | 1,62 | 1,61 | 1,61 | 1,58 | 1,58 | 1,59 | 1,60 | 1,60 | 1,59 |
| Fe/Fe+Mg | 0,74 | 0,75 | 0,73 | 0,73 | 0,72 | 0,72 | 0,72 | 0,72 | 0,73 | 0,72 |
| Temperatura | 349 | 355 | 356 | 355 | 365 | 363 | 368 | 367 | 372 | 374 |

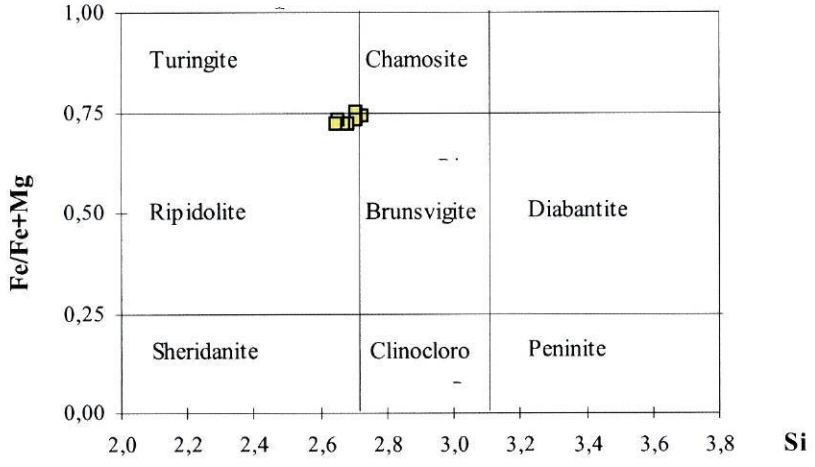



Fig. 36 - Projecção Si *versus* Fe/Fe+Mg (Foster 1962)

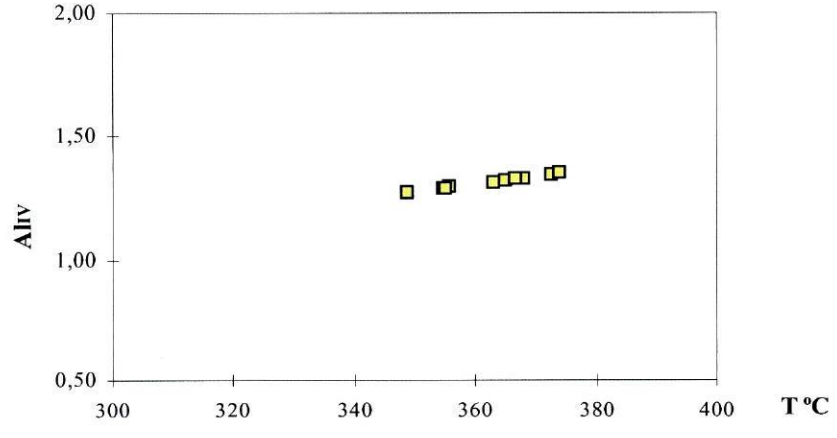



Fig. 37 - Diagrama de correlação T *versus* $Al_{IV}$

### 6.1.4.3. Paragéneses minerais

### VPAO

Noronha (1983) propõe para o sector a oeste da falha Régua-Verin um metamorfismo progressivo, cujo pico térmico terá sido condicionado pela instalação dos granitos de duas micas sintectónicos num nível estrutural baixo. Este autor propõe ainda

que o metamorfismo se tenha verificado posteriormente à fase de deformação $D_1$, com um aumento de temperatura e de pressão até ser atingida a isógrada da andaluzite (ante $D_3$), com temperaturas de aproximadamente 500 ºC e com pressões entre 350 e 400 MPa.

A partir da associação andaluzite-fibrolite encontrada, Noronha (1983) sugere para o metamorfismo regional, condições próximas do limite de estabilidade destes dois minerais.

**Chaves**

Tal como já referido na secção 5.2., não é do nosso conhecimento a existência de trabalhos que abordem o metamorfismo da área de Chaves. Também não encontrámos referências à existência nesta área de polimorfos de $Al_2SiO_5$.

**VPAE**

M.A. Ribeiro (1998) sugere que o metamorfismo regional que afecta esta área se encontre no topo da zona da clorite (Domínio Estrutural de Três-Minas) e propõe a seguinte evolução P-T-t: durante $D_1$ e $D_2$, verifica-se um aumento da pressão e da temperatura até serem atingidas temperaturas entre 350 e 450 ºC e pressões entre 350 e 400 MPa; posteriormente a $D_2$, verifica-se um período isobárico (P entre 300 e 350 MPa) com um aumento da T, sendo atingido um pico térmico (T entre 500 e 550 ºC) em $D_3$ (relacionado com a instalação dos granitos de duas micas sintectónicos); e posteriormente a $D_3$, verificam-se condições de metamorfismo retrógrado (temperaturas entre 280 e 340 ºC).

**Valongo**

M.L. Ribeiro (1992) propôs para esta área uma evolução metamórfica de muito baixo grau para baixo grau com recristalização baixa e exibindo porfiroblastese de clorite, biotite e stilpnomelana. Couto (1993) refere igualmente que o grau de metamorfismo não ultrapassa a fácies dos xistos verdes. Assim dadas estas observações e de acordo com a reacção de Nitsch (1970 in Bucher & Frey 1994) podem estimar-se condições de P e T de 400 MPa e 445 °C.

### 6.1.4.4. A utilização da matéria orgânica fóssil como geotermómetro

#### 6.1.4.4.1. Introdução

A matéria orgânica dos sedimentos reage de uma forma sensível ao aumento da temperatura e da pressão das rochas. E, em contraste com as transformações minerais que ocorrem durante o metamorfismo, a incarbonização da matéria orgânica é irreversível e independente de factores como a concentração em iões, o pH, o Eh e a pressão parcial de $H_2O$, pelo que tem um papel muito importante na estimativa do grau de metamorfismo da rocha (Teichmüller 1987).

Assim, a utilização da petrografia do carvão tem sido uma óptima ferramenta para a resolução de problemas geotermométricos (Karweil 1975; Bostick et al. 1979; Buntebarth 1982; Cordas & Kneller 1985; Barker & Pawlewicz 1986; Buntebarth & Middleton 1986; Veto & Dovényi 1986; Aihara 1989). Estes estudos, nomeadamente a determinação do poder reflector da vitrinite, têm sido frequentemente combinados com o estudo das IF para o estabelecimento da história térmica das rochas (Bone & Russell 1988; Barker & Goldstein 1990; Fitzgerald et al. 1994; Barker et al. 1998).

Neste trabalho, procedeu-se à caracterização, nas áreas atrás referidas, dos concentrados orgânicos das unidades ricas em matéria orgânica por diferentes métodos: medidas de poder reflector, micro-espectroscopia Raman e difracção de raios-X, com vista à sua possível utilização como geotermómetro.

## O processo de grafitização e a definição de grafite

É admissível afirmar que, a grafitização natural da matéria orgânica é um processo geotérmico, que se inicia com a incarbonização da matéria orgânica. Daí que seja relevante referir que são vários os factores que podem influenciar o grau de incarbonização atingido pela matéria orgânica, antes de esta entrar no processo de grafitização propriamente dito (Peat et al. 1978):

- a temperatura *versus* o tempo (o gradiente geotérmico, o grau de subsidência ou a razão de aquecimento, a condutividade térmica das rochas envolventes);

- a pressão (a pressão de carga tem importância nos primeiros estádios da incarbonização, em que a porosidade diminui à medida que aumenta o grau, as pressões hidrostática e litostática que retardam as reacções químicas e a pressão cisalhante que promove um aumento da reflectância máxima nos últimos estádios da incarbonização).

Todavia, no processo de grafitização, para além da temperatura e da pressão, as espécies catalíticas, o tipo de precursores e o tempo, são factores determinantes que influenciam este processo (Wopenka & Pasteris 1993). Isto é, apesar da temperatura ser considerada como o factor primordial no controle da cristalinidade da grafite nas rochas metamórficas, outros factores como a pressão cisalhante, a duração do metamorfismo, a litologia da rocha encaixante e a natureza original da matéria orgânica podem igualmente influenciá-la, especialmente em exemplos de metamorfismo de baixo grau (Teichmüller 1987).

São já numerosos os estudos sobre o processo de grafitização da matéria orgânica (French 1964; Landis 1971; Grew 1974; Diessel et al. 1978; Itaya 1981; Wedeking & Haynes 1983; Buseck & Huang 1985; Pasteris & Wopenka 1991), mas de um modo geral, pode-se afirmar que a grafite se forma a partir de um arranjo tridimensional de átomos de C até originar uma verdadeira estrutura cristalina hexagonal e, à medida que a grafitização decorre, o diâmetro dos leitos aumenta drasticamente e a sua distância vertical ($d_{002}$) diminui até 3,354 Å. Adicionalmente, alguns dos modelos de grafitização propõem que esta ocorre de um modo descontínuo, em saltos, caracterizado pela eliminação de defeitos e pelo crescimento inicial da espessura (Lc) e em seguida do diâmetro (La) (Rouzaud et al. 1988; Rouzaud & Oberlin 1989).

Finalmente, na definição de grafite proposta por Diessel et al. (1978), o termo "grafite" é usado não só para descrever material carbonoso com morfologia cristalina, anisotropia óptica e propriedades de reflectância da grafite sumarizadas por Kwiecinska et al. (1977); bem como leitos bidimensionais - paracristalinos ou turbostráticos e ainda com estrutura tri-dimensional (grafite *senso stricto*). Assim, nesta definição pode estar incluído, pelo menos em parte, o que outros autores designam por semi-grafite.

**A grafitização e o metamorfismo**

Se o modo de formação e a definição da grafite natural é importante, não o é menos, pelo menos para este trabalho, a apresentação de alguns estudos que correlacionam a grafitização com o grau de metamorfismo:

- Landis (1971) verificou que a grafitização progressiva estava relacionada com o grau de metamorfismo e concluiu que a grafitização é primariamente dependente da temperatura do metamorfismo, constituindo factores como a pressão um controlo secundário. Este autor propôs que a grafitização tem início a 300 °C e que a verdadeira grafite não se forme a temperaturas inferiores a 450 °C e a pressões entre 2-6 kb;
- no entanto, Taylor (1971) propôs temperaturas de 300 °C para a formação de grafite em rochas que sofreram cisalhamento;
- em 1974, Grew num estudo semelhante ao de Landis (1971), obteve valores de 300-500 °C e cerca de 3 kb para o início da grafitização;
- Diessel & Offler (1975) propuseram que a grafitização começava na zona da clorite na fácies dos xistos verdes e que estava completa antes do começo da fácies anfibolítica, isto é a temperaturas entre 380 °C e 450 e pressões entre 2 e 3 kb;
- Diessel et al. (1978) encontraram grafites na zona de transição lowsonite-epídoto correspondendo a T de 390 °C e a P de 6,3 kb e concluíram que pressões mais elevadas favorecem a formação de grafite a mais baixas temperaturas. Para estes

autores, são necessárias temperaturas de 335 °C para formar grafites a pressões entre 3 e 5,5 kb;

- todavia, Winkler (1979) sugeriu que as temperaturas necessárias para a formação das grafites naturais implicam valores para a semi-grafitização de mais de 300 °C, correspondentes à fronteira entre os metamorfismos de muito baixo e de baixo grau;
- Teichmuller (1987) considerou que a pré-grafitização e a grafitização são favorecidas por pressões litostáticas elevadas, especialmente combinadas com a deformação, e que a grafitização natural pode variar entre 300 e 700 °C.
- Bustin et al. (1995) consideram, contudo, que o grau de grafitização e a cristalinidade da grafite são um fraco índice metamórfico.

**A utilização da grafite como geotermómetro**

(Aplicação dos conhecimentos sobre a formação e relação das grafites com o metamorfismo)

Uma vez que a estrutura da grafite, aparentemente, memoriza apenas as temperaturas relativas ao pico do metamorfismo, não recristalizando em condições retrógradas, pode ser utilizada como indicador do grau de metamorfismo da rocha da qual faz parte (Taylor et al. 1998; Pasteris & Wopenka 1991; Wopenka & Pasteris 1993).

Apesar das considerações de Bustin et al. (1995) apresentam-se seguidamente as conclusões de outros autores que nos parecem importantes para o trabalho aqui apresentado e onde se correlacionam as modificações operadas na estrutura da grafite com o metamorfismo com base em características tais como a reflectância, $d_{002}$ e espectros Raman.

Relativamente à reflectância, Diessel & Offler (1975) indicaram para a fácies dos xistos verdes valores de Rmáx entre 12% e 14% e para a fácies anfibolítica 14%. No entanto, Kwiecinska (1980) propôs para a fácies dos xistos verdes valores de Rmáx entre 3 e 9% (considerando para a zona da clorite valores entre 3 e 6,5% e para a zona da biotite valores entre 6,5 e 9%) e para a fácies anfibolítica entre 9 e 12%.

Já no que respeita a $d_{002}$, Landis (1971) encontrou valores para a zona da clorite entre 3,37-3,44, enquanto que Kisch (1975) encontrou valores entre 3,37-3,40, Grew (1974) o valor de 3,366 e Kwiecinska (1980) valores entre 3,38-3,40;para a zona da biotite Landis (1971) encontrou valores entre 3,35-3,36, Diessel & Offler (1975) entre 3,37-3,39 e Kwiecinska (1980) entre 3,37-3,38; e, na fácies anfibolítica Landis (1971) encontrou valores entre 3,35-3,36, Grew (1974) entre 3,358-3,357, Diessel & Offler (1975) entre 3,35-3,36 e Kwiecinska (1980) entre 3,35-3,37.

Relativamente aos espectros Raman, Pasteris & Wopenka (1991) e Wopenka & Pasteris (1993), verificaram a existência de uma relação entre o grau de metamorfismo e o desenvolvimento dos espectros Raman de 1ª e 2ª ordem, nomeadamente o pico O, localizado a 1582 $cm^{-1}$ e que é resultado das vibrações C-C na estrutura aromática - e o pico D, localizado a 1350 $cm^{-1}$ e correspondente a diferentes tipos de defeitos, nomeadamente à existência de hetero-átomos, carbono tetraédrico e defeitos estruturais, entre outros. Os mesmos autores verificaram ainda a existência de uma correlação positiva entre a razão das intensidades $I_{1582}/I_{1350}$ com o grau de metamorfismo.

#### 6.1.4.4.2. Petrografia Orgânica

Os estudos de Petrografia Orgânica consistiram na observação ao microscópio da morfologia e na medição do poder reflector em partículas de concentrados orgânicos obtidos após a desmineralização por acção de ácidos nas amostras ricas em matéria orgânica.

Quando este estudo foi iniciado, verificámos que a matéria orgânica dispersa (MOD) presente nas amostras não apresentava constituintes, formas ou aspectos comuns aos observados em rochas do Devónico e do Carbonífero, cujo conhecimento ao nível das paleotemperaturas se encontra já bastante desenvolvido. De facto, os materiais observados, nas diferentes áreas estudadas, são constituídos por pequenas partículas com um aspecto amorfo ou partículas de maior dimensão com aspecto mais ou menos cristalino. Estes materiais são muito semelhantes aos descritos por Kríbek et al. (1994), pelo que adoptamos uma classificação tipológica semelhante.

Assim, a MOD foi classificada em cinco tipos principais:

- Tipo 1: partículas em forma de fita cujo tamanho pode ir até 1,5 mm. Estas partículas são relíquias dos leitos originais, orientados paralelamente à foliação (Foto 17);

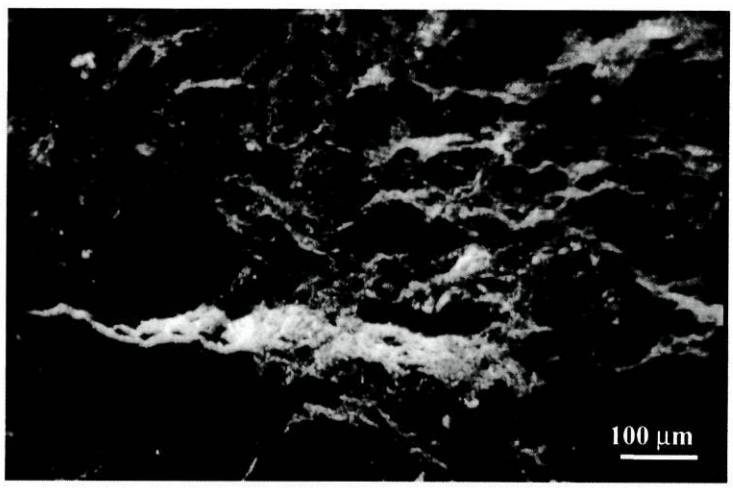



Foto 17: MOD orientada paralelamente à foliação (Tipo 1)

- Tipo 2: partículas lamelares muito homogéneas cujo comprimento pode ir até 500 µm (Foto 18);

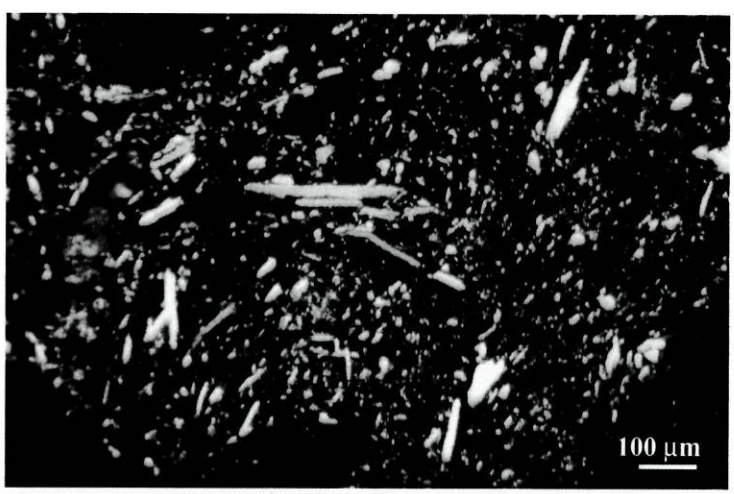



Foto 18: Partículas grafitosas dispersas de pequenas dimensões (Tipo 2)

- Tipo 3: aglomerados de pequenas partículas (1 μm). Estes aglomerados (até 200 μm) consistem na sua maior parte em mosaicos anisotrópicos (Foto 19);

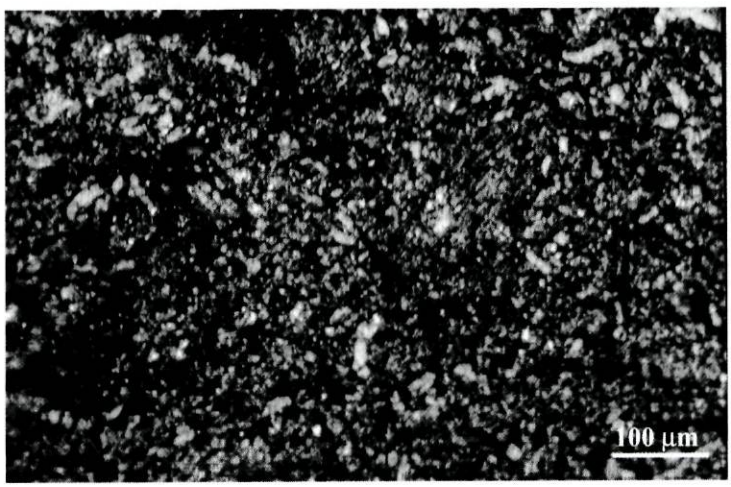



Foto 19: Aglomerado de mosaico fino (Tipo 3)

- Tipo 4: Partículas homogéneas (15-100 μm) que ocorrem isoladas ou em grupos (Foto 20);

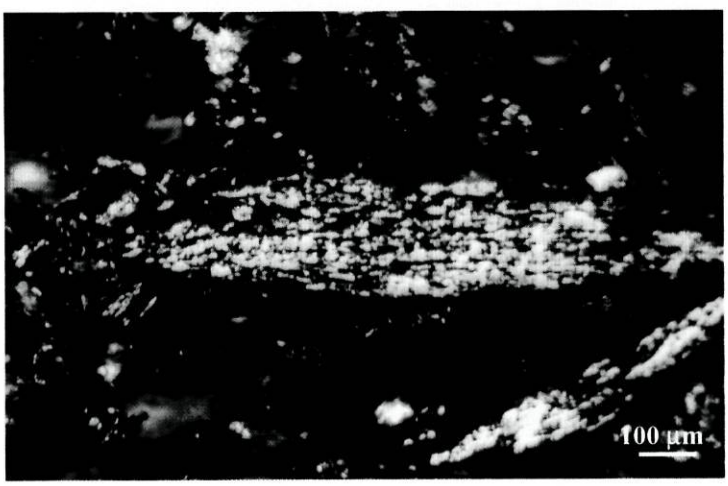



Foto 20: Massas grafitosas relativamente homogéneas que ocorrem isoladas (Tipo 4)

- Tipo 5: aglomerados mosaicos bordejados por partículas lamelares finas mas cujo comprimento pode atingir os 800 μm (Foto 21).

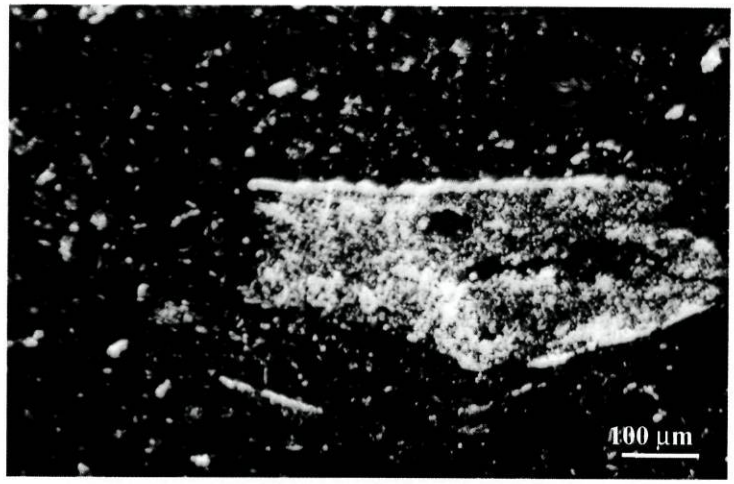



Foto 21: Partículas "figuradas" com interior difuso, delimitado por uma banda fina altamente reflectora (Tipo 5)

Os diferentes tipos de MOD encontrados apresentam distribuições específicas, assim, enquanto que a MOD do Tipo 1 se distribui pelas áreas de VPAE e Valongo e a MOD do Tipo 2 pelas áreas de VPAO e Valongo, a distribuição da MOD do Tipo 3 encontra-se restrita à área de VPAE, a MOD do Tipo 4 à área de Chaves e a MOD do Tipo 5 à área de VPAO.

**Morfologia e poder reflector dos diferentes tipos de MOD**

Quando foram comparadas a morfologia e a reflectância dos diversos tipos de matéria orgânica nas diferentes áreas estudadas, observou-se que o reflectograma resultante da área de VPAO (Fig. 38) apresenta uma distribuição de Rmax entre 3 e 6 % (para o Tipo 5, que é dominante), enquanto que o resultante da área de Chaves (Fig. 38) mostra uma classe dominante entre 2 e 3,5 % (Rmax) (Para o Tipo 4) e o reflectograma geral da área VPAE (Fig. 38) apresenta uma distribuição de Ro entre 1,5 e 3% (para o Tipo 3).

O reflectograma da região de Valongo (Fig. 38) apresenta um distribuição bimodal (uma com Rmax entre 1 e 1,8 % e outra entre 2 e 3 % - para os Tipos 1 e 2, respectivamente).

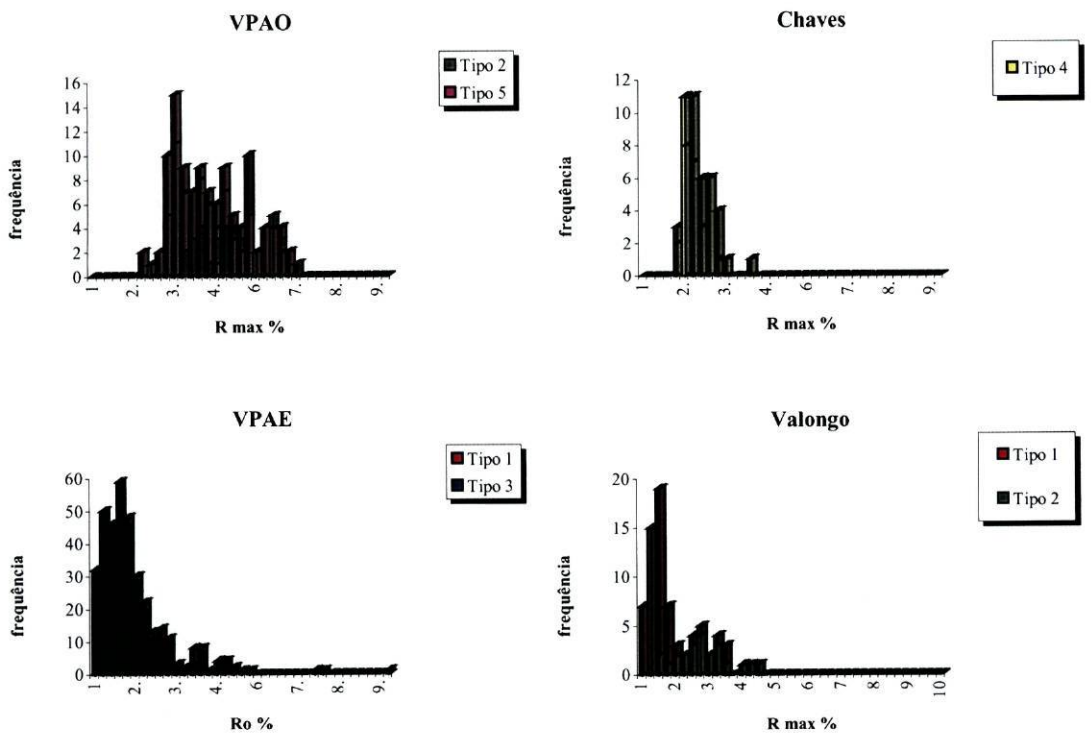



Fig. 38 - Reflectogramas da medição dos valores do poder reflector aleatório médio e máximo dos tipos de MOD encontrada nas diferentes áreas

As medidas do poder reflector resultantes das diferentes áreas (Fig 39) mostram diferentes distribuições para diferentes áreas. Os valores mais elevados são observados na área de VPAO; valores intermédios foram encontrados na área de Chaves; e os valores mais baixos nas áreas de Valongo e VPAE.

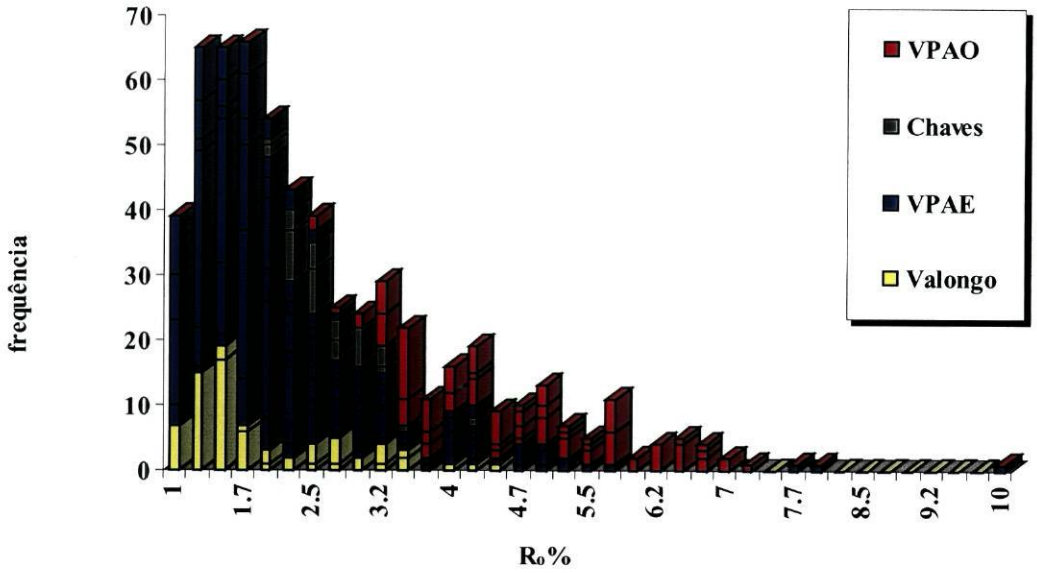



Fig. 39 - Reflectograma da medição dos valores do poder reflector aleatório da MOD encontrada nas diferentes áreas

Pela Figura 40 verifica-se que a distribuição da reflectância para cada tipo de MOD é bastante semelhante à observada nas diferentes áreas, isto em resultado da dominância em cada uma das áreas de um tipo de MOD diferente: VPAO - Tipo 5; Chaves - Tipo 4; VPAE - Tipo 3; Valongo - Tipos 1 e 2.

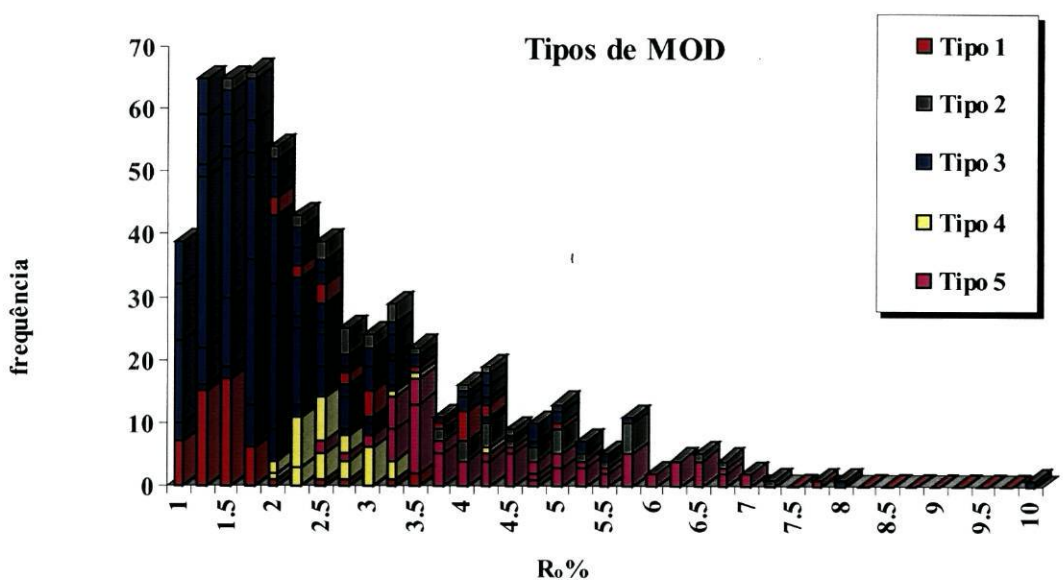



Fig. 40 - Reflectograma da medição dos valores do poder reflector aleatório para os diferentes tipos de MOD

**Conclusões**

Se se tiver em conta o metamorfismo descrito na secção 6.1.4.3 para cada uma das áreas, pode considerar-se que nas áreas de metamorfismo mais baixo (VPAE e Valongo) os valores de reflectância são mais baixos, concentrando-se entre 1 e 3 %, ao que correspondem partículas dos tipos 1 e 3. Na área em que o metamorfismo é mais elevado (VPAO), a reflectância varia preferencialmente entre 3 e 6 % e o tipo de partículas 5 é dominante. De referir que na área de Valongo, existam partículas do Tipo 2 de elevada reflectância e que podem estar associadas a processos de metamorfismo de contacto.

### 6.1.4.4.3. Micro-espectroscopia Raman

O resultado das análises Raman nos diferentes tipos de MOD das diferentes áreas encontra-se na Tabela 5.

A relação entre o aumento da cristalinidade da grafite e o grau de metamorfismo atingido nas diferentes áreas foi investigada a partir da projecção dos espectros Raman. A projecção dos espectros das diferentes áreas (Figs. 41-44) revelou que a matéria orgânica presente, quando comparada com os espectros de uma grafite bem ordenada (monocristal de Madagáscar, que apresenta a fase romboédrica bem desenvolvida, nas figuras identificado pela linha contínua a preto), apresenta um espectro indicador de uma variação de um estado desordenado - caracterizado pela presença do pico 1350 $cm^{-1}$ (pico desordenado) mais ou menos desenvolvida, (Tuinstra & Koenig 1970) - para um estado mais ordenado, caracterizado pelo desenvolvimento de alguma assimetria do pico S no espectro de segunda ordem (Figs. 41-44).

Tabela 5 – Parâmetros resultantes da análise Raman

| Localização | Posição do pico O ($cm^{-1}$) | Posição do pico D ($cm^{-1}$) | Posição do pico S ($cm^{-1}$) | $I_{1350}/I_{1600}$ |
|---|---|---|---|---|
| VPAO | 1573 | 1342 | 2714 | 0,8 |
| VPAO | 1571 | 1337 | 2710 | 0,6 |
| VPAO | 1575 | 1345 | 2711 | 0,8 |
| VPAO | 1575 | 1348 | 2707 | 0,6 |
| VPAO | 1576 | 1341 | 2713 | 0,8 |
| VPAO | 1576 | 1338 | 2713 | 0,8 |
| VPAO | 1573 | 1347 | 2714 | 0,7 |
| VPAO | 1576 | 1349 | 2722 | 0,8 |
| Chaves | 1575 | 1347 | 2714 | 0,9 |
| Chaves | 1576 | 1348 | 2721 | 0,8 |
| Chaves | 1576 | 1341 | 2715 | 1,0 |
| Chaves | 1574 | 1347 | 2714 | 0,6 |
| Chaves | 1571 | 1347 | 2713 | 0,7 |
| VPAE | 1576 | 1349 | 2713 | 0,8 |
| VPAE | 1576 | 1346 | 2713 | 0,7 |
| VPAE | 1576 | 1349 | 2710 | 0,7 |
| VPAE | 1576 | 1348 | 2702 | 0,7 |
| VPAE | 1574 | 1346 | 2700 | 0,6 |
| VPAE | 1567 | 1337 | 2710 | 0,7 |
| VPAE | 1572 | 1337 | 2711 | 0,8 |
| VPAE | 1577 | 1345 | 2714 | 0,9 |
| VPAE | 1575 | 1349 | 2693 | 0,8 |
| VPAE | 1575 | 1349 | 2701 | 0,8 |
| VPAE | 1576 | 1348 | 2699 | 0,7 |
| VPAE | 1576 | 1349 | 2707 | 0,7 |
| VPAE | 1574 | 1349 | 2695 | 0,6 |
| VPAE | 1572 | 1340 | 2711 | 0,6 |
| VPAE | 1576 | 1348 | 2693 | 0,8 |
| VPAE | 1576 | 1345 | 2694 | 0,8 |
| VPAE | 1576 | 1349 | 2713 | 0,7 |
| VPAE | 1576 | 1349 | 2709 | 0,6 |
| Valongo | 1577 | 1350 | 2689 | 0,7 |
| Valongo | 1570 | 1345 | 2711 | 0,7 |
| Valongo | 1575 | 1349 | 2711 | 0,6 |
| Valongo | 1579 | 1338 | 2710 | 0,9 |
| Valongo | 1579 | 1349 | 2707 | 0,8 |
| Valongo | 1576 | 1345 | 2703 | 0,7 |
| Grafite | 1576 | | 2721 | |

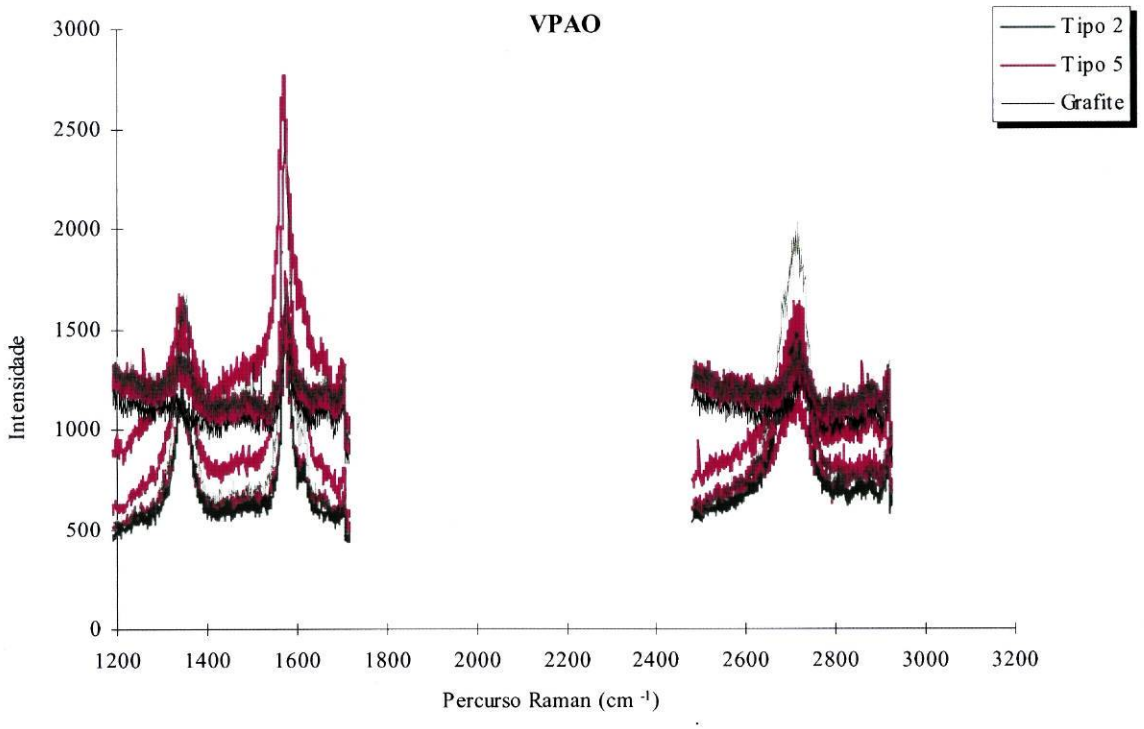



Fig 41 – Espectros Raman obtidos na MOD da área de VPAO

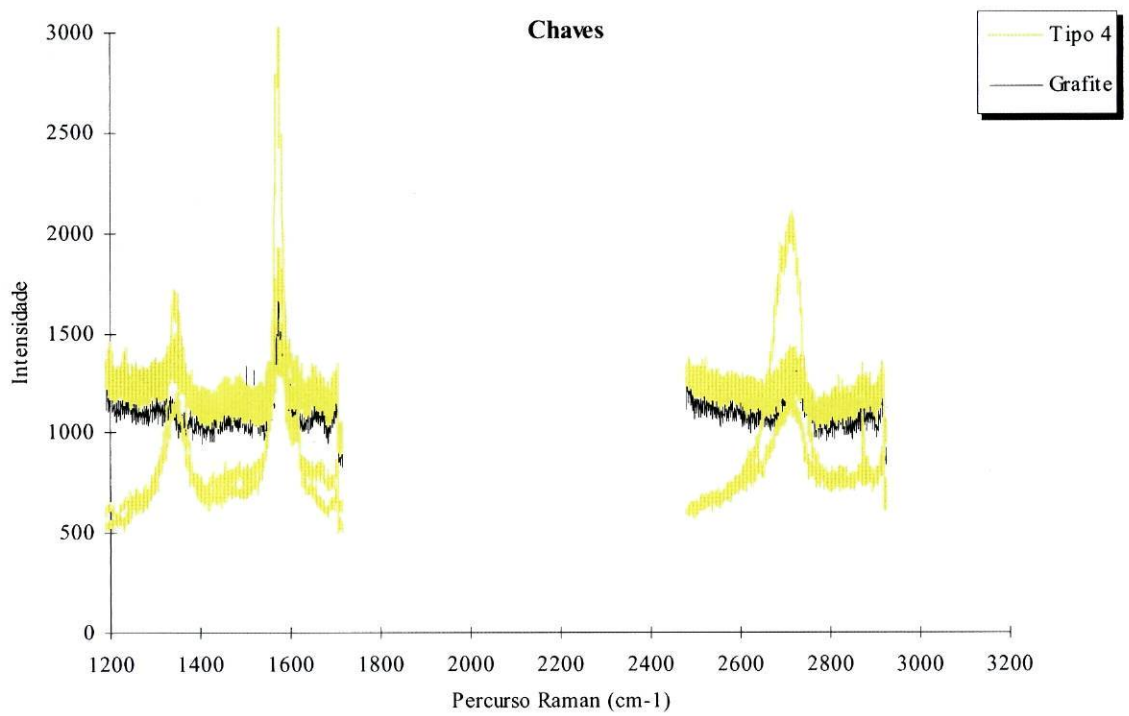



Fig 42 - Espectros Raman obtidos na MOD da área de Chaves

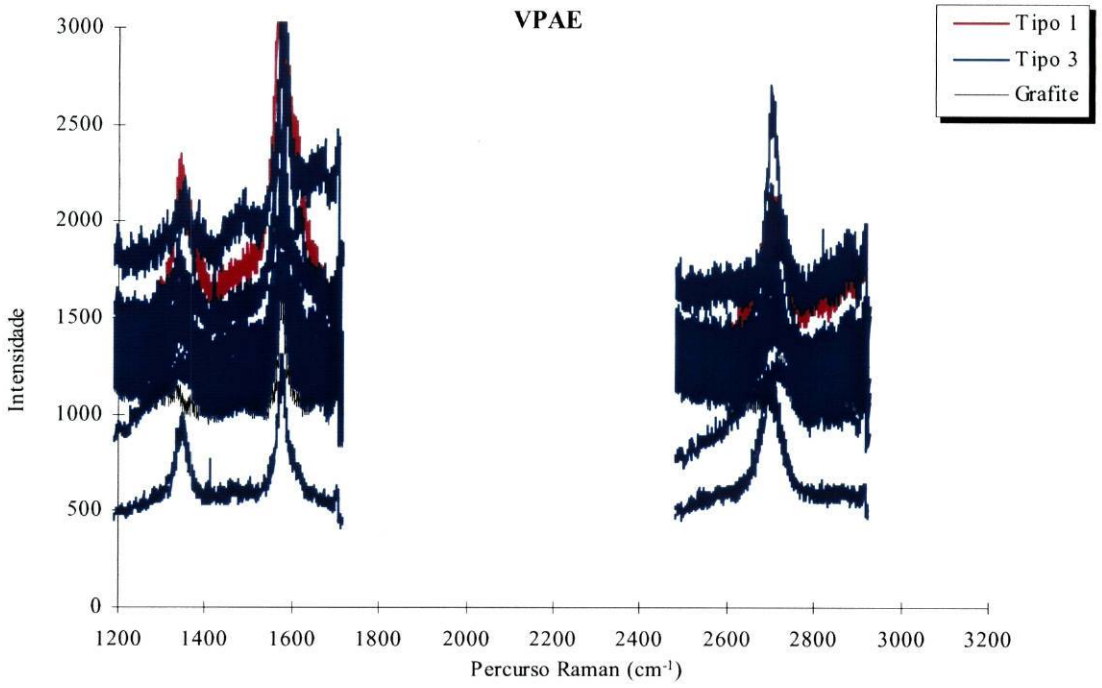



Fig 43 - Espectros Raman obtidos na MOD da área de VPAE

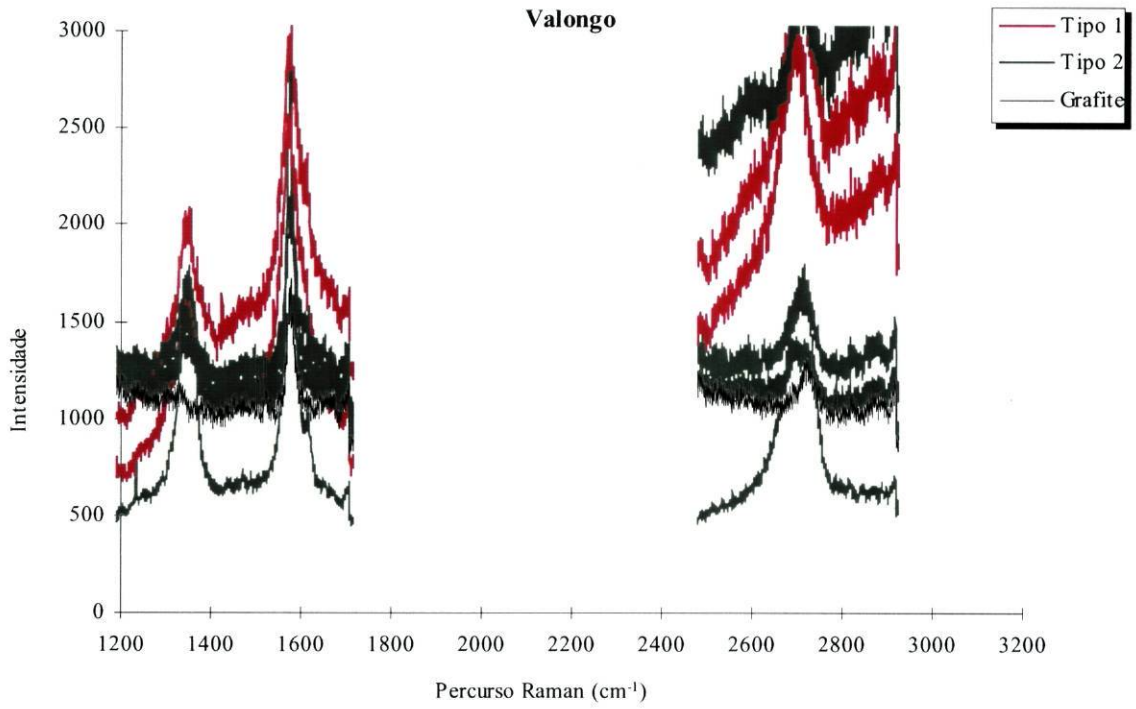



Fig 44 - Espectros Raman obtidos na MOD da área de Valongo

A partir da projecção dos espectros Raman para os diferentes tipos de MOD (Fig. 45), é possível verificar uma semelhança entre os mesmos, uma vez que em todos é possível identificar um pico a aproximadamente 1350 $cm^{-1}$ e, na maioria dos casos, uma assimetria do pico localizado a 2700 $cm^{-1}$, o que significa que estamos perante grafites nas suas formas mais desordenadas.

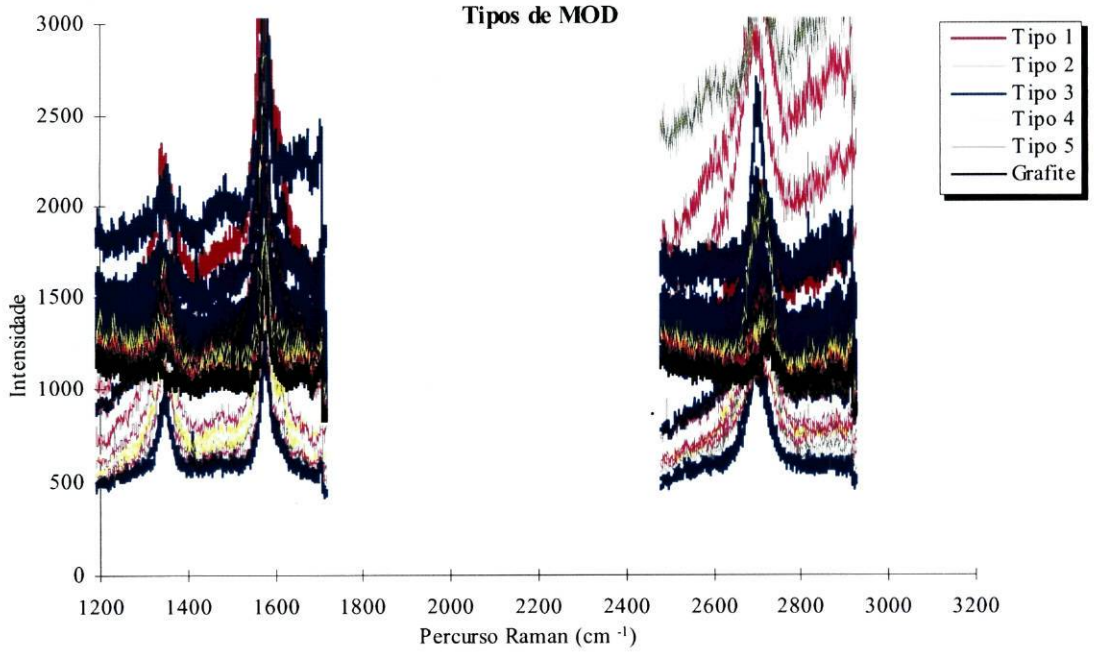



Fig 45 - Espectros Raman obtidos nos diferentes tipos de MOD das diferentes áreas

Se correlacionarmos os espectros das diferentes áreas (Figs. 41-44) com os obtidos por Pasteris & Wopenka (1991) e por Wopenka & Pasteris (1993) em rochas com idêntico grau de metamorfismo, verificamos a inexistência de uma correlação entre os espectros e o grau de metamorfismo da área respectiva. O mesmo se verifica na correlação entre as razões das intensidades do pico 1600 e do pico 1350 com o grau de metamorfismo das áreas respectivas (Fig. 46): de facto e ao contrário do encontrado por aqueles autores, a MOD presente na área de VPAO (isógrada da andaluzite) não apresenta valores mais elevados da razão $I_{1600}/I_{1350}$ do que as outras áreas, apesar de mais baixo grau de metamorfismo, mas que, pelo contrário, permite definir um grupo que se projecta de forma semelhante, com valores que variam no essencial entre 1,2 e 1,8.

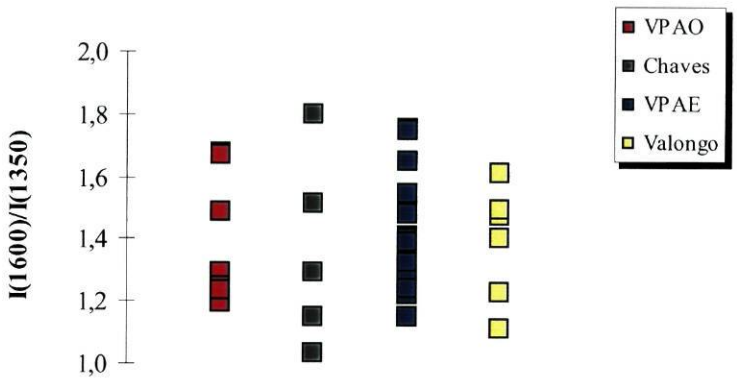



Fig. 46 – Projecção das razões das intensidades $I_{1600}/I_{1350}$ para a MOD das diferentes áreas

As razões destas intensidades apresentam, segundo Tuinstra & Koenig (1970) uma correlação directa com o parâmetro La, o qual mede a extensão dos leitos aromáticos, pelo que as razões obtidas apontam para que conjunto de amostras apresentem La entre 45 e 67 Å. No entanto utilizando as áreas dos picos O e D (Wopenka & Pasteris 1993) os valores de La obtidos situam-se entre os 45 e os 200 Å.

A projecção das razões $I_{1600}/I_{1350}$ para os diferentes tipos de MOD (Fig. 47) permite-nos verificar que as partículas do Tipo 1 são as que apresentam valores mais constantes e elevados dessas razões, o que implica um maior desenvolvimento de La o que está de acordo com o observado na secção 6.1.4.4.3.

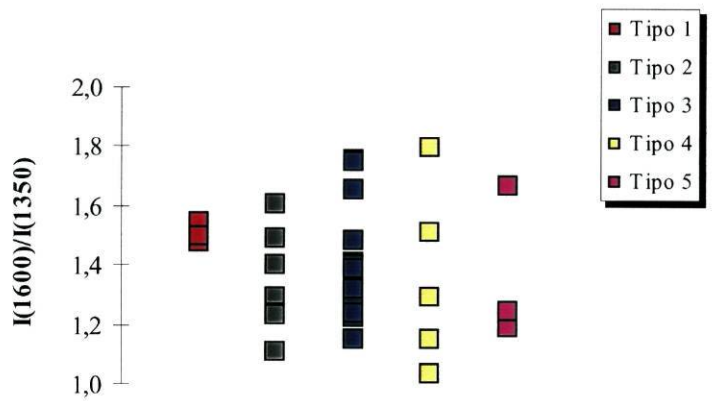



Fig 46 – Projecção das razões das intensidades $I_{1600}/I_{1350}$ para os diferentes Tipos de MOD

#### 6.1.4.4.4. Difracção de raios-X

De entre os difractogramas obtidos, seleccionámos aqueles cuja observação nos pareceu mais clara (Fig. 48), ou seja, aqueles em que o carbono analisado não foi mascarado pelos minerais existentes na matriz.

Os resultados da análise de raios-X em concentrados orgânicos das amostras das áreas de VPAO, VPAE e Valongo revelaram-se característicos de grafites finas com distâncias interplanares que variam entre 3,352 e 3,392 Å e La superiores a 500 Å, mas não apresentam translações ou fase romboédrica, o que significa que a terceira dimensão não se encontra desenvolvida. No entanto, algumas das amostras de VPAE também apresentam uma fase não grafitizada, o que está de acordo com a existência de 2 Tipos de MOD (Tipos 1 e 3) identificados nessas amostras através de microscopia óptica.

#### 6.1.4.4.5. Comparação entre as diferentes técnicas analíticas utilizadas

A partir dos dados obtidos, efectuámos uma comparação entre as diferentes técnicas analíticas no que respeita:

1 - à sensibilidade de cada técnica relativamente ao grau de metamorfismo de cada uma das áreas estudadas;

2 - à cristalinidade/grau de grafitização atingido pelos diferentes tipos de MOD encontrados nessas áreas.

Relativamente ao ponto (1):

- confirma-se um aumento do poder reflector da MOD com o grau de metamorfismo. De facto, a área VPAE caracteriza-se por possuir um metamorfismo de baixo grau e um Ro entre 1,5 e 3 % e a área VPAO que apresenta um metamorfismo de grau médio apresenta valores de Rmax entre 3 e 6 %.

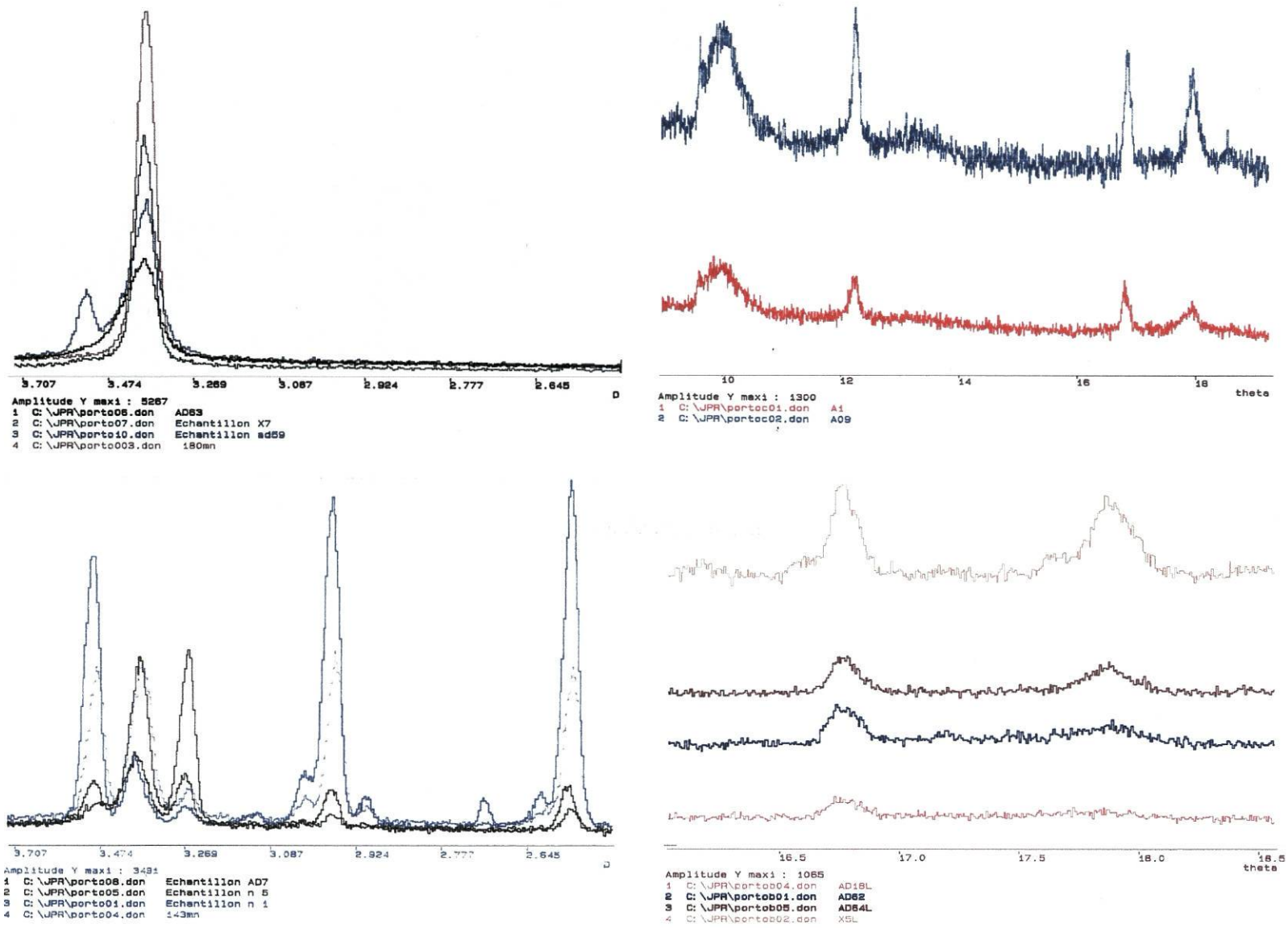



Fig. 47 - Difractogramas obtidos em concentrados orgânicos de algumas das amostras das áreas de VPAO, VPAE e Valongo

Todavia, o tipo de MOD onde se mede o poder reflector pode influenciar os resultados, uma vez que, por exemplo, a MOD da área VPAE é de pequena dimensão (Tipo 3), podendo daí resultar subvalorização a sua reflectância.

Adicionalmente, no que respeita à generalidade dos valores de poder reflector obtidos nas amostras, Kwiecinska (1980) verificou que os valores de Rmax medidos em planos basais polidos de um cristal de grafite de grande dimensão são 20% inferiores aos medidos numa superfície não tratada.

- não se observou uma correlação entre os espectros Raman e o grau de metamorfismo pois, para a generalidade das amostras, o desenvolvimento do pico localizado a 1350 $cm^{-1}$ é semelhante e também não se encontrou uma relação entre as razões das intensidades do pico 1600 e do pico 1350 ($I_{1600}/I_{1350}$) com o grau de metamorfismo das áreas estudadas.

- a distância interplanar determinada por difracção de raios-X da MOD das amostras de VPAO, VPAE e Valongo também não evidenciou uma relação com o grau de metamorfismo dessas áreas, pois em todas elas existem grafites finas com distâncias interplanares de aproximadamente 3,35 Å.

Relativamente ao ponto (2):

- entre os diversos tipos de MOD identificados a partir da análise petrográfica, a MOD dos Tipos 1 e 3 é a que apresenta poder reflector mais baixo, enquanto que a MOD dos Tipos 2 e 5 apresenta os valores mais elevados de poder reflector do conjunto.

- os diversos tipos de MOD apresentam espectros Raman que indicam a presença de grafites desordenadas, devido à existência no seu espectro do pico D, mas com ordenamento tridimensional, tal como sugere a assimetria do pico S.

- grafites finas com *d* entre 3,352 e 3,392 Å, com La superiores a 500 Å, sem translações ou fase romboédrica, conjuntamente com carbonos não grafitizados, foram detectados por difracção de raios-X nas amostras de VPAE, e parecem estar relacionadas com a existência de MOD do Tipo 1 (grafites finas) e do Tipo 3 (carbono não grafitizado). No entanto, nas amostras de VPAO que continham MOD do Tipo 2 e

do Tipo 5, as análises de raios-X também indicam a presença de grafites finas sem variação na distância interplanar.

#### 6.1.4.4.6. Conclusões

Concluímos que para a MOD encontrada a técnica analítica mais sensível à variação do grau de metamorfismo é a Petrografia Orgância, em particular a medição do poder reflector. Já as análises de micro-espectroscopia Raman e de difracção de raios-X forneceram resultados semelhantes para áreas com grau de metamorfismo distinto. O que pode ser resultado quer da existência de diversos tipos de MOD quer do grau de metamorfismo entre as diferentes áreas não ser suficientemente contrastante.

A técnica que nos parece mais sensível à detecção da cristalinidade/grau de grafitização atingida pela MOD é a micro-espectroscopia Raman uma vez que a partir da identificação do desenvolvimento dos picos O, D e S assim obtivemos informações pontuais relativamente à presença de grafites mais ou menos ordenadas e ao diâmetro dos seus leitos. Já a Petrografia Orgânica, parece-nos útil ao permitir distinguir os diversos tipos de MOD através da caracterização óptica e por sua vez, a determinação do poder reflector distinguir a variação de reflectância entre os diversos tipos de MOD. Finalmente, as análises de raios-X, uma vez que representam dados estatísticos médios (de muitas partículas cuja estrutura cristalina pode variar) não revelam modificações de partículas individuais que, todavia, podem ser reconhecidas ao microscópio óptico, pelo que esta análise, é mais relevante quando as amostras só contêm um tipo de MOD, ou seja este tipo de análise é sobretudo importante quando complementada com a análise petrográfica.

A caracterização da MOD, a partir das técnicas atrás referidas permite-nos concluir que a matéria orgânica do encaixante metassedimentar estudado, se encontra grafitizada, no entanto a sua cristalinidade apresenta ainda algum desordenamento. Finalmente, e de acordo com os dados obtidos e com os resultados de outros autores,

referidos na introdução desta secção, pensamos que sejam necessárias temperaturas mínimas de 300 °C para que a matéria orgânica do encaixante das áreas estudadas, tenha atingido este grau de grafitização.

### 6.1.4.5. Resultados

#### VPAO

O quartzo Q1 é caracterizado por fluidos aquo-carbónicos do Tipo 1 (IF Lw-m). As isócoras representativas da evolução P-T máxima e mínima destas inclusões encontram-se no diagrama da Figura 49. O limite inferior da isócora (determinado a partir das TH mais típicas, a vermelho no gráfico) implica para este tipo de fluidos temperaturas mínimas de aprisionamento de 280°C e, por consequência, pressões mínimas de 245 MPa. Isto é, se se considerar a intersecção dessas isócoras com o campo P-T da paragénese mineral do metamorfismo, estes fluidos poderão ter-se formado a temperaturas máximas de 550 °C e a pressões máximas de 400 MPa, ou seja, muito próximo do pico metamórfico.

Na recristalização do quartzo 1 estiveram envolvidos fluidos carbónicos e aquo-carbónicos do Tipo 2, cujas isócoras se encontram na Figura 49. Foram obtidas para estes fluidos temperaturas mínimas de aprisionamento de 350 °C (TH típicas, a preto no gráfico) e, consequentemente, pressões de 200 MPa. Estes fluidos, em virtude da grande amplitude P-T que deles resultou, evidenciam grandes flutuações de pressão.

Alguns dos fluidos do Tipo 2 parecem ter resultado de imiscibilidade, as isócoras assinaladas com a e a' representam dois dos termos de fluidos imiscíveis do Tipo 2.

Posteriormente à cristalização dos quartzos metamórficos, circularam nestes quartzos fluidos aquosos de diferentes salinidades. Foram obtidas temperaturas de homogeneização global entre 152 e 246 °C para os fluidos do Tipo 3 (IF Lw1) e TH entre 148 e 180 °C para os fluidos do Tipo 3 (IF Lw2).

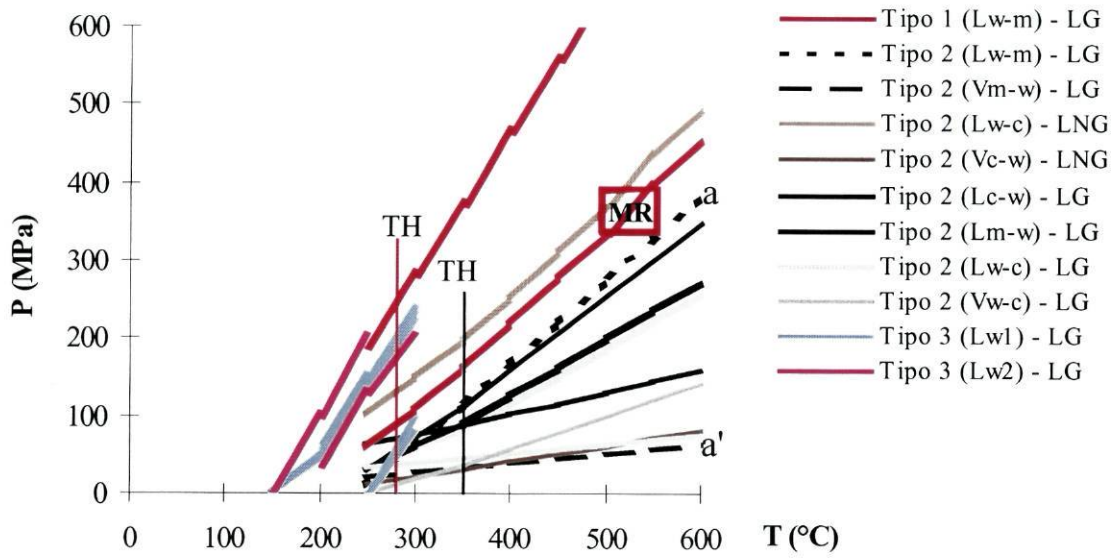



Fig. 49 - Isócoras representativas dos diferentes fluidos contidos nos veios associados às diferentes litologias da área de VPAO (TH: temperatura de homogeneização global; MR: campo P-T do metamorfismo regional; a e a': termos resultantes de imiscibilidade)

Nesbitt et al. e Craw (1986 e 1990, respectivamente, in Graham 1998), sugeriram que, em regiões tectonicamente activas, os fluidos meteóricos possam circular pelo menos até à zona de transição frágil-dúctil. Esta zona não é fácil de definir, uma vez que cada região tem, entre outros factores, uma estruturação, uma litologia própria; no entanto, se se considerar uma profundidade de 10 km (Kornprobst 1996), esses fluidos circularam em regime hidrostático a pressões inferiores a 100 MPa.

**Chaves**

A deposição do quartzo metamórfico foi levada a cabo por fluidos aquo-carbónicos do Tipo 1 (IF Vm-w e Lw-m), cujas isócoras se encontram na Figura 50. Tal como já foi referido, pensamos que estas inclusões representem um fluido imiscível do sistema $H_2O$-$CH_4$-($CO_2$-$N_2$-NaCl), e assim sendo a intersecção das isócoras dos diferentes termos coexistentes fluido rico em vapor/fluido aquoso (assinaladas com a e a') é compatível com as TH observadas, o que indica que o aprisionamento dos fluidos tenha ocorrido a temperaturas entre 305 e 375 °C e a pressões de cerca de 100 MPa. Isto está de acordo com Franck (1977 in Crawford & Holiister 1986) que propõem que misturas H2O-$CH_4$ exibam imiscibilidade a temperaturas abaixo dos 400 °C.

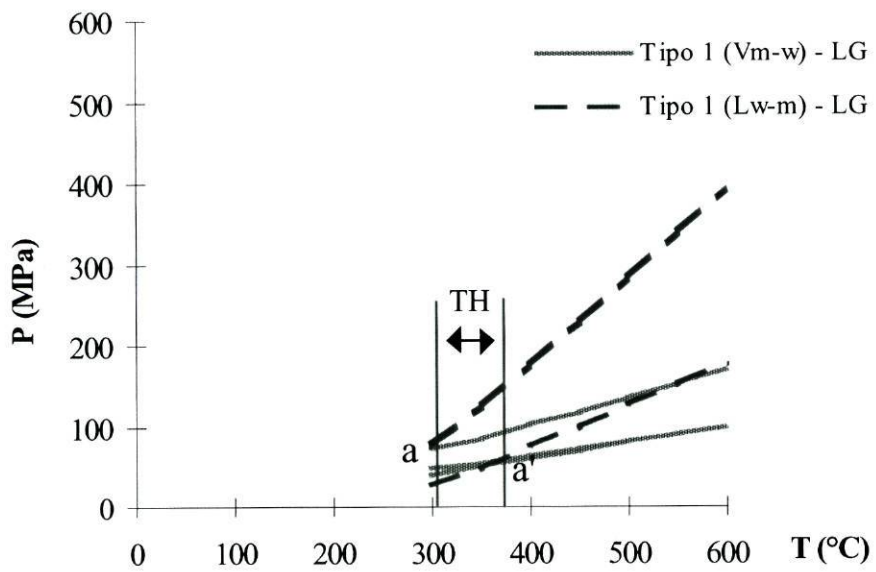



Fig. 50 - Isócoras representativas dos fluidos contidos nos veios da área de Chaves (TH: temperatura de homogeneização global; a e a': pontos de intersecção de dois termos - rico em vapor/ rico em fase aquosa - coexistentes)

**VPAE**

Tal como na área de VPAO, o quartzo 1 foi depositado a partir de fluidos do Tipo 1 (IF Lw-m). As isócoras representativas destas inclusões encontram-se no diagrama da Figura 51. O limite inferior desta isócora (determinado a partir de TH, a azul na Fig. 51) implica, para este tipo de inclusões, temperaturas mínimas de aprisionamento de 280 °C e, por consequência, pressões litostáticas mínimas de 90 MPa. Estes fluidos poderão ter-se formado a temperaturas e pressões máximas de 550 °C e de 350 MPa, uma vez que apresentam isócoras que intersectam as condições P-T definidas para o pico térmico metamórfico resultante da subida dos magmas que geraram os granitos sintectónicos.

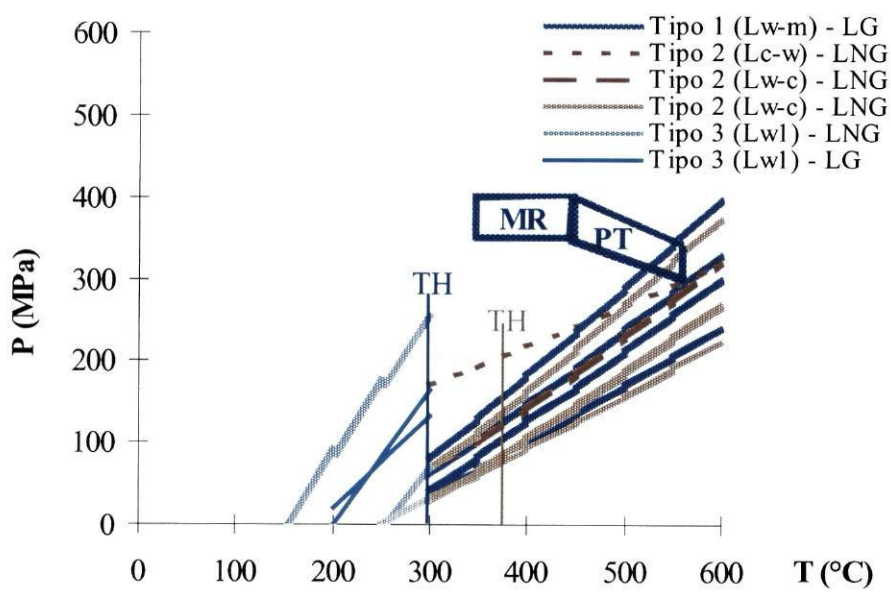



Fig. 51 - Isócoras representativas dos diferentes fluidos contidos nos veios associados às diferentes litologias da área de VPAE (TH: temperatura de homogeneização global; MR: campo P-T do metamorfismo regional; PT: campo P-T do pico térmico do metamorfismo)

Na recristalização do quartzo 1 estiveram envolvidos fluidos carbónicos e aquo-carbónicos do Tipo 2, cujas isócoras se encontram na Figura 51. Para estes fluidos,

foram obtidas temperaturas e pressões mínimas de 375 °C e de 200 MPa, respectivamente (TH a castanho na Fig. 51). A paragénese mineral do metamorfismo associada às isócoras destes fluidos indica que eles poderão ter-se formado a temperaturas e a pressões máximas de 550 °C e 300 MPa, respectivamente.

Posteriormente, os quartzos metamórficos aprisionaram, em regime hidrostático, fluidos aquosos de baixa salinidade a temperaturas superiores a 138 °C e a temperaturas e pressões inferiores a 300 °C e a 100 MPa. Estes fluidos apresentam características em tudo semelhantes aos fluidos responsáveis pelas mineralizações auríferas (Boiron et al. 1996; Dória 1999; Noronha et al. 2000a-b).

**Valongo**

Nesta área, o único quartzo encontrado foi o quartzo 1, que é caracterizado por fluidos aquo-carbónicos do Tipo 1 (IF Lc-w e Lw-c) pertencentes ao sistema $H_2O$-($CO_2$-NaCl-$CH_4$-$N_2$). As isócoras representativas destas inclusões encontram-se no diagrama da Figura 52. O limite inferior desta isócora (determinado a partir das TH) implica, para este tipo de inclusões, temperaturas mínimas de aprisionamento entre 240 e 328 °C. Se considerarmos as clorites contemporâneas deste quartzo, e cujas temperaturas de cristalização estão compreendidas entre 349 e 374 °C, estes valores indicam que a pressão mínima de aprisionamento foi de cerca de 100 MPa.

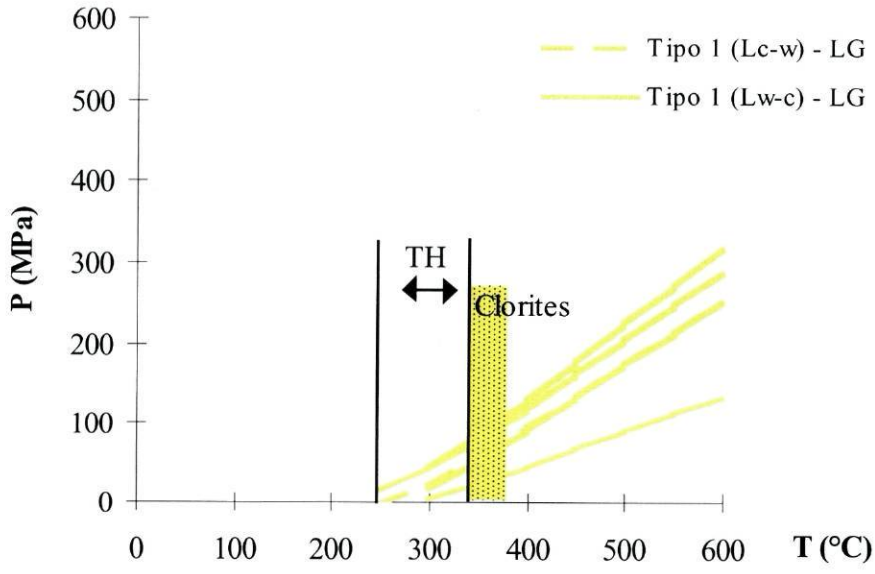



Fig. 52 - Isócoras representativas dos fluidos contidos nos veios da área de Valongo (TH: temperatura de homogeneização global; Clorites: campo térmico de formação das clorites síncronas desses veios)

### 6.1.5. Condições de oxidação-redução de deposição

Considerando o equilíbrio: $CH_4+O_2 \leftrightarrow 2H_2O+CO_2$, a estimação da fugacidade do oxigénio ($fO_2$) foi efectuada a partir dos dados obtidos por análise Raman e das equações de estado de Jacobs e Kerrick (1981) e Kerrick e Jacobs (1981). Assim, os dados de $fO_2$ foram calculados para os diferentes tipos de fluidos aquo-carbónicos observados nas diferentes áreas, para temperaturas compreendidas entre 300 e 500 °C, tendo sido utilizadas as fugacidades correspondentes às temperaturas definidas para cada tipo de fluido. Em algumas inclusões Lw-m (Tipo 1 de VPAO e de VPAE) a fugacidade do oxigénio não pôde ser determinada por ser muito baixa, devido à ausência de $CO_2$.

A generalidade dos fluidos apresenta uma fugacidade baixa, que se situa entre os tampões de oxidação-redução QFM e Ni-NiO.

Assim, para a área de VPAO (Fig. 53), as relações P-T-$fO_2$ calculadas para os diferentes fluidos indicam uma fugacidade que aumenta dos fluidos do Tipo 1 (fugacidade demasiado baixa para ser calculada) para os fluidos do Tipo 2, cuja

fugacidade varia entre $10^{-24}$ e $10^{-31}$ (quando associados às litologias não grafitosas) e entre $10^{-25}$ e $10^{-33}$ (quando associados às litologias grafitosas).

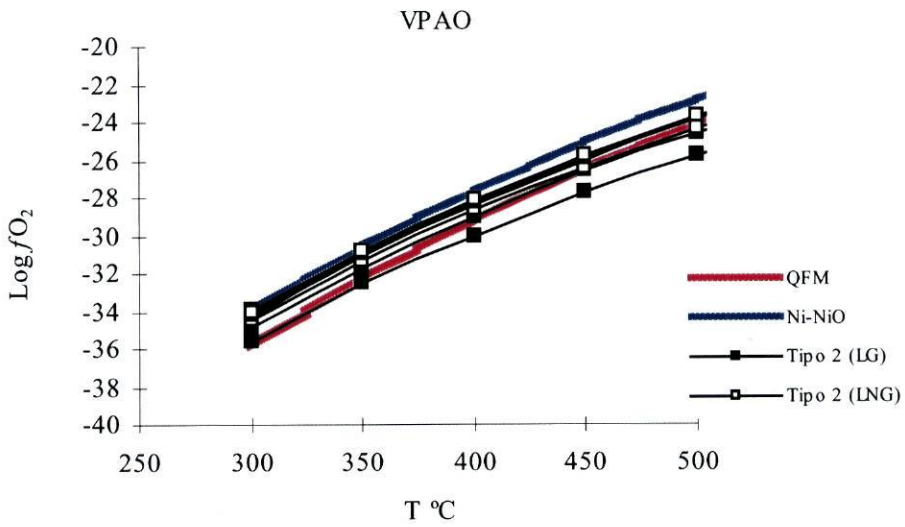



Fig. 53 - Diagrama de projecção Log *f*O2 *versus* T para os fluidos do Tipo 2 da área de VPAO

Para a área de Chaves (Fig. 54), as mesmas relações calculadas para os fluidos do Tipo 1 indicam uma fugacidade de cerca de $10^{-35}$ .

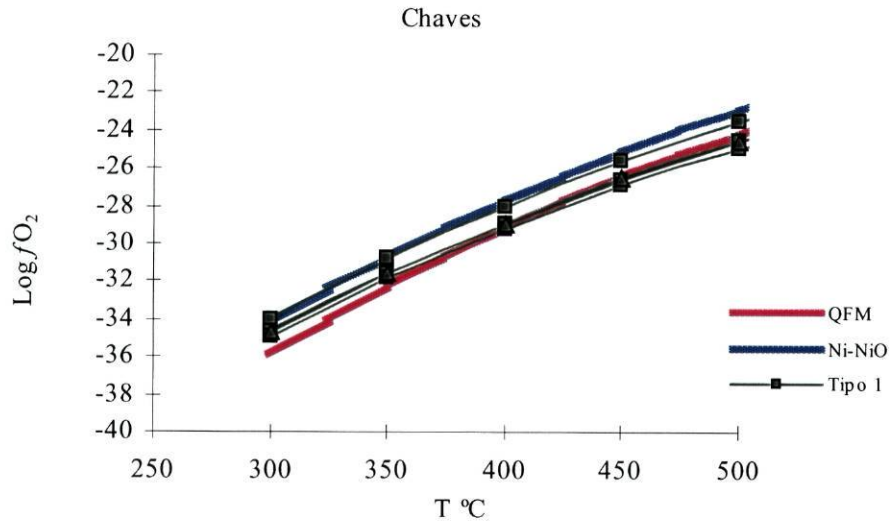



Fig. 54 - Diagrama de projecção Log *f*O2 *versus* T para fluidos da área de Chaves

Para a área de VPAE (Fig. 55), a fugacidade dos fluidos aumenta do Tipo 1 (fugacidade demasiado baixa para ser calculada) para o Tipo 2, estando compreendida neste último, para as temperaturas de formação dos fluidos, entre $10^{-24}$ e $10^{-29}$.

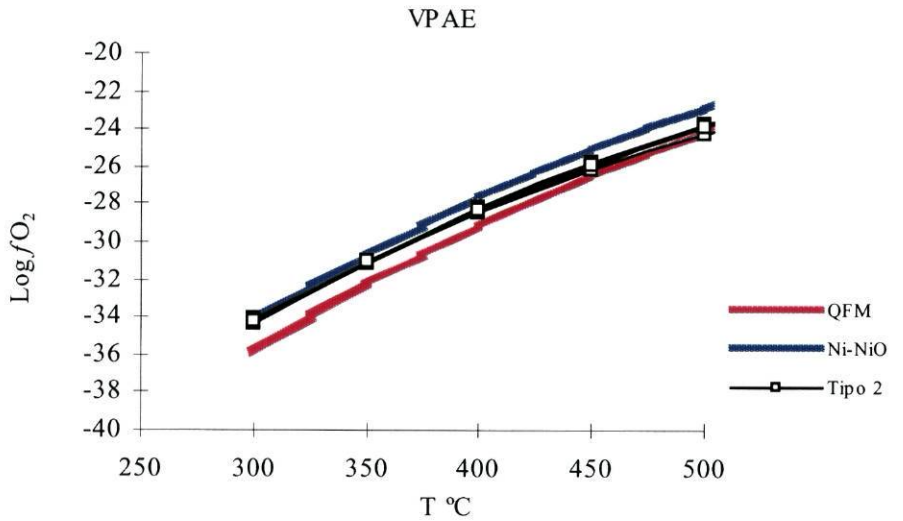



Fig. 55 - Diagrama de projecção Log *f*O2 *versus* T para os fluidos do Tipo 2 da área de VPAE

Os fluidos do Tipo 1 para a área de Valongo (Fig. 56) indicam uma fugacidade de $10^{-31}$.

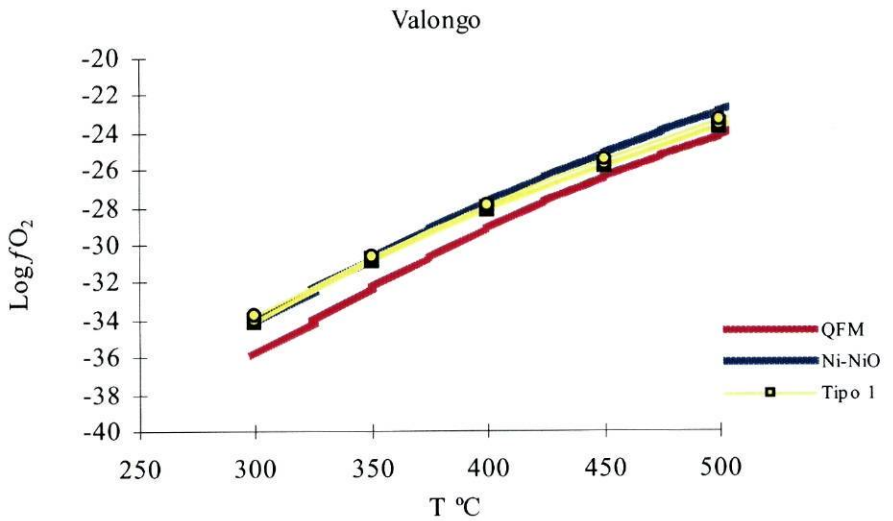



Fig. 56 - Diagrama de projecção Log *f*O2 *versus* T para os fluidos da área de Valongo

**Conclusões**

O conjunto das fugacidades obtidas para os fluidos do Tipo 1 e Tipo 2 das diferentes áreas é indicativo de um meio redutor, o que está de acordo com o tipo de encaixante (liditos e xistos negros) da grande globalidade desses quartzos ser constituído, como foi descrito na secção 6.1.4.4, por matéria orgânica grafitosa.

Boiron et al. (1990) consideraram que estas fugacidades são típicas dos fluidos metamórficos encontrados na maior parte dos veios auríferos tardi-hercínicos.

De notar que os fluidos do Tipo 2, principalmente os associados a rochas não grafitosas, e os fluidos do Tipo 1 da área de Valongo são os mais oxidantes do conjunto (fugacidades de $O_2$ mais elevadas). Este facto, adicionado ao da natureza não-grafitosa do encaixante metassedimemtar pode justificar a existência de fluidos do Tipo 2 ricos em $CO_2$ nas áreas de VPAO e VPAE e pode justificar a existência de fluidos do Tipo 1 ricos em $CO_2$ na área de Valongo, apesar do encaixante metassedimentar ser constituído por rochas grafitosas.

### 6.1.6. Evolução P-T-X dos fluidos nos Veios metamórficos de quartzo

#### VPAO

Nesta área (Fig. 57), a deposição do quartzo metamórfico está associada a fluidos aquo-carbónicos pertencentes ao sistema $H_2O$-($CH_4$-$N_2$-NaCl) (Tipo 1) em condições de T e P mínimas de 280 °C e 245 MPa e P-T máximas compatíveis com as condições do metamorfismo definidas para a área (T de 500 °C e P entre 350 e 400 MPa).

Posteriormente, a recristalização desse quartzo foi feita a partir de fluidos carbónicos e aquo-carbónicos do sistema $H_2O$-$CO_2$-$CH_4$-$N_2$-NaCl (Tipo 2) a T e P semelhantes às condições do metamorfismo, T de 500 °C e P entre 350 e 400 MPa.

Finalmente, fluidos aquosos pertencentes aos sistemas $H_2O$-NaCl e $H_2O$-$CaCl_2$ (Tipo 3) percorreram em regime hidrostático as séries metamórficas, tendo sido aprisionados a temperaturas superiores a 152 °C (sistema $H_2O$-NaCl) e 148 °C (sistema $H_2O$-$CaCl_2$) e a temperaturas e pressões inferiores a 300 °C (sistema $H_2O$-NaCl) e 230 °C (sistema $H_2O$-$CaCl_2$) e a 100 MPa (Fig. 57). Nestes, os fluidos do sistema $H_2O$-NaCl são semelhantes aos fluidos responsáveis pelas mineralizações auríferas (Boiron et al. 1996; Dória 1999; Noronha et al. 2000a-b).

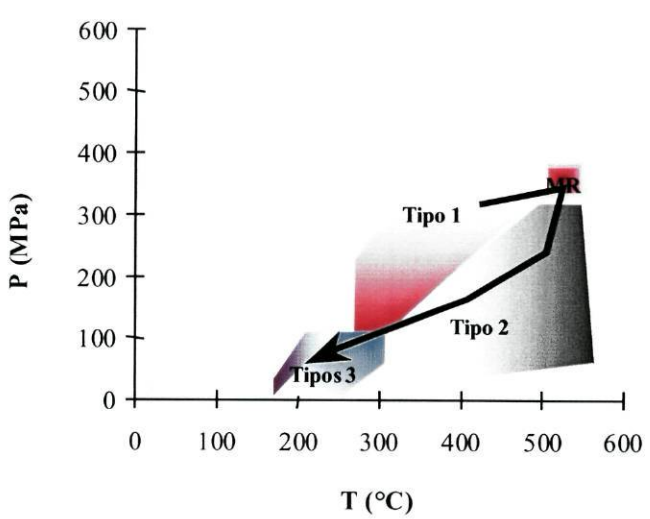



Fig. 57 - Evolução P-T-X dos fluidos da área de VPAO

**Chaves**

A deposição do quartzo metamórfico foi levada a cabo por fluidos aquo-carbónicos e imiscíveis do sistema $H_2O$-$CH_4$-($CO_2$-$N_2$-NaCl) (Tipo 1), em condições de T de cerca de 305 °C e de P de 100 MPa e, possivelmente, com flutuações de pressão sem grandes variações térmicas (Fig. 58).

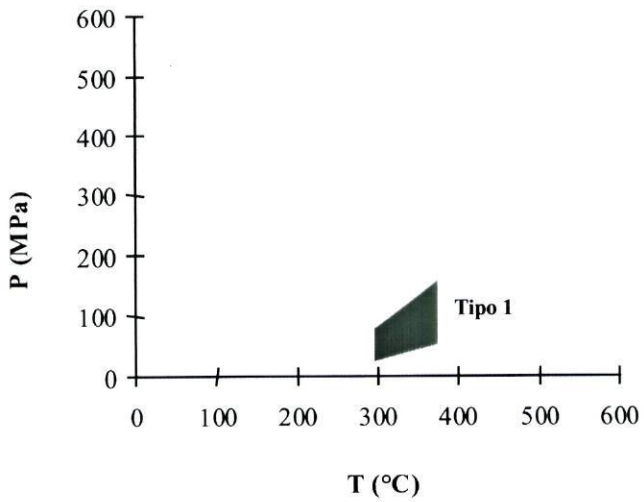



Fig. 58 - Condições de P-T relativas aos fluidos da área de Chaves

**VPAE**

Nesta área (Fig. 59), a deposição do quartzo metamórfico está associada a fluidos aquo-carbónicos pertencentes ao sistema $H_2O$-($CH_4$-$N_2$-NaCl) (Tipo 1), em condições de T e P mínimas de 280 °C e 90 MPa e P-T máximas compatíveis com as condições do pico térmico do metamorfismo definidas para a área (temperaturas entre 500 e 550 °C e P entre 300 e 350 MPa).

Posteriormente, a recristalização desse quartzo foi feita a partir de fluidos carbónicos e aquo-carbónicos do sistema $H_2O$-$CO_2$-$CH_4$-$N_2$-NaCl (Tipo 2) a T e P semelhantes às condições do pico térmico metamórfico, T de 550 °C e P de 300 MPa.

Fluidos aquosos pertencentes ao sistema $H_2O$-NaCl (Tipo 3) percorreram em regime hidrostático as séries metamórficas, tendo sido aprisionados a temperaturas superiores a 138 °C e a temperaturas e pressões inferiores a 300 °C e a 100 MPa. Tal como na área de VPAO, estes fluidos são semelhantes aos fluidos responsáveis pelas mineralizações auríferas (Boiron et al. 1996; Dória 1999; Noronha et al. 2000a-b).

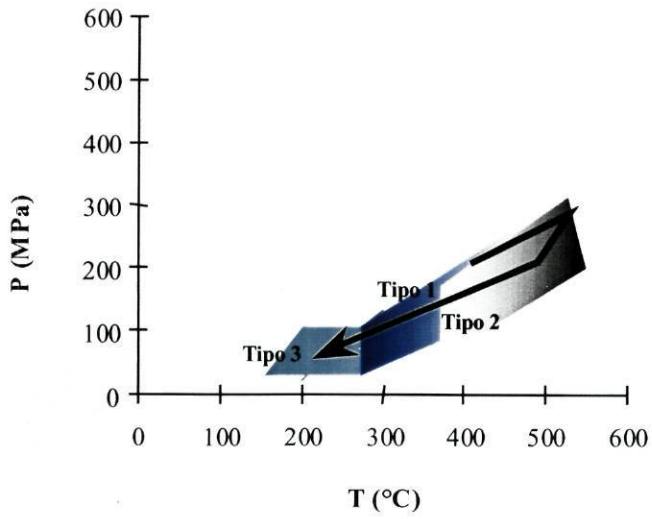



Fig. 59 - Evolução P-T-X dos fluidos da área de VPAE

**Valongo**

O quartzo metamórfico formou-se a partir de fluidos aquo-carbónicos do sistema $H_2O$-($CO_2$- $CH_4$-$N_2$-NaCl) (Tipo 1) em condições de T e P de 350 °C e de 100 MPa (Fig. 60).

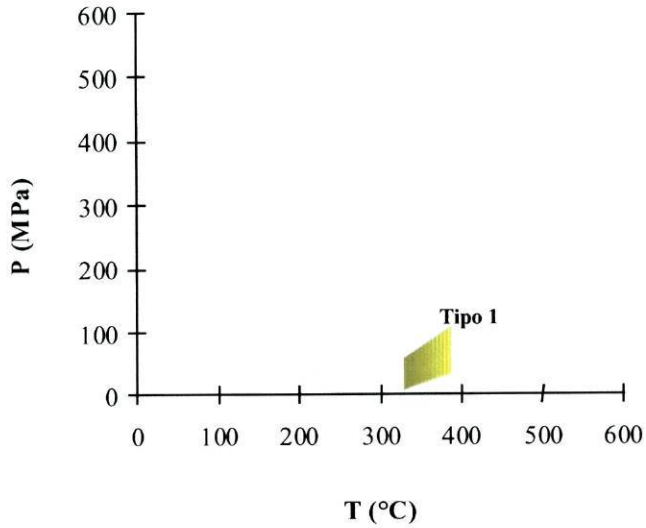



Fig. 60 - Condições de P-T relativas aos fluidos da área de Valongo

### 6.1.7. Implicações metalogénicas

O estudo de inclusões fluidas em rochas metamórficas levado a cabo neste trabalho, nomeadamente o reconhecimento de fluidos metamórficos nas diferentes áreas estudadas, também nos parece importante do ponto de vista económico, uma vez que esses fluidos têm sido frequentemente associados a depósitos minerais, nomeadamente de ouro, entre outros (Bottrell et al. 1990; Shepherd et al. 1991; Boiron et al. 1996; Murphy & Roberts 1997; Dória et al. 1999; Noronha et al. 2000a-b).

De facto, Murphy & Roberts (1997) propuseram que as mineralizações auríferas do sudoeste da Zona Centro Ibérica sejam o resultado da mistura de fluidos metamórficos de diferentes níveis crustais. Em 1998, M.A. Ribeiro propôs terem sido os fluidos metamórficos os responsáveis pela solubilização e pela mobilização do ouro da sequência sedimentar na região de Vila Pouca de Aguiar. Posteriormente, Noronha et al. (2000a), referem que as mineralizações auríferas são o resultado de vários estádios de circulação dos

fluidos. Ou seja, os fluidos envolvidos e equilibrados com as rochas metamórficas terão circulado devido ao fluxo térmico gerado pelas intrusões graniticas. Correspondendo esses fluidos à penetração de águas no soco, tendo remobilizado o ouro das séries metamórficas e depositando-o em armadilhas estruturais e geoquímicas.

Quanto aos processos geoquímicos envolvidos, actualmente, sabemos que são libertadas largas quantidades de fluidos das rochas quando estas estão a sofrer metamorfismo (Hanson 1997), que o fluxo se dá em resultado de diferenças de pressão e que a magnitude desse fluxo depende da permeabilidade da rocha em que se encontra (Yardley 1986; Shmonov et al. 1994; Hanson 1997; Jamtveit, *com. pessoal*). Todavia, existem muitas incertezas na quantificação destes processos e também pouco se conhece acerca da capacidade de dissolução dos fluidos metamórficos, apesar de se saber que a salinidade controla grande parte dessa solubilidade [no estudo dos processos que levam à solubilização do ouro, têm sido identificados complexos auríferos cloretados, sulfatados e azotados (Nikolaeva et al. 1972, Henley 1973, Seward 1973, Rendels & Seward 1989, Shenberger & Barnes 1989 e Hayashi & Ohmoto 1991 in Zotov et al. 1994; Stefansson & Seward 2000). No entanto, Zotov et al. (1994) verificaram a solubilização do ouro em água pura].

Relativamente a este estudo, os fluidos metamórficos identificados são essencialmente aquosos e pouco salinos, contendo no entanto percentagens de $CH_4$, $CO_2$ e $N_2$ que tiveram certamente um papel importante na mobilização de alguns elementos. Pelo que, pensamos que só quando a química da fase aquosa dos fluidos metamórficos for bem conhecida e integrada com a química da fase volátil para os diferentes contextos geológicos se poderão tirar mais conclusões acerca dos processos que regeram a circulação de fluidos nestas sequências metamórficas.

### 6.2. Filões de quartzo pós-metamórficos

Os filões de quartzo pós-metamórficos estudados estão espacialmente associados a falhas verticais e subverticais, tardi-hercínicas da área de VPAE ou são paralelos aos planos destas falhas. Estes filões são frequentes, têm extensão quilométrica e possança que pode atingir vários metros. Eles têm uma atitude que varia entre N15°E a N30°E e podem, na sua extensão, cortar diferentes tipos de litologias das formações sedimentares Paleozóicas (Fotos 22, 23).

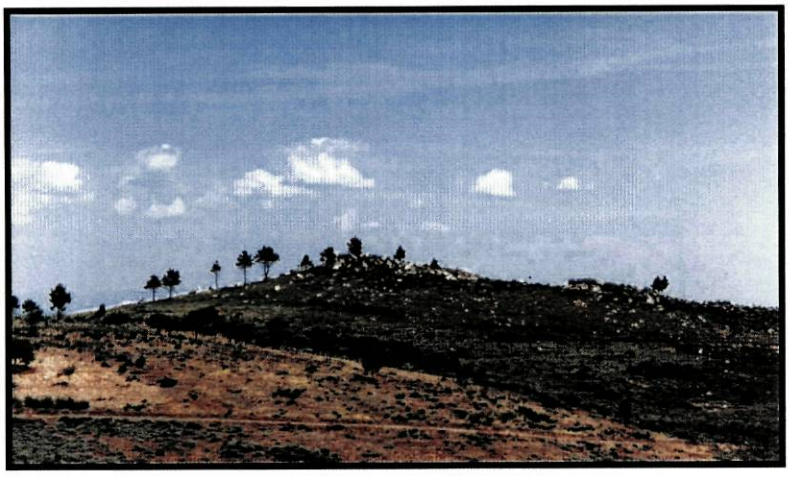


Foto 22: Filão de quartzo encaixado em quartzitos

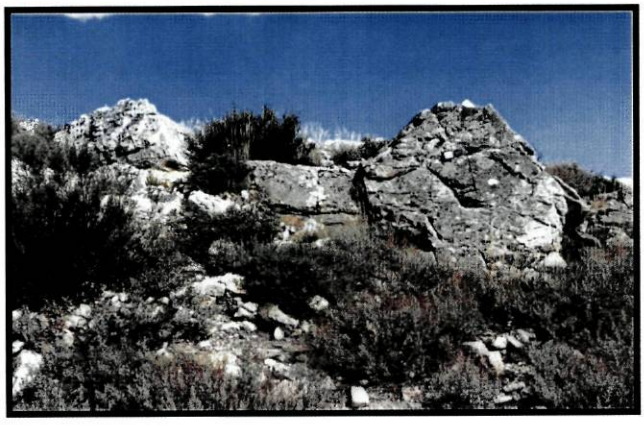


Foto 23: Pormenor do filão da foto anterior

Neste estudo, foram ainda amostrados 2 filões de quartzo subverticais, o filão SME4B de atitude N120°E e com 3 cm de possança e o filão SME8A de atitude N20°E e possança de 2 m. As observações de campo permitiram concluir que estes filões são cronologicamente anteriores aos já descritos, uma vez que os filões SME4B e SME8A se encontram intruídos respectivamente pelos filões SME4A e SME8B.

A estrutura é geralmente complexa nos filões mais possantes, e evidencia um certo zonamento que traduz um preenchimento polifásico, de quartzo maciço (cristais centimétricos de quartzo leitoso), que exibem frequentemente estrutura em pente (Foto 24). Na zona de encosto apresentam frequentemente uma brecha. Ao microscópio esta zona brechóide é constituída por elementos de quartzo policristalinos, mais ou menos angulosos e de tamanho variável, que ocorrem no seio de um cimento sílico-ferruginoso (Foto 25).




Foto 24: Aspecto típico do quartzo que constitui os filões

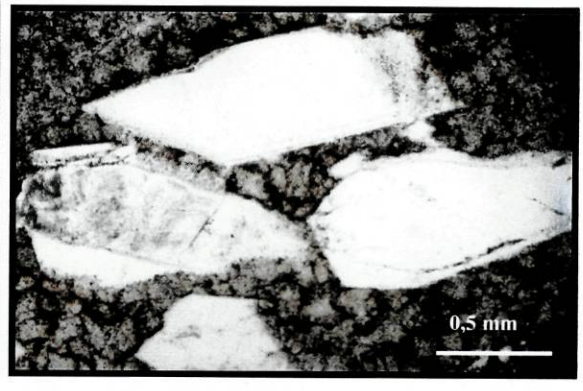



Foto 25: Aspecto microscópico típico da brecha que se encontra no encosto dos filões (N//)

### 6.2.1. Tipologia do quartzo

O nosso estudo centrou-se no quartzo leitoso que constitui os filões. Neste, foram identificados ao microscópio dois tipos principais:

- QD: quartzo leitoso, com bandas de deformação, e que apresenta evidências de recristalização (Foto 26).

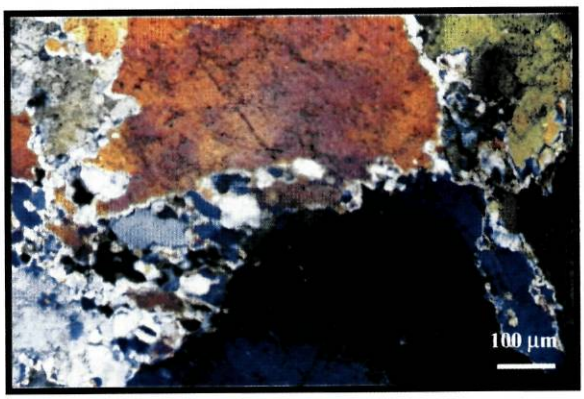



Foto 26: QD, quartzo leitoso deformado rodeado por grãos recristalizados (NX)

- QP: quartzo em cristais centimétricos com fraca deformação, que constituem agregados de cristais paralelos (estrutura em pente) (Foto 27);

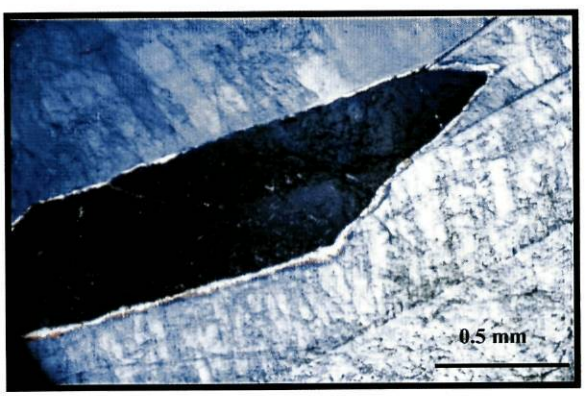



Foto 27: QP, quartzo das estruturas em pente (NX)

### 6.2.2. Estudos de inclusões fluidas

O estudo das inclusões fluidas em veios de quartzo associados a processos hidrotermais é de longe bem mais fácil que o associado a veios de quartzo sin-metamórficos, quer pela abundância e tamanho das inclusões, quer pela melhor identificação de inclusões primárias.

Os diversos estudos que têm sido levados a cabo em veios mineralizados e em veios de quartzo estéreis, uns e outros localizados em sistemas com orientações paralelas às dos alinhamentos tardi a pós-hercínicos e encontrados em várias zonas do Hercínico europeu, têm revelado que esses veios são resultantes da circulação de fluidos aquosos, com salinidade elevada e que se formaram a baixa temperatura:

- veios ricos em F-Ba encontrados no Sistema Central Espanhol (SCE) apresentam fluidos de salinidade elevada e baixa temperatura (Tornos et al. 1991) e foram relacionados com evaporitos do Mesozóico inferior (Galindo et al. 1994);

- veios mineralizados em Ba-Pb do Sudoeste da Sardenha (Itália) são referidos como sendo Permo-Triásicos e terão resultado de fluidos de baixa temperatura e de salinidade elevada (Boni et al. 1992);

- veios ricos em Ba-F (Costa Catalã) resultaram de fluidos salinos de baixa temperatura (Canals et al. 1992). Estas mineralizações datam, segundo os autores do Triásico;

- depósitos de Pb-Zn-Ba-F em Cierco (Pirinéus) de idade Triásico-Cretácico (Johnson et al. 1996) terão resultado, de fluidos salinos de baixa temperatura que circularam durante o Mesozóico;

- veios de quartzo estéreis, intragraníticos e intrametamórficos no SCE revelaram a existência de fluidos salinos de baixa temperatura pertencentes aos sistemas $H_2O$-NaCl-$CaCl_2$ e $H_2O$-$CaCl_2$-NaCl. Este último fluido com uma componente evaporítica marinha e tardio relativamente à formação dos veios (Martín Crespo et al. 1999a-c). Datações realizadas em micas destes filões apontam para idades de 100 Ma (Caballero et al. 1992), o que indica uma actividade relativamente recente dos fluidos nestas estruturas;

- depósitos de Pb-Zn em Liena (Pirinéus) têm segundo McCaig et al. (2000) origem na circulação de salmouras ao longo de falhas durante o Triásico e o Cretácico superior;

Várias têm sido as propostas para a origem de fluidos hipersalinos:

- concentração da água do mar por evaporação ou precipitação de sais (Carpenter 1978; Hanor 1987);
- dissolução da halite ou de evaporitos (Carpenter 1978; Fontes & Matray 1993);
- concentração de sais:
    - por remoção de água devido a processos de recristalização dos minerais (Bennett & Barker 1992 in McCaig et al. 2000);
    - por reacções entre fases, nomeadamente imiscibilidade e ebulição (Hanor 1987; Bowers & Helgerson 1983);
    - por transporte diferencial entre os sais e as moléculas de água (McKelvey & Milne 1962, Hanshaw 1964 e Manglesdorf et al. 1970 in Hanor 1987; Graf 1982 e Knauth & Beeunas 1986 in Banks et al. 2000);
- fluidos magmáticos directamente relacionados com intrusões graníticas (Bodnar 1995 in Graham 1998).

No entanto, para a maior parte dos autores, a salinidade destes fluidos tem origem na água do mar, por processos superficiais como a dissolução de halite ou de evaporitos e por evaporação da água do mar.

Já o fraccionamento dos halogéneos relacionado com os evaporitos pode ocorrer em resultado de vários mecanismos. Durante a evaporação da água do mar, as características dos halogéneos do fluido são controladas pela composição dos halogéneos dos minerais que precipitaram. Pelo que, tanto o Br como o Cl aumentam de concentração na salmoura residual. Durante a precipitação da halite, pouco Br é incorporado na estrutura deste mineral e assim a sua concentração aumenta no fluido residual; estes fluidos residuais são denominados de água-mãe (*bittern*) (Carpenter et al. 1974; Hanor 1987; McCaffrey et al. 1987; Kesler et al. 1995). O enriquecimento em Br relativamente ao Cl pode ocorrer quando fluidos saturados em NaCl interagem com a

halite. O Br não forma sais sódicos, apesar de poderem ser aprisionadas pequenas quantidades na halite durante a precipitação.

Assim, as razões entre os halogéneos Cl/Br de águas subterrâneas modernas e de paleofluidos hidrotermais têm sido extensivamente utilizadas na determinação da salinidade dos fluidos, na quantificação dos processos de mistura de fluidos e ainda na delimitação de reservatórios (Rittenhouse 1967; Carpenter 1978; Hanor 1987; Bohlke & Irwin 1992; Fontes & Matray 1993; Yardley et al. 1993; Banks et al. 2000).

### 6.2.3. Estudo de inclusões fluidas nos filões de quartzo pós-metamórficos

Tal como para o estudo dos veios metamórficos, foram efectuados estudos de inclusões fluidas em diferentes quartzos dos filões estéreis pós-metamórficos, tendo sido encontrado para cada tipologia o seu conteúdo em IF.

#### 6.2.3.1. Tipologia e cronologia dos fluidos contidos nas inclusões fluidas

Nos quartzos dos diferentes filões, foram encontrados três tipos de fluidos:

- Fluidos aquo-carbónicos do Tipo 1 (Fotos 28 e 29): representados por IF monofásicas e bifásicas que se encontram isoladas ou em grupo no interior dos grãos de quartzo QD e são primárias (P) quanto à origem. Apresentam geralmente formas regulares e são geralmente caracterizadas por um volume da fase aquosa que varia entre 0 e 80%. Nesta tipologia, encontram-se inclusões Lc-w, Lw-c, Lm, Vm, Vm-w e Lw-m e S-w. Estes fluidos encontram-se somente presentes nos quartzos dos filões SME 4B, SME8A e SME8B.

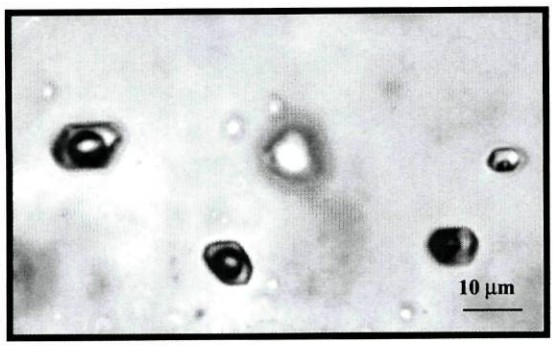



Foto 28: Inclusões fluidas bifásicas Lc-w no quartzo QD

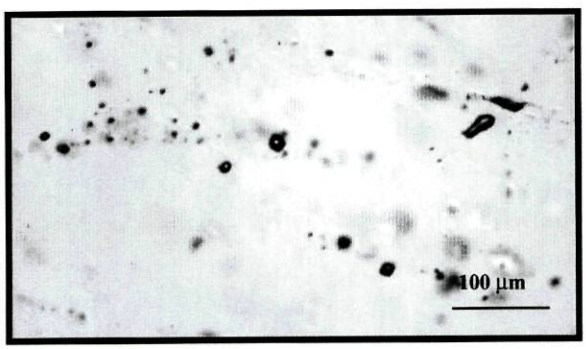



Foto 29: Inclusões fluidas monofásicas e bifásicas Vm e Vm-w no QD

As inclusões S-w encontram-se no quartzo QD, junto ao contacto entre os filões SME8A e SME8B (Foto 30).

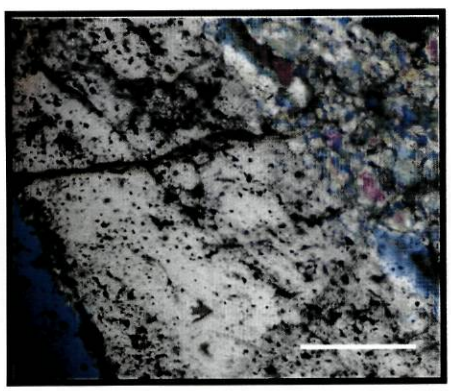


Foto 30: Banda de inclusões fluidas bifásicas S-w no quartzo QD

- Fluidos aquosos do Tipo 2A (Fotos 31 a 33): representados por IF monofásicas, bifásicas e trifásicas que ocorrem abundantemente em pequenos grupos no interior dos grãos de quartzo QP e que são primárias (P) quanto à origem. Estas apresentam geralmente formas irregulares e são caracterizadas por um volume de fase aquosa que varia entre 20 e 100%. Nesta tipologia, encontram-se inclusões Lw, Lw+V e Lw-S;

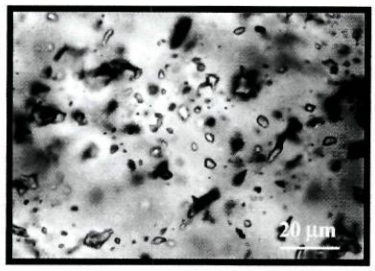



Foto 31: Inclusões fluidas monofásicas Lw

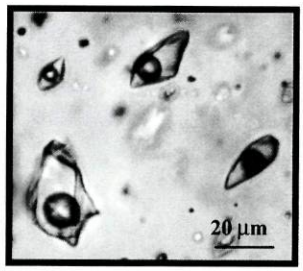



Foto 32: Inclusões fluidas bifásicas Lw+V

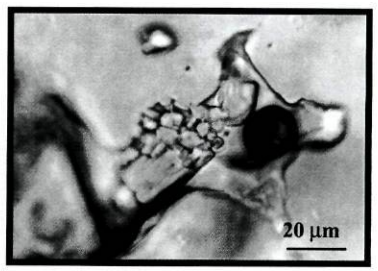



Foto 33: Inclusão fluida trifásica Lw-S

- Fluidos aquosos do Tipo 2B (Foto 34 e 35): as IF representativas desta tipologia são monofásicas e bifásicas, ocorrem em PIFs nos bordos recristalizados dos grãos de quartzo QP e são de origem pseudosecundária (PS); ou ocorrem em PIFs no quartzo QD e são de origem secundária (S). Apresentam formas mais ou menos regulares e são caracterizadas por um volume aquoso que varia entre 50 a 100%.

Nesta tipologia, foram identificadas inclusões Lw2 e Lw2+V.

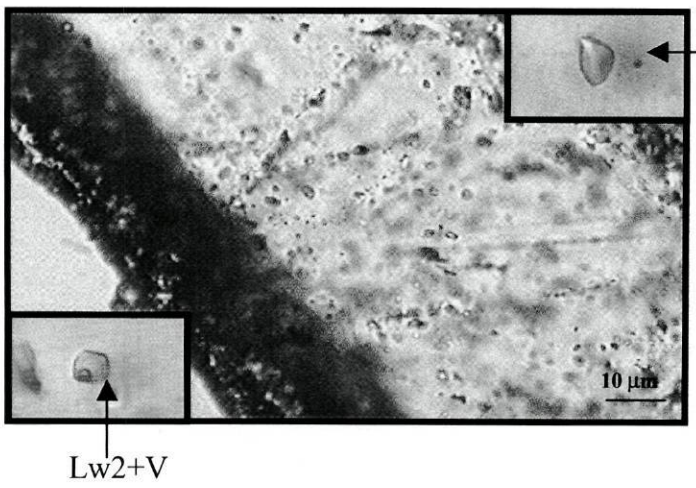



Foto 34: Inclusões fluidas Lw2 e Lw2+V em PIFs nos bordos recristalizados dos grãos de quartzo QP

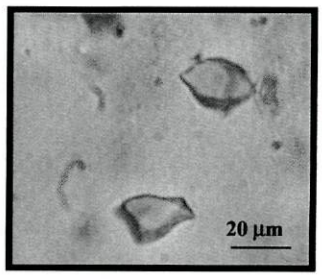



Foto 35: Inclusões fluidas Lw2 num PIF secundário no quartzo QD

Relativamente à cronologia dos tipos de fluidos atrás descritos, a tipologia 1 refere-se aos fluidos contemporâneos da formação dos filões SME 4B, SME8A e mais antigos do conjunto. A tipologia 2A refere-se aos fluidos contemporâneos da generalidade dos filões pós-metamórficos estudados enquanto que a tipologia 2B se refere aos processos de cristalização dos grãos de quartzo (IF PS) e ainda a processos de circulação tardia (IF S).

### 6.2.3.2. Características microtermométricas das inclusões fluidas

Foram efectuadas análises microtermométricas nos tipos de inclusões definidos anteriormente. Os resultados microtermométricos encontram-se na Tabela 6 (resultados de pormenor destas análises encontram-se na Tabela III do Anexo).

**Fluidos aquo-carbónicos do Tipo 1: inclusões Lc-w, Lw-c, Lm, Vm, Vm-w, Lw-m e S-w**

**Inclusões Lc-w:** são IF trifásicas e ocorrem isoladas ou em grupo no quartzo QD; apresentam um volume aquoso de 70%. A temperatura de fusão do $CO_2$ varia entre -57,7 e -57,4 °C. A fusão do gelo ocorre entre -2,3 e -2 °C. A fusão dos clatratos ocorre a 9 °C e a homogeneização do $CO_2$ entre 24,8 e 26 °C, em fase líquida. A homogeneização global dá-se aos 246 °C, em líquido e é seguida de decrepitação.

**Inclusões Lw-c:** apresentam um Flw entre 0,7 e 0,8 e ocorrem isoladas ou em grupo no quartzo QD. São bifásicas e a temperatura de fusão do $CO_2$, quando observada, varia entre -57,6 e -57,2 °C. As TmI ocorrem a -2,1 °C e as TmCl entre 9 e 10,7 °C. A homogeneização global destas IF dá-se em líquido, a temperaturas entre 224 e 245 °C.

**Inclusões Lm:** só foi observada uma IF monofásica deste tipo no quartzo QD. A homogeneização do $CH_4$ ocorreu em líquido a -69 °C e a fusão dos clatratos a 16 °C.

**Inclusões Vm:** ocorrem como inclusões monofásicas em grupo no quartzo QD e apresentam temperaturas de homogeneização do $CH_4$, em fase vapor, entre -82,6 e -82,3 °C. A fusão dos clatratos não foi observada.

Tabela 6: Síntese dos resultados microtermométricos obtidos em amostras de quartzo dos Filões Pós-metamórficos

| Petrografia | | | | | | Microtermometria (°C) | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Área | Tipo de Qtz | Tipo de fluido | IF | Flw | Ocorrência | $ThCH_4$ | Modo | $TmCO_2$ | TmI | TmHh | TmCl | $ThCO_2$ | Modo | TH | Modo |
| VPAE | QD | Tipo 1 | Lc-w | 0.7 | isoladas/grupo | | | -57,7/-57,4 | -2,3/-2 | | 9 | 24,8/26 | L | 246 | L-D |
| | | | Lw-c | 0,7/0,8 | isoladas/grupo | | | -57,6/-57,2 | -2,1 | | 9/10,7 | | | 224/245 | L |
| | | | Lm | 0 | grupo | -69 | L | | | | 16 | | | | |
| | | | Vm | 0 | grupo | -82,6/-82,3 | V | | | | | | | | |
| | | | Vm-w | 0,1/0,5 | isoladas/grupo | -82,9/ -82 | V | | | | 17 | | | 330/358 | V |
| | | | Lw-m | 0,8 | grupo | | | | -1,2 | | 16 | | | | |
| | | | S-w | 0,1 | grupo | | | | | | | | | | |
| | QP | Tipo 2A | Lw+V | 0,7/1 | isoladas/grupo | | | | -29,6/-21,9 | -0,9/0,1 | | | | 100/213 | L |
| | | | Lw | | | | | | | | | | | | |
| | | | Lw-s | 0,2/0,9 | isoladas/grupo | | | | | | | | | 125/205 | L |
| | QP/QD | Tipo 2B | Lw2+V | 0,5/1 | PIF | | | | -26,7/-23,4 | -6,7/0,1 | | | | 165/211 | L |
| | | | Lw2 | | | | | | | | | | | | |

**Inclusões Vm-w:** são bifásicas, apresentando todavia uma fase aquosa reduzida (entre 10 e 50%), e ocorrem isoladas ou em grupo no quartzo QD. A homogeneização do $CH_4$ ocorre em vapor a temperaturas compreendidas entre -82,9 e -82 °C. Os clatratos fundem a 17 °C e a homogeneização global dá-se em vapor entre 330 e 358 °C.

**Inclusões Lw-m:** são IF bifásicas, com um grau de preenchimento é de 0,8, ocorrem em grupo no quartzo QD, apresentam uma fusão do gelo a -1,2 °C e uma fusão de clatratos a 16 °C.

**Inclusões S-w:** são inclusões cuja fase sólida ocupa um volume superior a 90% (Foto 36). Devido a este facto, não foi possível identificar mudanças de fase durante a criometria, pelo que desconhecemos a composição quer da fase volátil quer da salinidade da fase aquosa. A fase sólida observada foi analisada pela microssonda Raman tendo sido obtidos os picos correspondentes a uma grafite "desordenada" (Fig. 61).

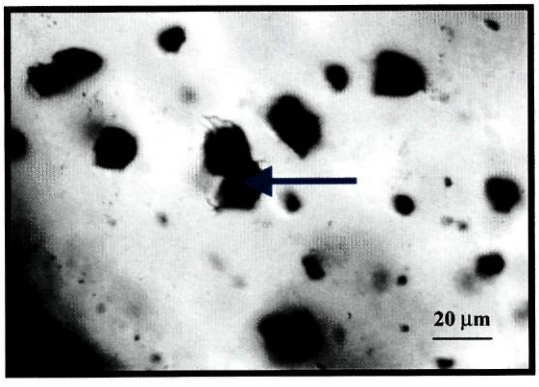



Foto 36: Inclusões bifásicas S-w no QD

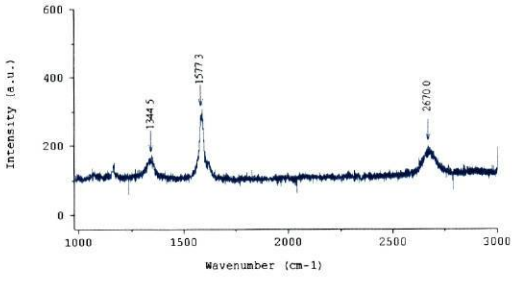



Fig. 61: Espectro Raman da fase sólida da inclusão bifásica S-w assinalada na foto 30

**Fluidos aquosos do Tipo 2A: inclusões Lw, Lw+V e Lw-s**

**Inclusões Lw e Lw+V:** ocorrem como inclusões monofásicas e bifásicas, respectivamente. A fase vapor nas inclusões Lw+V representa no máximo 30% do volume das inclusões. Enquanto que a forma das primeiras é bastante regular, a das segundas é bastante irregular e o seu tamanho pode atingir os 50 µm. A temperatura de

fusão do gelo varia entre -29,6 e -21,9 °C e a temperatura de dissolução da hidrohalite varia entre -0,9 e +0,1 °C, o que, segundo a equação de Sterner et al. (1998), corresponde a uma salinidade entre 26,2 e 26,3 % equivalentes em peso de NaCl. A homogeneização global destas inclusões é feita em líquido a temperaturas compreendidas entre 100 e 213 °C.

**Inclusões Lw-s:** estas IF são trifásicas à temperatura ambiente, devido à presença de halite (Foto 37). O grau de preenchimento varia entre 0,2 e 0,9. Estas inclusões apresentam um tamanho muito variável, podendo chegar aos 70 μm. As suas formas são irregulares. Estas IF homogeneizam em líquido a temperaturas compreendidas entre 125 e 205 °C; não foi possível observar a fusão da halite, uma vez que decrepitaram entre 220 e 383 °C.

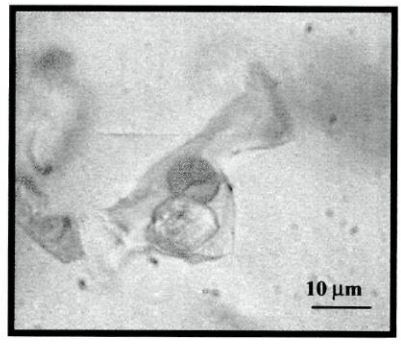



Foto 37: Inclusão fluida trifásica Lw-S em que a fase sólida é a halite

**Fluidos aquosos do Tipo 2B: inclusões Lw2 e Lw2+V**

**Inclusões Lw2 e Lw2+V:** apresentam-se como inclusões monofásicas e bifásicas, respectivamente. Ocorrem em PIFs e são pseudosecundárias no quartzo QP e secundárias no quartzo QD. O grau de preenchimento varia entre 0,5 e 1. A forma das inclusões Lw2, ao contrário da das Lw2+V, é irregular. O tamanho de ambas não ultrapassa os 5 μm. A temperatura de fusão do gelo varia entre -26,7 e -23,4 °C e a da dissolução da hidrohalite entre -6,7 e 0,1 °C. Segundo a equação de Sterner et al. (1998), a estes valores corresponde uma salinidade entre 25,3 e 26,3 % equivalentes em peso de NaCl. Devido ao pequeno tamanho das inclusões pseudosecundárias, as TH não foram

determinadas. Nas IF secundárias, as temperaturas de homogeneização variam entre 165 e 211 °C.

**Resumo das características microtermométricas dos diferentes fluidos**

A projecção dos dados das temperaturas de fusão do gelo e de dissolução da hidrohalite dos fluidos aquosos no diagrama TmI *versus* TmHh (Fig. 62) evidencia dois conjuntos bem definidos: o conjunto dos fluidos do Tipo 2A distingue-se do dos fluidos do Tipo 2B (IF pseudosecundárias) pelas temperaturas de dissolução da hidrohalite, as quais são claramente mais baixas no último. Por sua vez, os fluidos da tipologia 2B presentes em IF secundárias projectam-se no campo dos fluidos da tipologia 2A. Este facto não é de estranhar, uma vez que estes fluidos são um só, todavia nos filões SME4B e SME8B eles foram aprisionados em PIFs posteriormente aos fluidos aquo-carbónicos que estão na origem desses filões.

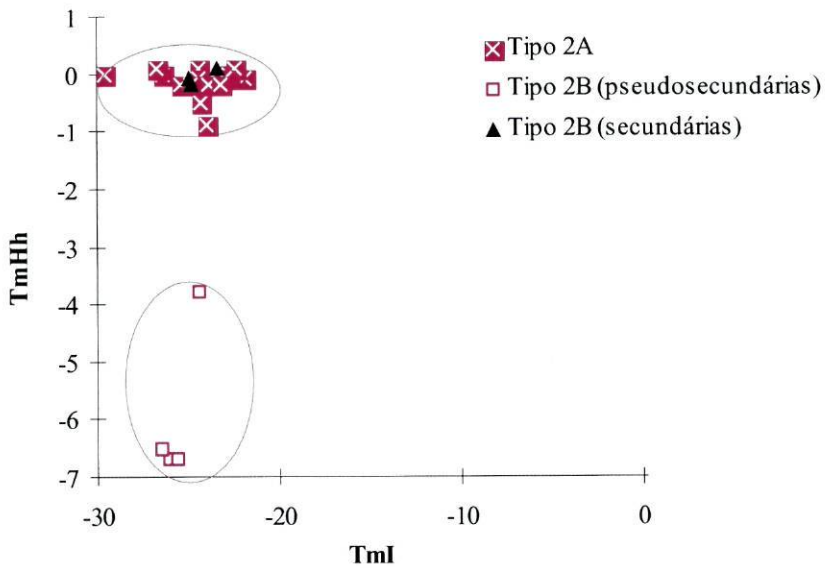



Fig. 62 - Diagrama de projecção das TmI versus TmHh dos fluidos aquosos contidos nos filões de quartzo da área de VPAO

O histograma TH *versus* n (Fig. 63) dos diferentes fluidos indica-nos que os fluidos do Tipo 2A apresentam temperaturas de homogeneização mais baixas que os do Tipo 1.

Nesta Figura, verifica-se ainda que as temperaturas globais de homogeneização dos fluidos do Tipo 2B das IF secundárias são semelhantes às dos fluidos aquosos do Tipo 2A, o que vem corroborar a ideia de que se trata do mesmo fluido.

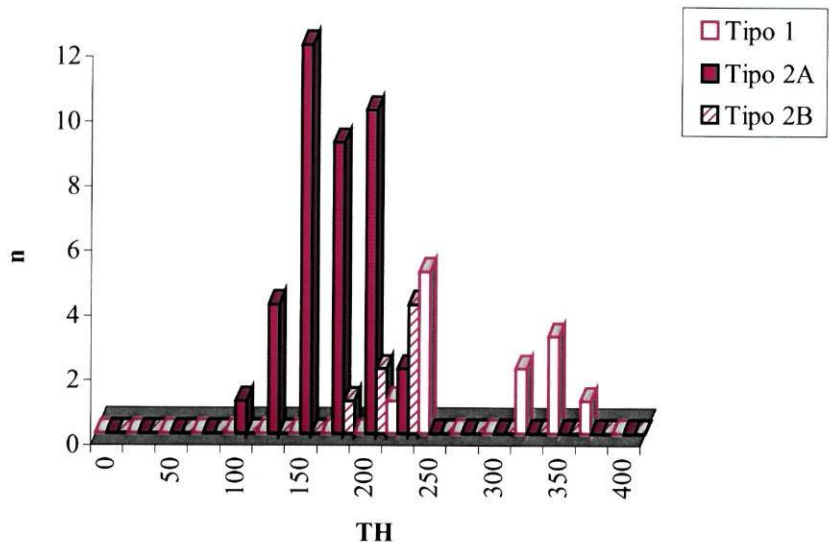



Fig. 63 - Histograma de distribuição das temperaturas de homogeneização global para os diferentes fluidos encontrados nos filões de quartzo da área de VPAO

### 6.2.3.3. Composição da fase volátil

Das análises de micro-espectroscopia Raman efectuadas nas inclusões aquo-carbónicas dos fluidos do Tipo 1 dos filões SME4B e SME8A, resultaram alguns dados da composição da fase volátil, da composição global e da densidade das IF.

Assim, as inclusões Lc-w apresentam um conteúdo em $CH_4$ de 96,4 moles % e em $N_2$ de 3 moles %. O $CH_4$ é reduzido com 0,6 moles %. Por sua vez, as IF Vm-w são representadas por um elevado conteúdo em $CH_4$ (96,8 moles%) e baixo conteúdo em $CO_2$ e $N_2$, respectivamente 1,6 e 1,3 moles %.

### 6.2.3.4. Composição global dos fluidos

#### Fluidos aquo-carbónicos do Tipo 1

**Inclusões Lc-w:** apresentam um conteúdo elevado em $H_2O$ (84,1 moles %); o valor de $CO_2$ é de 12,8 moles%, o de $CH_4$ é de 0,1 moles % e o de $N_2$ de 0,3 moles%. O conteúdo em NaCl é de 2,7 moles %. A sua densidade é de 0,9 g $cm^{-3}$.

**Inclusões Vm-w:** apresentam conteúdos em $H_2O$ e em $CH_4$ de respectivamente 52,4 moles % e 46 moles%; os valores de $CO_2$ e de $N_2$ são baixos (1 e 0,6 moles %, respectivamente). Não apresenta NaCl e a sua densidade é de 0,2 g $cm^{-3}$.

#### Fluidos aquosos do Tipo 2A

**Inclusões Lw e Lw+V:** apresentam um conteúdo em $H_2O$ de 90,1 moles% e em NaCl de 9,9 moles%. A sua densidade varia entre 1 e 1,1 g $cm^{-3}$

**Inclusões Lw-s:** o seu conteúdo em $H_2O$ varia entre 31,6 e 81,8 moles%. Por sua vez, o conteúdo em NaCl varia entre 18,2 e 68,4 moles%. A sua densidade está compreendida entre 1 e 1,6 g $cm^{-3}$.

#### Fluidos aquosos do Tipo 2B

**Inclusões Lw2 e Lw2+V:** apresentam um conteúdo em $H_2O$ que varia entre 90,1 e 90,6 moles% e um conteúdo em NaCl que varia entre 9,4 e 9,9 moles%. A sua densidade está compreendida entre 1 e 1,1 g $cm^{-3}$

#### Conclusões

Fluidos aquo-carbónicos do Tipo 1 foram responsáveis pela formação dos filões SME4B e SME8A. Estes filões, cronologicamente mais antigos que os restantes filões estudados, aprisionaram em fracturas fluidos aquosos em tudo semelhantes aos do Tipo 2A.

A maior parte dos filões estudados formou-se a partir de fluidos aquosos de salinidade elevada, cerca de 26 % equivalentes em peso de NaCl (Tipo 2A) e de baixa temperatura (100-213 ºC). Durante o crescimento dos cristais de quartzo que formam estes filões, acorreram, com pouca expressão, fenómenos de ligeira diluição dos fluidos do Tipo 2A, dando origem a fluidos do Tipo 2B que foram aprisionados nos bordos dos cristais.

### 6.2.3.5. Análise de lixiviados

Na Tabela 7, encontram-se os resultados da análise de iões, recalculados para a concentração real das inclusões fluidas, e ainda as razões molares Br/Cl das diferentes amostras.

Tabela 7: Composição iónica dos fluidos presentes nas diferentes amostras (valores em ppm e razões Br/Cl em molaridade).

| Amostra | Na | K | Li | F | Cl | Br | $SO_4$ | Br/Cl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SME1B | 60020,3 | 12049,0 | 272,2 | 118,4 | 153453,7 | 2070,1 | 2083,1 | 0,0060 |
| SME2A | 77001,3 | 8458,8 | 1046,4 | 1569,7 | 140573,1 | 1281,0 | 14301,5 | 0,0040 |
| SME2B | 61529,1 | 8955,6 | 818,2 | 59,5 | 152097,2 | 614,7 | 4953,9 | 0,0018 |
| SME2E | 80934,0 | 9219,6 | 1741,8 | 270,3 | 146432,0 | 512,0 | 10510,9 | 0,0016 |
| SME3A | 29955,6 | 15075,0 | 437,7 | 170,2 | 148391,9 | 750,3 | 8412,8 | 0,0022 |
| SME4A | 55135,4 | 4960,3 | 1907,8 | 0,0 | 140223,1 | 904,3 | 16597,8 | 0,0029 |
| SME4B | 14285,9 | 910,8 | 26,0 | 0,0 | 39630,9 | 691,7 | 1535,3 | 0,0077 |
| SME4B/2 | 12758,1 | 1373,9 | 39,3 | 0,0 | 38784,5 | 639,5 | 2433,8 | 0,0073 |
| SME5 | 633,9 | 10080,3 | 566,2 | 40,4 | 155027,0 | 736,8 | 1921,0 | 0,0021 |
| SME5/2 | 63697,0 | 10786,5 | 586,6 | 85,2 | 155192,9 | 734,6 | 1712,6 | 0,0021 |
| SME7 | 53694,7 | 6568,4 | 674,8 | 202,5 | 154358,3 | 285,2 | 2879,3 | 0,0008 |
| SME8A | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0045 |
| SME8B | 88422,4 | 10654,2 | 217,4 | 652,3 | 149086,0 | 2043,9 | 5943,1 | 0,0061 |
| SME8B/2 | 85683,7 | 9432,5 | 197,9 | 395,8 | 150985,3 | 2452,4 | 3891,7 | 0,0072 |

Todas as amostras, com excepção das SME8B e SME8B/2, contêm uma única população de IF, pelo que, a reconstrução da salinidade dessas amostras foi baseada numa população dominante.

As análises revelaram que estes fluidos são dominados pelos iões Na, K e Cl, sendo este último o ião mais abundante, e também foram detectadas quantidades significativas de $SO_4$ e de Br. De notar que algumas das amostras apresentam conteúdos elevados de Li, nomeadamente 1741,8 e 1907,8 ppm para as amostras SME2E e SME4A, respectivamente.

As razões molares Br/Cl variam entre 0,0008 e 0,0077. Todavia, para os filões formados a partir de fluidos aquosos do Tipo 2, com excepção do filão SME7, estas razões estão compreendidas entre 0,0016 e 0,0072, mostrando que esses fluidos se encontram enriquecidos em Br relativamente à água do mar, cuja razão molar Br/Cl =0,0015. A semelhança das razões Br/Cl e a salinidade elevada parece indicar que estes filões derivaram de uma única origem.

A projecção das razões molares Na/Br *versus* Cl/Br da generalidade dos fluidos no diagrama de Kesler et al. (1995,1996) (Fig. 64) mostra que os pontos seguem uma trajectória bem definida relativamente ao ponto representado pela água do mar e pela linha 1:1. Esta trajectória aponta para solutos concentrados pela evaporação da água do mar, em que o Br se concentra na salmoura residual e as razões molares Na/Br e Cl/Br diminuem. Relativamente à amostra isolada (SME7), esta parece ter resultado da dissolução da halite com alguma interacção com minerais de sódio e/ou cálcio.

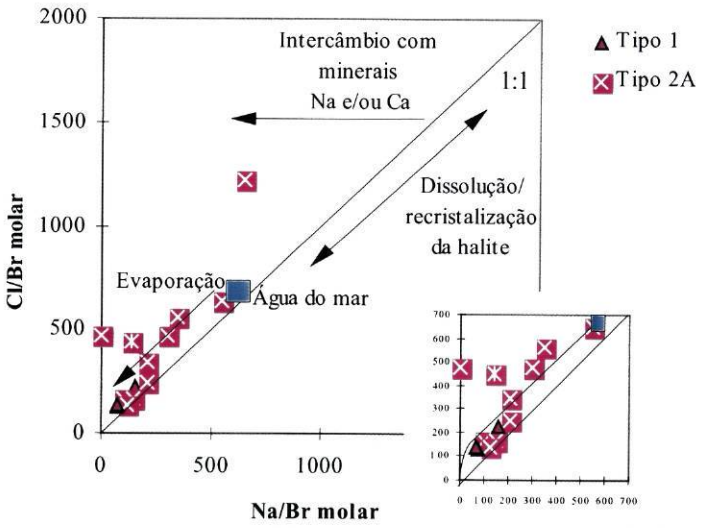



Fig. 64 - Projecção das razões molares Na/Br *versus* Cl/Br dos diferentes fluidos no gráfico de sistemática Na-Cl-Br de Kesler et al. (1995)

A partir do gráfico Log Br *versus* Log Cl (Fig. 65), que mostra a tendência de evolução a partir da evaporação da água do mar (Rittenhouse, 1967), podemos verificar que o conjunto das amostras com fluidos do Tipo 2A se apresentam enriquecidas em Br relativamente à água do mar, sendo este o fluido resultante após a precipitação da halite por evaporação da água do mar "água-mãe" (*bittern*). Quanto aos fluidos do Tipo 1, parecem resultar de um processo semelhante aos dos fluidos do Tipo 2A, mas podem ter sofrido diluição.

Na figura 65, o ponto isolado, à esquerda da linha de evaporação da água do mar, indica, tal como tinha sido observado na figura 66, que uma porção da salinidade do fluido da amostra respectiva (SME7) derivou da dissolução da halite.

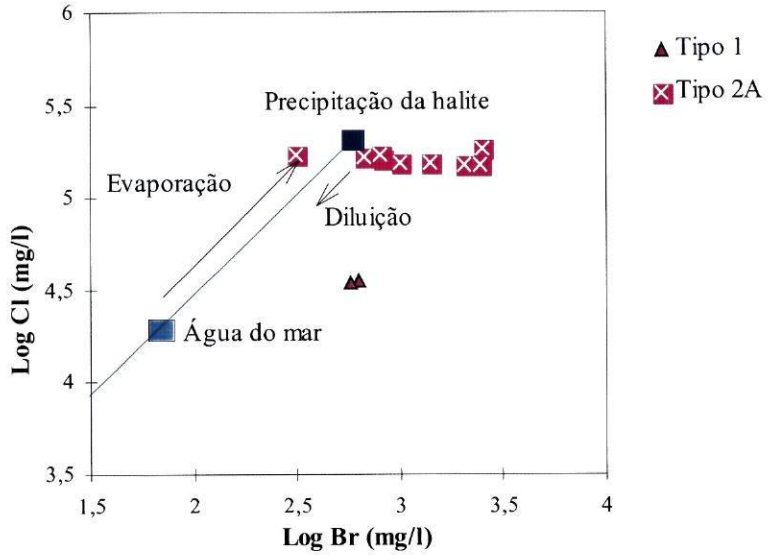



Fig. 65 - Diagrama de projecção do Log Br versus Log Cl para os fluidos recalculados para a sua verdadeira salinidade. Apresenta-se a evolução da curva de evaporação da água do mar e o ponto de precipitação da halite (Rittenhouse 1967 e Carpenter 1978)

## Conclusões

Os fluidos do Tipo 1 e do Tipo 2A aprisionados como IF primárias nos filões estudados apresentam-se dominados pelo Cl, quantidades significativas de Na, K, Li, $SO_4$ e de Br e uma razão molar Br/Cl entre 0,0016 e 0,0077, mostrando que este tipo de fluidos se encontram enriquecidos em Br relativamente à água do mar.

A salinidade dos fluidos do Tipo 1 e do Tipo 2A aponta para solutos concentrados pela evaporação da água do mar, sendo estes os fluidos resultantes após a precipitação da halite. Todavia, os fluidos do Tipo 1 podem ter sofrido diluição por águas meteóricas e/ou por água do mar.

### 6.2.4. Determinação das condições P-T

#### 6.2.4.1. Introdução

As condições P-T de aprisionamento dos fluidos foram determinadas através das isócoras, das temperaturas de homogeneização global (limite inferior das isócoras) e para a delimitação do campo P-T de formação destes fluidos utilizámos a estimativa feita por Noronha (em publ.) para profundidades das nascentes termais espacialmente associadas à falha Verin-Vila Real. Este autor propôs para o reservatório de Chaves a profundidade de 3,6 km, o que corresponde a uma pressão hidrostática de 35,3 MPa.

#### 6.2.4.2. Resultados

O quartzo que constitui a generalidade destes filões precipitou a partir de fluidos do Tipo 2A, de salinidade elevada, pertencentes ao sistema $H_2O$-NaCl. As isócoras representativas destas inclusões encontram-se no diagrama da Figura 66. O limite inferior das isócoras (determinado a partir das TH) implica para este tipo de inclusões temperaturas mínimas de aprisionamento entre 100 e 213 °C.

Os filões mais antigos estudados formaram-se a partir de fluidos aquo-carbónicos do Tipo 1 cujas isócoras são indicadas na Figura 67. Com base na temperatura de homogeneização global, as condições T-P mínimas de aprisionamento obtidas para o filão SME 4B são de 224 °C e 220 MPa e para o filão SME8A de 330 °C e 50 MPa. Para estes fluidos não dispomos de dados suplementares que permitam delimitar o domínio P-T de aprisionamento.

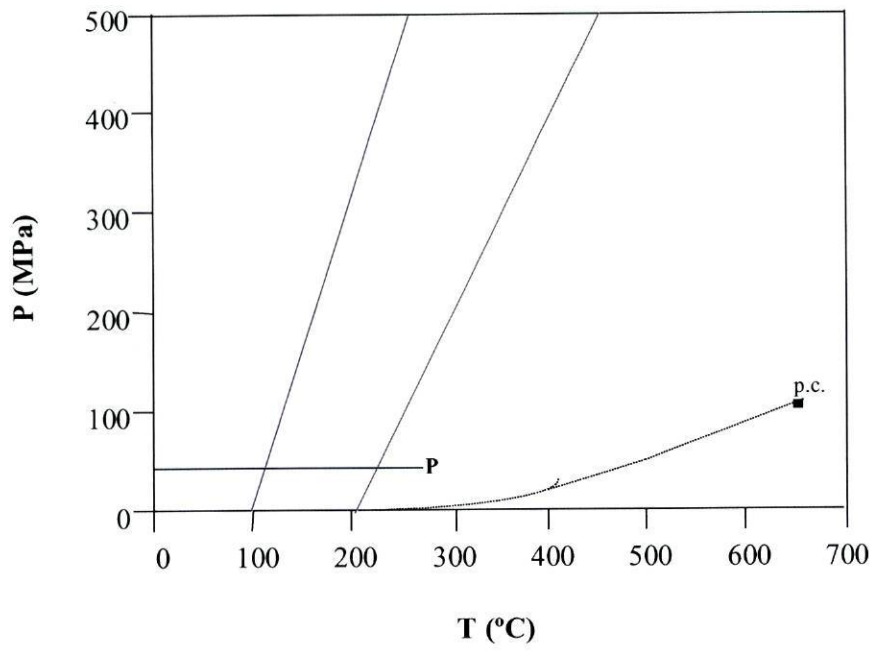



Fig. 66 - Linhas de igual TH para os fluidos do Tipo 2A dos filões pós-metamórficos; a tracejado: curva líquido-vapor para o sistema $H_2O$-NaCl –25 equiv % peso NaCl - que termina no ponto crítico – p.c.; P: pressão obtida a partir dos dados de Noronha (em publ.)

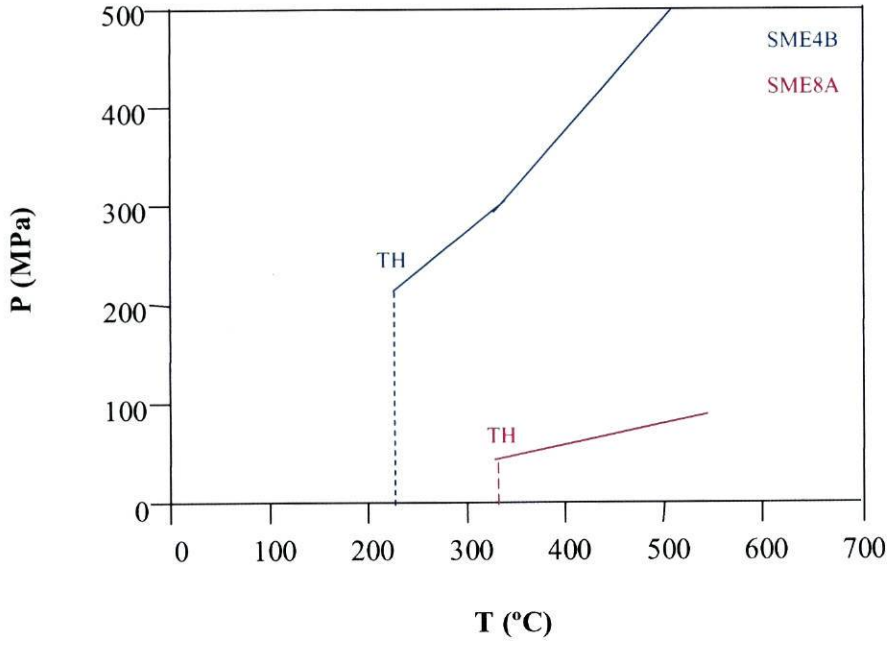



Fig. 67 - Isócoras para os fluidos do Tipo 1 dos filões pós-metamórficos (TH: temperatura de homogeneização global)

### 6.2.5. Evolução P-T-X dos fluidos nos filões de quartzo pós-metamórficos

Alguns dos filões estudados formaram-se a partir de fluidos aquo-carbónicos do sistema $H_2O$-(CO2-$CH_4$-NaCl-$N_2$) (Tipo 1) em condições de P-T impossíveis de definir devido à inexistência de geotermobarómetros independentes, mas variando as temperaturas e pressões mínimas de aprisionamento entre 224 e 330 °C e 50 e 220 MPa.

Posteriormente a estes filões, formou-se um outro conjunto de filões cujo quartzo precipitou a partir de fluidos de salinidade elevada do sistema $H_2O$-NaCl (Tipo 2A), em condições de temperatura e pressão máximas de cerca de 250 °C e de 35 MPa (Fig. 68). Estes são semelhantes aos filões, estéreis e mineralizados, associados a estruturas tardi a pós hercínicas de várias regiões do Hercínico europeu (Tornos et al. 1991; Boni et al. 1992; Canals et al. 1992; Galindo et al. 1994; Johnson et al. 1996; Martín Crespo et al. 1999a-c; McCaig et al. 2000) e têm sido associados à circulação de salmouras ao longo de falhas durante o Triásico e o Cretácico.

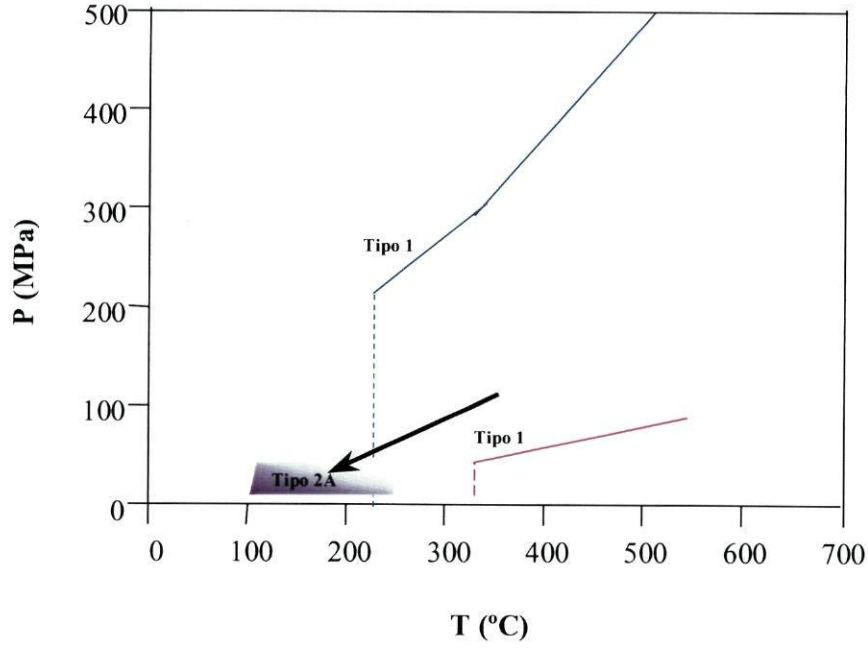



Fig. 68 - Evolução P-T-X dos fluidos associados aos filões pós-metamórficos

A datação destes fenómenos é questionável, devido à inexistência de terrenos Permo-Cretácicos na área, os quais podem ter sido erudidos. Todavia, o transporte a grande escala de salmouras salinas dentro e fora das fronteiras da sua bacia de origem foi já proposto por vários autores (Hanor 1987; Bethke 1988 e Oliver 1990 in Graham 1998) para explicar a presença de salmouras em formações sem evaporitos, para além de que estes a terem existido

Uma vez que os fluidos que constituem a generalidade destes filões apresenta bastantes semelhanças com processos hidrotermais documentados no Hercínico europeu, leva-nos a propor que pelo menos parte da história destes filões seja tardi hercínica ou relacionada já com eventos Alpinos.

## 7. Conclusões

### 7.1 Veios metamórficos

No estudo dos veios metamórficos de quartzo concordantes com a foliação metamórfica foram identificados três tipos de quartzo: cristais xenomórficos de aspecto leitoso que se apresentam bastante deformados, sendo a intensidade de deformação evidenciada pela forte extinção ondulante e desenvolvimento de subgranulação (Q1A); cristais sub-automórficos, com pontos triplos intergranulares, que se apresentam pouco deformados (Q1B); e um quartzo com textura em mosaico, a maior parte das vezes resultante da recristalização dos quartzos anteriores (Q2).

Os estudos petrográficos, microtermométricos, de micro-espectroscopia Raman e de lixiviados em inclusões fluidas existentes nesses quartzos revelaram múltiplas incursões de fluidos.

Durante o metamorfismo, foram aprisionadas inclusões fluidas primárias nos quartzos Q1A e Q1B das litologias grafitosas. Fluidos, do Tipo 1, aquo-carbónicos de elevada densidade e fraca salinidade, contidos nestas inclusões parecem ter resultado da desidratação associada ao metamorfismo dos minerais das rochas encaixantes, uma vez que têm como principal componente a água. Todavia, e possivelmente já como resultado da interacção com as rochas encaixantes, contêm uma fase volátil enriquecida em $CH_4$ e $CO_2$.

Posteriormente a estes fluidos, foi aprisionado - em IF secundárias no quartzo Q1A e Q1B e em IF primárias no quartzo Q2 - um fluido do Tipo 2, aquo-carbónico ou carbónico, de baixa salinidade e de densidade mais baixa do que os anteriores e com composições químicas que variam com a litologia do encaixante; $CH_4$ dominante nos quartzos das litologias grafitosas $CO_2$ dominante nas litologias não grafitosas. Este facto sugere que estes fluidos atingiram o equilíbrio com a rocha encaixante, pelo que os consideramos como "metamórficos". No entanto, em algumas amostras, este fluido parece ter resultado de um processo de imiscibilidade.

Finalmente, observam-se ainda fluidos do Tipo 3, aquosos com alguns sais, em inclusões fluidas secundárias que parecem ter sido aprisionadas numa fase posterior ao

aprisionamento dos fluidos acima descritos, uma vez que se encontram a preencher planos de inclusões fluidas que atravessam os quartzos metamórficos e, por este motivo, não estão relacionadas com o processo metamórfico.

Os fluidos do Tipo 1 e do Tipo 2 presentes nas litologias grafitosas e não grafitosas parecem evidenciar a mesma evolução. São, no seu conjunto, essencialmente constituídos por água, sendo o $CH_4$, o $CO_2$ e o $N_2$ constituintes secundários. Estes fluidos apresentam baixas concentrações iónicas, em resultado da sua fraca salinidade (geralmente < 2 % equivalentes de NaCl), podendo esta última ter origem nas denominadas "connate waters", ou seja, em fluidos contemporâneos da sedimentação. Essa salinidade terá sido reduzida em resultado da desidratação dos minerais hidratados durante o metamorfismo progressivo da sequência sedimentar.

As fugacidades ($fO_2$) obtidas para os fluidos do Tipo 1 e 2 nas diferentes áreas é indicativo de um meio redutor, o que está de acordo com o facto de o tipo de encaixante (liditos e xistos negros) da quase globalidade desses quartzos ser constituído por matéria orgânica grafitosa.

De notar que, de entre os fluidos dos Tipos 1 e 2, os que são ricos em $H_2O$ e $CH_4$ aparecem dominantemente associados às litologias grafitosas das diferentes áreas. Por sua vez, os fluidos ricos em $CO_2$ foram encontrados nas áreas de baixo e de médio grau de metamorfismo (Valongo/VPAE e VPAO, respectivamente), pelo que pensamos que tal não resulta do grau de metamorfimo mas sim, no caso de VPAO/VPAE, da natureza do encaixante (litologias não grafitosas) e, no caso de Valongo, da existência de fugacidades de oxigénio mais elevadas.

A composição destes fluidos aquo-carbónicos é semelhante à de fluidos que têm sido identificados nos processos metalogénicos associados a mineralizações auríferas e que têm sido assumidos como "metamórficos". A importância destes resulta do seu papel na mobilização e transporte de metais.

As condições P-T de aprisionamento dos fluidos existentes nas diferentes áreas foram determinadas através das isócoras, das temperaturas de homogeneização global e da combinação com outros geotermómetros ou geobarómetros, tal como a

cristaloquímica das clorites, as paragéneses minerais e do grau de incarbonização da matéria orgânica.

A caracterização da MOD a partir da petrografia orgânica, da micro-espectroscopia Raman e da difracção de raios-X permitiu-nos concluir que a matéria orgânica do encaixante metassedimentar estudado se encontra grafitizada, mas que a sua cristalinidade apresenta ainda algum desordenamento. De acordo com os dados obtidos, assumimos terem sido necessárias temperaturas mínimas de 300 °C para que a matéria orgânica do encaixante das áreas estudadas tenha atingido esse grau de grafitização.

O estudo da composição e das condições P-T de aprisionamento dos fluidos revelaram as seguintes evoluções:

Na área de VPAO, a deposição do quartzo metamórfico está associada a fluidos aquo-carbónicos pertencentes ao sistema $H_2O$-($CH_4$-$N_2$-NaCl) (Tipo 1), em condições de T e P mínimas de 280 °C e 245 MPa, respectivamente e condições P-T máximas compatíveis com as condições do metamorfismo da área: T de 500 °C e P entre 350 e 400 MPa. Posteriormente, a recristalização desse quartzo foi feita a partir de fluidos carbónicos e aquo-carbónicos do sistema $H_2O$-$CO_2$-$CH_4$-$N_2$-NaCl (Tipo 2), a T e P semelhantes às condições do metamorfismo: T de 500 °C e P entre 350 e 400 MPa. Finalmente, os fluidos aquosos pertencentes aos sistemas $H_2O$-NaCl e $H_2O$-$CaCl_2$ (Tipo 3) percorreram, em regime hidrostático, as séries metamórficas, tendo sido aprisionados a temperaturas superiores a 152 °C (sistema $H_2O$-NaCl) ou a 148 °C (sistema $H_2O$-$CaCl_2$) e a temperaturas e pressões inferiores a 300 °C (sistema $H_2O$-NaCl) ou a 230 °C (sistema $H_2O$-$CaCl_2$) e a 100 MPa, respectivamente.

Na área de Chaves, a deposição do quartzo metamórfico resultou de fluidos aquo-carbónicos imiscíveis do sistema $H_2O$-$CH_4$-($CO_2$-$N_2$-NaCl) (Tipo 1), em condições de T de cerca de 305 °C e de P de 100 MPa, mas possivelmente, com flutuações de pressão sem grandes variações térmicas.

Na área de VPAE, a deposição do quartzo metamórfico esteve associada a fluidos aquo-carbónicos pertencentes ao sistema $H_2O$-($CH_4$-$N_2$-NaCl) (Tipo 1), em condições de T e P mínimas de 280 °C e 90 MPa, respectivamente, e condições P-T máximas

compatíveis com as condições do pico térmico do metamorfismo definidas para a área: T entre 500 e 550 °C e P entre 300 e 350 MPa. Posteriormente, a recristalização desse quartzo foi feita a partir de fluidos carbónicos e aquo-carbónicos do sistema $H_2O$-$CO_2$-$CH_4$-$N_2$-NaCl (Tipo 2), a T e P semelhantes às condições do pico térmico metamórfico: T de 550 °C e P de 300 MPa. Os fluidos aquosos pertencentes ao sistema $H_2O$-NaCl (Tipo 3) percorreram, em regime hidrostático, as séries metamórficas, tendo sido aprisionados a temperaturas superiores a 138 °C e a temperaturas e pressões inferiores a 300 °C e a 100 MPa, respectivamente.

Em Valongo, o quartzo metamórfico formou-se a partir de fluidos aquo-carbónicos do sistema $H_2O$-($CO_2$- $CH_4$-$N_2$-NaCl) (Tipo 1), em condições de T e P de 350 °C e 100 MPa, respectivamente.

### 7.2 Filões de quartzo pós-metamórficos

No estudo dos filões de quartzo pós-metamórficos foram identificados dois tipos principais de quartzo: cristais leitosos, com bandas de deformação e que apresenta evidências de recristalização (QD); e cristais centimétricos com fraca deformação (QP), dispostos em agregados paralelos (estrutura em pente).

Os estudos petrográficos, microtermométricos, de micro-espectroscopia Raman e de lixiviados em inclusões fluidas existentes nesses quartzos revelaram três tipos de fluidos: fluidos aquo-carbónicos do Tipo 1, fluidos aquosos do Tipo 2A e fluidos aquosos do Tipo 2B; em que a tipologia 1 refere-se aos fluidos contemporâneos da formação dos filões SME4B e SME8A, os mais antigos do conjunto; a tipologia 2A refere-se aos fluidos contemporâneos da generalidade dos filões pós-metamórficos estudados; e a tipologia 2B refere-se aos processos de cristalização dos grãos de quartzo e ainda a processos de circulação tardia.

A maior parte dos filões estudados formou-se a partir de fluidos aquosos de salinidade elevada - cerca de 26 % equivalentes em peso de NaCl (Tipo 2A) - e de baixa temperatura (100-213 °C). Durante o crescimento dos cristais de quartzo que formam estes filões, ocorreram, com pouca expressão, fenómenos de ligeira diluição dos fluidos

do Tipo 2A, dando origem a fluidos do Tipo 2B que foram aprisionados nos bordos dos cristais.

Nos fluidos do Tipo 1 e do Tipo 2A aprisionados como IF primárias nos filões estudados domina o ião Cl, com quantidades significativas de Na, K, Li, $SO_4$ e Br e uma razão molar Br/Cl entre 0,0016 e 0,0077, o que mostra que este tipo de fluidos se encontra enriquecido em Br relativamente à água do mar. A sua salinidade aponta para solutos concentrados pela evaporação da água do mar, sendo estes os fluidos remanescentes após a precipitação da halite. Todavia, os fluidos do Tipo 1 podem ter sofrido diluição por águas meteóricas e/ou por água do mar.

O estudo da composição e das condições P-T de aprisionamento dos filões pós-metamórficos revelaram a seguinte evolução:

Os filões SME4B e SME8A formaram-se a partir de fluidos aquo-carbónicos do sistema $H_2O$-(CO2-$CH_4$-NaCl-$N_2$), a temperaturas e as pressões superiores a 224 e 330 °C e 50 e 220 MPa, respectivamente. Os limites superiores de P e T foram impossíveis de definir devido à inexistência de geotermobarómetros independentes. Posteriormente a estes filões, formou-se um outro conjunto cujo quartzo precipitou a partir de fluidos de salinidade elevada do sistema $H_2O$-NaCl, em condições de temperatura e pressão máximas de cerca de 250 °C e de 35 MPa, respectivamente.

A datação do conjunto dos filões pós-metamórficos é desconhecida. Contudo, e relativamente aos filões formados a partir de fluidos aquosos salinos, em que a composição e as condições de pressão e temperatura dos fluidos que os originaram apresentam bastantes semelhanças com processos hidrotermais documentados no Hercínico europeu, leva-nos a propor que pelo menos parte da história destes filões seja tardi hercínica ou relacionada já com eventos Alpinos.

## 8. Bibliografia


Aihara, A., 1989. Paleogeothermal influence on organic metamorphism in the neotectonics of the Japonese islands. *Tectonophysics 159 (3/4)*: pp. 291-305.

Almeida, A., 1994. Geoquímica, petrogénese e potencialidades metalogénicas dos granitos peraluminosos de duas micas do Complexo de Cabeceiras de Basto. Centro de Geologia da Universidade do Porto, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Tese de doutoramento.

Almeida, A. & Noronha, F., 1988. Fluid associated with W and Ag-Au deposits of the Mirandela area, NE Portugal, an example of peri-granitic zoning. *Bull. Minér. 101*: pp. 331-341.

Bakker, R.J., 1995. The application of a computerised and optimised clathrate stability model to fluid inclusion studies. *XIII ECROFI Conference. Bol. Soc. Esp. Min., Abstr. 18-1*: pp 15-17.

Bakker, R.J., Dubessy, J. & Cathelineau, M., 1996. Improvements in the clathrate modelling: I. The $H_2O$-$CO_2$ system with various salts. *Geochim. Cosmochim. Acta 60*: pp. 1657-1681.

Bakker, R.J. & Thiery, R., 1994. Application of clathrates to fluid inclusions study. In: Fluid Inclusions in Minerals: Methods and Applications. De Vivo & M.L. Frezzotti (eds.). Short course of the working group (IMA) "Inclusions in minerals". *Virginia Tech.*: pp. 191-208.

Banks, D.A., Giuliani, G., Yardley, B.W.D. & Cheilletz, A., 2000. Emerald mineralisation in Colombia: fluid chemistry and the role of brine mixing. *Minera Deposita.*

Banks, D.A. & Yardley, B.W.D., 1992. Crush-leach analysis of fluid inclusions in small natural and synthetic samples. *Geochim. Cosmochim. Acta 56*: pp. 245-248.

Baptista, J., 1990. Estudo neotectónico preliminar de um troço da linha de fractura Penacova-Régua-Verin (Peso da Régua-Vila Pouca de Aguiar). Tese de equivalência a mestrado. *Departamento de Geociências da Univ. de Trás-os-Montes e Alto Douro*. Vila Real.

Baptista, J., 1998. Estudo neotectónico da zona de falha Penacova-Régua-Verin. Departamento de Geociências da Univ. de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real. Tese de Doutoramento.

Baptista, J., Coke, C. & Ribeiro, A., 1993. Tectónica e geomorfologia da região de Pedras Salgadas – Vidago e as nascentes minerais associadas. In: *Comunicações da XII Reunião de Geologia do Oeste Peninsular*. Universidade de Évora. 20-24 de Setembro de 1993, Vol I: pp. 125-139.

Barker, C.E., Bone, Y & Lewan, M.D., 1998. Fluid inclusion and vitrinite-reflectance geothermometry compared to heat-flow models of maximum paleotemperature next to the dikes, western onshore Gippsland Basin, Australia. *Int. J. Coal Geol. 37*: pp. 73-111.

Barker, C.E. & Goldstein, R.H., 1990. Fluid-inclusion technique for determining maximum temperature in calcite and its comparison to the vitrinite reflectance geothermometer. *Geology 18*: pp. 1003-1006.

Barker, C.E. & Pawlewicz, M.J., 1986. The correlation of vitrinite reflectance with maximum temperature in humic organic matter. In: Paleogeothermics. G. Buntebarth & L. Stegena (eds.). Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg. *Lecture Notes in Earth Sciences 5*: pp. 79-93.

Barros, L. Aires de, 1978. Aproveitamentos geotérmicos. Considerações gerais. A exploração das altas e das baixas entalpias no Território Português. *Bol. Minas 15 (3/4)*: pp. 143-155. Lisboa.

Barros, L. Aires de, 1981. Sobre as potencialidades em geocalor de alguns pólos geotérmicos do continente português. *Bol. Minas 18 (2)*: pp. 51-58. Lisboa.

Barros, L. Aires de, 1989. Geothermal resources in Portugal. In: Seminário "O uso da energia geotérmica em agricultura", Vila Real. *Anais da U.T.A.D. 2 (1)*: pp. 11-22.

Barros, L. Aires de, Graça, R.C. & Marques, J.M., 1991a. Nota preliminar sobre a geoquímica das águas termais de Chaves. Revista da Universidade de Aveiro, *Geociências 6 (1/2)*: pp. 59-69.

Barros, L. Aires de, Graça, R.C. & Marques, J.M., 1991b. Contribuição da geoquímica isotópica para a compreensão do sistema de alimentação superficial do aquífero geotérmico de Chaves. Publicações do Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Universidade de Coimbra, *Memórias e Notícias 112*: pp. 225-238.

Barros, L. Aires de & Marques, J.M., 1994. Utilização de isótopos ambientais em estudos hidrogeológicos. O caso da inter-relação entre águas meteóricas locais e os resursos geotérmicos da região de Chaves. *Estudos, Notas e Trabalhos*, do Instituto Geológico Mineiro, Lisboa, t. 36: pp. 53-66.

Barros, L. Aires de, Marques, J.M. & Graça, R.C., 1995. Elemental and isotopic geochemistry in the hydrothermal area of Chaves, Vila Pouca de Aguiar (Northern Portugal). *Environmental Geology 25 (4)*: pp. 232-238.

Beny-Bassez, C. & Rozaud, J.N., 1985. Characterization of carbonaceous materials by correlated electron and optical microscopy and Raman microspectroscopy. *Scanning Elec. Micros. 1985*: pp. 119-132.

Bodnar, R.J., 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of $H_2O$-NaCl solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta 57*: pp. 683-684.

Bodnar, R.J. & Vityk, M.O., 1994. Interpretation of microthermometric data for $H_2O$-NaCl fluid inclusions. In: Fluid Inclusions in Minerals: Methods and Applications. De Vivo & M.L. Frezzotti (eds.). Short course of the working group (IMA) "Inclusions in minerals". *Virginia Tech.*: pp. 117-130.

Bohlke, J.K. & Irwin, J.J., 1992. Laser microprobe analysis of Cl, Br, I and K in fluid inclusions: Implications for sources of salinity in some ancient hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta 56*: pp. 203-226.

Boiron, M.C, Cathelineau, M., Banks, D., Yardley, B., Noronha, F. & Miller, M.F., 1996. P-T-X Conditions of late hercynian fluid penetration of granite-hosted Au-quartz veins in NW Iberia: a multidisciplinary study of fluid inclusions and their chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta 60 (1)*: pp. 43-57.

Boiron, M.C., Cathelineau, M., Dubessy, J. & Bastoul, A., 1990. Fluids in Hercynian Au-veins from the French variscan belt. *Min. Mag. 54*: pp. 231-243.

Boiron, M.C., Cathelineau, M., Essaraj, S., Barakat, A., Castroviejo, R., Noronha, F., Nogueira, P., Yardley, B., Banks, D., Marignac, C., Pereira, E., Urbano, R., Florido, P. & Garcia-Palomero, F., 1993. Chemical evolution of C-H-O-N fluids in gold deposits: the example of the north-western Iberian Massif. In: Metamorphic fluid and Mineral Deposits. *Final Meeting of IGCP*, Praga: pp. 291.

Boiron, M.C., Essarraj, S., Sellier, E., Cathelineau, M., Lespinasse, M. & Poty, B., 1992. Identification of fluid inclusions in relation to their host microstructural domains in quartz by cathodoluminescence. *Geochim. Cosmochim. Acta 56*: pp. 175-185.

Bone, Y. & Russell, N.J., 1988. Geological note. Correlation of vitrinite reflectivity with fluid inclusion microthermometry: assessment of the technique in the Cooper/Eromanga Basins, South Australia. *Australian Journal of Earth Sciences 35 (4)*: pp. 567-570.

Boneβ, M., Heumann, K.G. & Haack, U., 1991. Cl, Br and I analyses of metamorphic and sedimentary rocks by isotope dilution mass spectrometry. *Contrib. Mineral. Petrol. 107*: pp. 94-99.

Boni, M., Iannace, A., Köppel, V., Früh-Green, G. & Hansmann, W., 1992. Late to post-hercynian hydrothermal activity and mineralization in southwest Sardinia (Italy). *Economic Geology 87*: pp. 2113-2137.

Borisenko, A.S., 1977. Study of the salt composition of solutions in gas-liquid inclusions in minerals by the cryometric method. *Soviet. Geol. & Geophys. 18*: pp. 11-19.

Bostick, N.H., Cashman, S.M., McCulloh, T.H. & Wadell, C.T., 1979. Gradients of vitrinite reflectance and present temperature on the Los Angeles and Ventura Basins, California. In: Low temperature metamorphism of kerogen and clay minerals. Ed. Oltz, D.F., Pacific Section. *Soc. Econ. Paleont. Miner.*: pp. 65-96.

Bottrell, S.H., Greenwood, P.B., Yardley, B.W.D., Shepherd, T.J. & Spiro, B., 1990. Metamorphic and post-metamorphic fluid flow in the low-grade rocks of the Harlech Dome, North Wales. *J. Metam. Geol. 8*: pp. 131-143.

Bottrell, S.H., Yardley, B.W.D. & Buckley, F., 1988. A modified crush-leach method for analysis of fluid inclusion electrolytes. *Bull. Mineral. 111*: pp. 279-290.

Bowers, T.S. & Helgeson, H.C., 1983. Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system $H_2O$-$CO_2$-NaCl on phase relations in geological systems: metamorphic equilibria at high pressures and temperatures. *Amer. Mineral. 68*: pp. 1059-1075.

Brown, P.E. & Hagemann, S.G., 1994. MacFlinCor: A computer program for fluid inclusion data reduction and manipulation. In: Fluid Inclusions in Minerals: Methods and Applications. DeVivo, B., Frezzotti, M.L. (eds.) *Virginia Polytech. Inst. Press*: pp. 231-250.

Brown, P.E. & Lamb, W.M., 1989. P-V-T properties of fluids in the system $H_2O$-$CO_2$-NaCl. New graphical presentations and implications for fluid inclusion studies. *Geochim. Cosmochim. Acta 53*: pp. 1209-1221.

Bucher, K. & Frey, M. (eds.), 1994. Petrogenesis of metamorphic rocks. 6th Edition. Complete Revision of Winkler's textbook. Springer-Verlag. 318 p.

Buntebarth, G., 1982. Geothermal history estimated from the coalification of organic matter. *Tectonophysics 83 (1/2)*: pp. 101-108.

Buntebarth, G. & Middleton, M., 1986. A comparison of two vitrinite reflectance methods for estimating paleotemperature gradients. *Lecture Notes in Earth Sciences 5*. Paleogeothermics. G. Buntebarth & L. Stegena (eds.). Springer-Verlag. Berlin Heidelberg

Busek, P.R. & Huang, B.J., 1985. Conversion of carbonaceous material to graphite during metamorphism. *Geochinica and Cosmochimica Acta 49*: pp. 2003-2016.

Bustin, R.M., Ross, J.V. & Rouzaud, J.-N., 1995. Mechanisms of graphite formation from kerogen: experimental evidence. *Coal Geology 28*: pp. 1-36.

Caballero, J.M., Casquet, C., Galindo, C., Gonzalez-Casado, J.M., Snelling, N. & Tornos, F., 1992. Dating of hydrothermal events in the Sierra de Guadarrama, Iberian Hercynian Belt, Spain. *Geogaseta 11*: pp. 18-22.

Canals, A., Cardellach, E., Rye, D.M. & Ayora, C., 1992. Origin of the Atrevida vein (Catalonian coastal ranges, Spain): mineralogic, fluid inclusion and stable isotope study. *Economic Geology 87*: pp. 142-153.

Carpenter, A.B., 1978. Origin and chemical evolution of brines in sedimentary basins. *Oklahoma Geol. Surv. Circ. 79*: pp. 60-77.

Carpenter, A.B., Trout, M.L. & Pickett, E.E., 1974. Preliminary report on the origin and chemical evolution of lead- and zinc-rich brines in Central Mississipi. *Econ. Geol. 69*: pp. 1191-1206.

Carta Geológica de Portugal. Escala de 1:50 000. Serviços Geológicos de Portugal/Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa:

Folha 6A - Montalegre, 1983;

Folha 6B – Chaves, 1974;

Folha 6C - Cabeceiras de Basto, 1992;

Folha 6D - Vila Pouca de Aguiar, 1999;

Folha 9D – Penafiel, 1981.

Carta Geológica de Portugal. Escala de 1:200 000. Folha 2. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.

Carta Militar de Portugal. Escala de 1: 25 000. Serviços Cartográficos do Exército:

Folha 47 – Chaves-Sul;

Folha 59 – Dornelas;

Folha 60 – Vidago;

Folha 61 – Loivos;

Folha 73 – Ribeira de Pena;

Folha 74 – Vila Pouca de Aguiar;

Folha 75 – Sta. Maria de Émeres;

Folha 123 – Valongo.

Cathelineau, M., 1988. Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Minerals 23*: pp. 471-485.

Cathelineau, M., Boiron, M.C., Essaraj, S., Barakat, A., Garcia Palomero, F., Urbano, R., Toyos, J.M., Florido, P., Pereira, E., Meireles, C., Ferreira, N., Castro, P., Noronha, F., Dória, A., Ribeiro, M.A., Barriga, F., Mateus, A., Yardley, B. & Banks, D., 1993a. Major structural factors of Au concentrations in the northwestern Iberian Massif (Spain-Portugal): a multidisciplinary and multiscale study. In: Current Research in Geology Applied to Ore Deposits. *Proc. 2th Biennial SGA Meet.*, Granada. Fenol-Hach-Ali, P., Torres-Ruiz, J. & Gervilla, F. (eds.): pp. 613-616. Departamento de Mineralogia y Petrologia, Universidade de Granada, Granada.

Cathelineau, M., Boiron, M.C., Essaraj, S., Dubessy, J., Lespinasse, M. & Poty, B., 1993b. Fluid pression variations in relation to multistage deformation and uplift: a fluid inclusion study of Au quartz veins. *Eur. J. Mineral. 5*: pp. 107-121.

Cathelineau, M. & Marignac, C., 1994. Use of fluid inclusions for a better understanding of intracontinental geothermal activities. In: Fluid Inclusions in Minerals: Methods and Applications. *Short course of the working group (IMA) "Inclusions in minerals"*. B. De Vivo & M.L. Frezzotti (eds.). *Virginia Tech.*: pp. 309-326.

Cathelineau, M., Marignac, C. Boiron, M.C., Gianelli, G. & Puxeddu, M., 1994. Evidence of Li-rich brines and early magmatic water-rock interaction in a geothermal field: the fluid inclusion data from the Larderello field. *Geochim. Cosmochim. Acta 58*: pp. 1083-1099.

Cathelineau, M. & Nieva, D., 1985. A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contrib. Mineral. Petrol. 91*: pp. 235-244.

Cavaretta, G., Gianelli, G & Puxeddu, M., 1980. Hydrothermal metamorphism in the Larderello geothermal field. *Geothermics 9*: pp. 297-314.

Cordas, J.J. & Kneller, W.A., 1985. Determination of paleotemperatures associated with Post-Permian thermal events in the Paraná Basin, Brazil, by reflectance studies of coals. *Neuvième Congrès International de Stratigraphie et de Géologie du Carbonifère.*

Couto, M.H.M., 1993. As mineralizações de Sb-Au da região Dúrico-Beirã. 463 pp. Tese de doutoramento. Porto.

Crawford, M.L., 1981. Fluid inclusions in metamorphic rocks-low and medium grade. In: Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook Fluid Inclusions. L.S. Hollister & M.L. Crawford (eds.). *Applications Petrol. 6*: pp. 157-181.

Crawford, M.L & Hollister, L.S., 1986. Metamorphic fluids: the evidence from fluid inclusions. In: Fluid-rock interactions during metamorphism. J.V. Walter & B.J. Wood (eds.). *Adv. Physical Geochem. 5*: pp. 1-35.

Dallmeyer, R.D., Martinez-Catalan, J.R., Arenas, R., Ibarguchi, J.I., Gutierrez Alonzo, G., Farias, P., Bastida, F. & Aller, J., 1997. Diachronous Variscan tectonothermal activity in the NW Iberian Massif: evidence from $^{40}Ar/^{39}Ar$ dating of regional fabrics. *Tectonophysics 277*: pp. 307-337.

Delhaye, M. & Dhamelincourt, P., 1975. Raman microprobe and microscope with laser excitation. *J. Raman Spectrosc. 3*: pp. 33-43.

Dhamelincourt, P., Beny, J., Dubessy, J. & Poty, B., 1979. Analyse d'inclusions fluides à la microsonde MOLE à effet Raman. *Bull. Mineral. 102*: pp. 600-610.

Dias, R. & Ribeiro, A., 1994. The Ibero-Armorican Arc: A collision effect against an irregular continent? In: R. Dias, *Regimes de deformação no autóctone da Zona Centro Ibérica: a importância para a compreensão da génese do arco Ibero Armoricano*. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Tese de doutoramento.

Diessel, C.F.K., Brothers, R.N. & Black, P.M., 1978. Coalification and graphitization in high-pressure schists in New Caledonia. *Contrib. Mineral. Petrol. 68*: pp. 63-78.

Diessel, C.F.K. & Offler, R., 1975. Change in physical properties of coalified and graphitised phytoclasts with grade of metamorphism. *N. Jb. Mineral. Mh.*: pp. 11-26.

Dória, A., 1999. Evolução dos fluidos associados a processos mineralizantes: aplicação à região aurífera de Vila Pouca de Aguiar. Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Tese de doutoramento.

Dória, A., Boiron, M.C., Ribeiro, M.A. & Noronha, F., 1999. P-T-X evolution of the fluids in a context of retrograde metamorphism: the example of VPA Au-district (Northern Portugal). In: Volkers Luders, Andreas Schmidt-Mumm & Rainer Thomas (eds.), ECROFI XV, European Current Research on Fluid Inclusions, Potsdam-Germany, 1999. Abstracts. *Terra Nostra*: pp. 86-88.

Dória, A., Noronha, F., Boiron, M.C. & Cathelineau, M., 1993. Fluid evolution in an auriferous district. The example of Vila Pouca de Aguiar (Northern Portugal). *Proc. ECROFI XII Meet.*, Varsóvia. *Archiwum Mineralogiczne, XLIX*: pp. 59-61.

Dubessy J., 1984. Simulation des équilibres chimiques dans le système C-O-H. Conséquences methodologiques pour les inclusions fluides. *Bull. Mineral. 107*: pp. 155-168.

Dubessy, J., Audeoud, D., Wilkins, R.W.T. & Kosztolanyi, C., 1989a. The use of the Raman microprobe MOLE in the determination of the electrolytes dissolved in the aqueous phase of fluid inclusions. *Chem. Geol. 37*: pp. 137-150.

Dubessy, J., Boiron, M.C., Moissette, A., Monin, C. & Sretenskaya, N., 1992. Water, hydrates and pH determinations by micro-Raman spectrometry in fluid inclusions. *Eur. J. Miner.*

Dubessy, J., Poty, B., & Ramboz, C., 1989b. Advances in the C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectroscopic analysis of fluid inclusions. *Eur. J. Mineral. 1*: pp. 517-534.

Dubessy, J., Ramboz, C., Nguyen Trung, C., Cathelineau, M., Charoy, B., Cuney, M., Leroy, J., Poty, B. & Weisbrod, A., 1987. Physical and chemical controls ($fO_2$, T, pH) of the opposite behaviour of U and Sn-W as exemplified by hydrothermal deposits in France and Great Britain, and solubility data. *Bull. Mineral. 110*: pp. 261-281.

Ferreira, N., Iglésias, M., Noronha, F., Pereira, E., Ribeiro, A. & Ribeiro, M.L., 1988. Granitóides da Zona Centro Ibérica e seu enquadramento geodinâmico. In: Geologia de los granitoides y rocas associadas do Macizo Hespérico. F., Bea et al., (eds.). Editorial Rueda, Madrid (Livro homenage a L. C. Garcia de Figuerola).

Fitzgerald, E., Feely, M., Johnston, J.D., Clayton, G., Fitzgerald, L.J. & Sevastopulo, G.D., 1994. The Variscan thermal history of West Clare, Ireland. *Geol. Mag. 131 (4)*: pp. 545-558.

Fontes, J.C. & Matray, J.M., 1993. Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France. 1. Brines associated with Triassic salts. *Chem. Geol. 109*: pp. 149-175.

Foster, M.D., 1962. Interpretation of the composition of trioctahedral micas. *Geol. Survey Profess.* Paper 354-B.

French, B.M., 1964. Graphitization of organic material in progressively metamorphosed Precambrian Iron Formation. *Science* 146.

Frey, M.K., Frank, E., & Mullis, J., 1980. Alpine metamorphism along the Geotraverse Based-Chiasso- A review. *Eclogae Geol. Helv. 73*: pp. 527-546.

Galindo, C., Tornos, F., Darbyshire, D.P.F. & Casquet, C., 1994. The age and origin of the barite-fluorite (Pb-Zn) veins of the Sierra de Guadarrama (Spanish Central System, Spain): a radiogenic (Nd, Sr) and stable isotope study. *Chemical Geology 112*: pp. 351-354.

Graham, J.T., 1998. The Evolution of Fluid Salinity During Metamorphism of the Crust. University of Leeds, School of Earth Sciences. Ph.D. Thesis.

Grew, E., 1974. Carbonaceous material in some metamorphic rocks of New England and other areas. *Journal of Geology 82*: pp. 50-73.

Guedes A., Banks D. & Noronha F., 1998. Evolução dos fluidos associados ao metamorfismo de sequências metassedimentares do Domínio Peritransmontano. Actas do V Congresso Nacional de Geologia. *Comunicações do Instituto Geológico e Mineiro 84 (1)*: pp. 95-98.

Guedes A., Banks D. & Noronha F., 1999. Post-Hercynian hydrothermal activity in North-eastern Portugal: a fluid inclusion evidence. European Current Research on Fluid Inclusions - XV ECROFI. *Terra Nostra.* Abstracts: pp. 135-136.

Guedes A., Dória A., Noronha F. & Boiron M.C., 1997a. Contribuição para o estudo do comportamento de fluidos associados ao metamorfismo de rochas carbonosas. Actas. X Semana de Geoquímica & III Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa: pp. 63-66.

Guedes A., Dória A., Noronha F. & Boiron M.C., 1997b. Fluid Inclusion studies in Paleozoic C- rich metasedimentary rocks from Northern Portugal. Abstracts. European Current Research on Fluid Inclusions - XIV ECROFI Meeting: pp.138-139.

Guedes A. & Noronha F. 2000. Evolução da composição de fluidos metamórficos Variscos do Norte de Portugal. XX$^{as}$ Jornadas S.E.M. *Cadernos Lab. Xeológico de Laxe 25*: pp. 245-248.

Guedes A., Noronha F., Boiron M.C. & Banks D. 2000. Evolution of fluids associated with metasedimentary sequences from Chaves- North Portugal. In: Geochemistry of crustal fluids- fluids in the crust and chemical fluxes at the earth's surface. S. Gislason & G. Xander (eds.) Euresco conferences, *Book of abstracts*: pp. 62.

Hall, D.L., Bodnar, R.J. & Craig, J.R., 1991. Fluid inclusions constraints on the uplift history of the metamorphosed massive sulphide deposits at Ducktown, Tenessee. *J. Metamorphic Geol. 9*: pp. 551-565.

Hall, D.L., Sterner, S.M. & Bodnar, R.J., 1988. Freezing point depression of NaCl-KCl-$H_2O$ solutions. *Econ. Geol. 83*: pp. 197-202.

Hanor, J.S., 1987. Origin and migration of subsurface sedimentary brines. Soc. Econ. Paleontolog. Mineral. Short course 21.

Hanson, R.B., 1997. Hydrodinamics of regional metamorphism due to continental collision. *Econ. Geol. 92*: pp. 880-891.

Hollister, L.H., 1990. Enrichment of $CO_2$ in fluid inclusions in quartz by removal of $H_2O$ during crystal plastic deformation. *J. Struct. Geol. 12*: pp. 895-901.

Hollister, L. S. & Crawford, M.L. (eds.) 1981. Fluid inclusions: Applications to Petrology. Mineralogical Association of Canada. *Short Course Handbook 6*: 304 pp.

Holloway, J.R., 1984. Graphite-$CH_4$-$H_2O$-$CO_2$ equilibria at low grade metamorphic conditions. *Geology 12*: pp. 455-458.

Iglésias, M. & Ribeiro, A., 1981. Zones de cisaillement ductile dans L'Arc Ibero-Armoricain. *Comun. Serv. Geol. Portg. 67 (1)*: pp. 85-87.

Itaya, T., 1981. Carbonaceous material in pelitic schists of the Sanbagawa metamorphic belt in Central Shikoku, Japan. *Lithos 14*: pp. 215-224.

Jacobs, G.K. & Kerrick, D.M., 1981. Methane: an equation of state with application to the ternary system $H_2O$-$CO_2$-$CH_4$. *Geochim. Cosmochim. Acta 45*: pp. 607-614.

Jesus, A.P., 1987. Bassin houiller du Douro (NW du Portugal). Stratigraphie et contrôle tectonique de la génese et de l'evolution. Lille. *Ann. soc. Géol. Nord. 106*: pp. 209-217.

Johnson, C.A., Cardellach, Tritlla, J. & Hanan, B.B., 1996. Cierco Pb-Zn-Ag vein deposits: Isotopic and fluid inclusion evidence for formation during the Mesozoic extension in the Pyrenees of Spain. *Economic Geology 91 (3)*: pp. 497-506.

Karweil, J., 1975. The determination of paleotemperatures from the optical reflectance of coaly particles in sediments. In: Collop. Internat. "Pétrographie de la matière organique des sédiments, relations avec la paléotempérature et le potentiel pétrolier" (Paris, 1973): pp. 195-203. Paris. CNRS.

Katagiri, G., Ishida, H., & Ishitani, A., 1988. Raman spectra of graphite edge planes. *Carbon 26 (4)*: pp. 565-571.

Kerrick, D.M. & Jacobs, G.K., 1981. A remodified Redlich-Kwong equation for $H_2O$-$CO_2$ and $H_2O$-$CO_2$ mixtures at elevated pressures and temperatures. *Amer. J. Sci. 281*: pp. 735-767.

Kesler, S.E., Appold, M.S., Martini, A.M., Walter, L.M., Huston, T.J. & Kyle, J.R., 1995. Na-Cl-Br systematics of mineralizing brines in Mississippi Valley-type deposits. *Geology 23 (7)*: pp. 641-644.

Kesler, S.E., Martini, A.M., Appold, M.S., Walter, L.M., Huston, T.J. & Furman, F.C., 1996. Na-Cl-Br systematics of fluid inclusions from Mississippi Valley-type deposits, Appalachian Basin: constraints on solute origin and migration paths. *Geochim. Cosmochim. Acta 60 (2)*: pp. 225-233.

Kisch, H.J., 1975. Coal rank and "very-low-stage" metamorphic mineral facies in associated sedimentary rocks. An introduction. In: Colloq. Internat. "Pétrographie de la matière organique des sédiments, relations avec la paléotempérature et le potenciel pétrolier" (Paris, 1973): p. 117-121. Paris. CNRS.

Kornprobst, J., 1996. Les roches métamorphiques et leur signification géodynamique. Précis de Pétrologie. Enseignement des Sciences de la Terre. Masson.

Kranz, R.L., 1983. Microcracks in Rocks: a review. In: Continental Tectonics: Structure, Kinematics and Dynamics. M. Friedman & M.N. Toksoz (eds.). *Tectonophysics 100*: pp. 449-480.

Kríbek, B., Hrabal, J., Landais, P. & Hladíková, J., 1994. The association of poorly ordered graphite, coke and bitumens in greenschist facies rocks of the Poniklá Group, Lugicum, Czech Republic: the result of graphitization of various types of carbonaceous matter. *J. Metamorphic Geol 12*: pp. 493-503.

Kwiecinska, B., 1980. Mineralogy of natural graphites. Polska Akademia Nauk – Oddzial W Krakowie, Komisja Nauk Mineralogiczne. Prace Mineralogiczne 67.

Kwiecinska, B., Murchison, D.G. & Scott, E., 1977. Optical properties of graphite. *Journ. Microscopy 109*.

Landis, C.A., 1971. Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. *Contr. Mineral. and Petrol. 30*: pp. 34-45.

Lima, A., 2000. Estrutura, mineralogia e génese dos filões aplitopegmatíticos com espodumena da região do Barroso-Alvão (Norte de Portugal). Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Tese de doutoramento.

Lima, A., Noronha, F., Charoy, B. & Farinha, J., 1999. Exploration for lithium deposits in the Barroso-Alvão area, Northern Portugal. In: Mineral Deposits: Processes to processing, Stanley et al. (eds.). 1999 Balkema, Rotterdam, ISBN 90 5809 068X, pp. 1113-1116.

Martin Crespo, T., Delgado, A., Lopez, J.A. & Vindel, E., 1999a. Caracterizacion y origen de los fluidos hidrotermales posthercinicos de la Sierra de Guadarrama (Sistema Central Español). Congresso Ibérico de Geoquímica. XI Semana de Geoquímica. *Actas do Congresso*: pp. 237-240. L. Aires de Barros, M. J. Matias e M. J. Basto (eds.).

Martin Crespo T., Guedes A., Noronha F, Lopez J. A. & Vindel E., 1999b. Contribuição para o estudo dos paleofluidos associados a sistemas hidrotermais Tardi e Pós-Hercínicos da Meseta Ibérica. Congresso Ibérico de Geoquímica. XI Semana de Geoquímica. L. Aires de Barros, M. J. Matias e M. J. Basto (eds.). *Actas do Congresso*: pp. 277-280.

Martin Crespo, T., López, J.A., Banks, D., Vindel, E. & Garcia, E., 1999c. Hydrothermal fluids in barren quartz veins (Spanish Central System). A comparison with W-(Sn) and F-(Ba) veins. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogia 22*: pp. 83-94.

Martins, H.C.B., 1998. Geoquímica e petrogénese de granitóides biotíticos da região de Vila Pouca de Aguiar. 94 p. Universidade de Tás-os-Montes e Alto Douro. Vila Real. Tese de Doutoramento.

McCaffrey, M.A., Lazar, B. & Holland, H.D., 1987. The evaporation path of seawater and coprecipitation of $Br^-$ and $K^+$ with halite. *J. Sediment. Petrol. 57*: pp. 928-937.

McCaig, A., 1988. Deep circulation in fault zones. *Geology 16*: pp. 867-870.

McCaig, A.M., Tritlla, J. & Banks, D.A., 2000. Fluid mixing and recycling during Pyrenean thrusting: evidence from fluid inclusion halogen ratios. *Geochem. Cosmochim. Acta 64 (19)*: pp. 3395-3412.

Medeiros, A., Pereira, E. & Moreira, A., 1980. Carta Geológica de Portugal na escala 1/50 000. Notícia explicativa da folha 9-D - Penafiel. *Serv Geol. de Portugal.* Lisboa.

Mullis, J., 1979. The system methane-water as a geologic thermometer and barometer from the external part of the Central Alps. *Bull. Mineral. 102*: pp. 526-536.

Murphy, P.J. & Roberts, S., 1997. Evolution of a metamorphic fluid and its role in lode gold mineralisation in the Central Iberian Zone. *Mineralium Deposita 32*: pp. 459-474.

Nakamizo & Tamai, 1984. Raman spectra of the oxidized and polished surfaces of carbon. *Carbon 22 (2)*: pp. 197-198.

Noronha, F., 1983. Estudo metalogénico da área tungstífera da Borralha. 413 pp. Universidade do Porto, Porto. Tese de doutoramento.

Noronha, F., 1992. Carta Geológica de Portugal à escala 1/50000, Folha 6-C, Cabeceiras de Basto. *Serv. Geol. Portugal.*

Noronha, F., (em publicação). Geofluidos del passado y del presente. Sus potencialidades. In: Curso de conferencias "Energia y futuro". Outubro, 1999. Santiago de Compostela.

Noronha, F., Cathelineau M., Boiron M.C., Banks, D.A., Dória A., Ribeiro M.A., Nogueira P. & Guedes A., 2000a. A three-stage fluid flow model for Variscan gold metallogenesis in northern Portugal. *J. Geochem. Expl. 71*: pp. 209-224.

Noronha, F., Dória, A., Boiron, M. C. & Cathelineau, M., 1993. Geochemical characterization of the fluids from a gold bearing metamorphic area in north Portugal. In: Metamorphic Fluid and Mineral Deposits. *Final Meeting of IGCP 291*: pp. 39-40. Praga.

Noronha, F., Dória, A., Guedes, A. & Lourenço, A., 2000b. Cem milhões de anos de actividade hidrotermal. O exemplo do paleosistema Varisco. Coruña, *Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe 25*: pp. 19-21.

Noronha, F., Dória, A., Nogueira, P., Boiron, M.C. & Cathelineau, M., 1995a. A comparative study of the fluid evolution in late-hercynian W(Sn-Cu) and Au(As) quartz veins in Northern Portugal. Metallogenic Implications. In: F. Sodré Borges & M.M. Marques (Coords.) - IV Congresso Nacional de Geologia. Resumos alargados. *Mem. Mus. Labor. Miner. Geol. Fac. Ciênc. Univ. Porto 4*: pp. 587-592.

Noronha, F., Ramos, J.M.F., Rebelo, J.A., Ribeiro, A. & Ribeiro, M.L., 1979. Essai de correlation des phases de deformation hercynienne dans le Nord-Ouest Péninsulaire. *Bol. Soc. geol. Portug. 21 (2/3)*: pp. 227-237.

Noronha, F. & Ribeiro, M.L., 1983. Notícia explicativa da folha 6-A, Montalegre. Carta Geológica de Portugal, à escala de 1:50 000. *Serv. Geol. Portugal.*

Noronha, F., Vindel, E., Lopez, J.A., Dória, A., Boiron, M.C. & Cathelineau, M., 1995b. Fluid evolution associated with W (Sn) -sulphide-quartz-veins in the Iberia Peninsula. In: Abstracts of the XIII ECROFI Conference. *Bol. Soc. Española de Mineralogia 18 (1)*: pp. 164-165.

Oakes, C.S., Bodnar, R.J. & Simonson, R.J., 1990. The system NaCl-$CaCl_2$-$H_2O$: I. The ice liquidus at 1 atm total pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta 54*: pp. 603-610.

Pasteris, J.D., 1989. *In situ* analysis in geological thin-sections by laser Raman microprobe spectroscopy: a cautionary note. *Appl. Spectros. 43*: pp. 576-570.

Pasteris, J. & Wopenka, B., 1991. Raman spectra of graphite as indicators of degree of metamorphism. *Can. Mineral. 29*: pp. 1-9.

Peat, C.J., Muir, M.D., Plumb, K.A., McKirdy, D.M. & Norvick, M.S., 1978. Proterozoic microfossils from the Roper Group, Northern Territory, Australia. *J. Austral. Geol. Geophys. 3*: pp. 1-17.

Pereira, E. & Ribeiro, A., 1992. Paleozóico. In: Notícia Explicativa da Folha 1. E. Pereira (Coord.) Carta Geológica de Portugal. Escala 1/200000, pp. 51-57. *Serviços Geológicos de Portugal*. Lisboa.

Pichavant, M., Ramboz, C., & Weisbrod, A., 1982. Fluid immiscibility in natural systems: use and misuse. I Phase equilibria analysis. A theoretical and geometrical approach. *Chem. Geol. 37*: pp. 1-27.

Potter, R.W., 1977. Pressure corrections for fluid inclusion homogenization temperatures based on the volumetric properties of the system NaCl-$H_2O$. *J. Res. U.S. Geol. Surv. 6*: pp. 245-257.

Potter, R.W. & Brown, D.L., 1977. The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0° to 500°C at pressures up to 2000 bars based on a regression of available data in the literature. U.S. Department of Interior, *Geological Survey Bulletin 1421-C*: pp. 1-5.

Potter, R.W., Clynne, M.A. & Brown, D.L., 1978. Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions. *Econom. Geol. 73*: pp. 284-285.

Poty, B., Leroy, J. & Jachimowicz, L., 1976. Un nouvel appareil pour la mesure des temperatures sous le microscope, l'installation de microthermométrie Chaixmeca. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 99*: pp. 182-186.

Ramboz, C., Pichavant, M. & Weisbrod, A., 1982. Fluid immiscibility in natural processes: Use and misuse of fluid inclusion data. *Chem. Geol. 37*: pp. 19-48.

Ribeiro, A., 1974. Conttribution a l'étude tectonique de Trás-os-Montes oriental. *Serv. Geol. Portugal. 24*: 168 pp.

Ribeiro, A., Antunes, M., Ferreira, M., Rocha, R., Soares, A., Zbyszewwski, G., Almeida, F., Carvalho, D. & Monteiro, J., 1979. Introduction à la géologie génerale du Portugal, 114 pp. *Serv. Geol. Portugal*. Lisboa. (Congr. Internat. Géol., 26, Paris, 1980).

Ribeiro, A. & Pereira, E., 1992. Tectónica. In: E. Pereira (Coord.), Carta Geológica de Portugal na escala 1/200 000. *Serv. Geol. de Portugal*. Notícia explicativa da Folha 1: pp. 51-57.

Ribeiro, M.A., 1998. Estudo litogeoquímico das formações metassedimentares encaixantes de mineralizações em Trás-os-Montes Ocidental: implicações metalogénicas. 231 pp. Universidade do Porto. Porto. Tese de doutoramento.

Ribeiro, M.A., Guedes, A. & Noronha, F., 1996. Relações deformação - metamorfismo em diferentes unidades estruturais da região de Vila Pouca de Aguiar. In: *Resumos da 2ª Conferência Anual do Grupo de Geologia Estrutural e Tectónica da Faculdade de Ciências de Lisboa*: pp. 50-53.

Ribeiro, M.A., Noronha, F. & Cuney, M., 1995. Unidades litoestratigráficas e estruturais na região de Vila Pouca de Aguiar - Sua validação como unidades litogeoquímicas. In: Resumos Alargados do IV Congresso Nacional de Geologia. F. Sodré Borges & M.M. Marques (Coords.). *Mem. Mus. Lab. Miner. Geol. Fac. Ciênc. Porto, Porto 4*: pp. 361-366.

Ribeiro, M.A., Noronha, F. & Cuney, M., 1997. Estudo litogeoquímico comparativo das unidades litoestratigráficas localizadas a este e a oeste da falha Régua-Verin, na região de Vila Pouca de Aguiar (Trás-os-Montes Ocidental). In: *Actas. X Semana de Geoquímica & III Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa*: pp. 131-134. Braga.

Ribeiro, M.L., 1992. Metamorfismo. In: Notícia Explicativa da Folha 1. E. Pereira (Coord). Carta Geológica de Portugal na escala 1/200000: pp. 22-27. *Serviços Geológicos de Portugal*. Lisboa.

Rittenhouse, G., 1967. Bromide in oil-field waters and its use in determining possibilities of origin of these waters. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull. 51*: pp. 2430-2440.

Roedder, E., 1972. Composition of fluid inclusions. *U.S. Geol. Surv.*, Prof. Paper, 440JJ. 164 p.

Roedder, E., 1984. Fluid inclusions. Mineralogical Society of America, *Rev. Mineralogy 12*: 646 p.

Roedder, E. & Bodnar, R.J., 1980. Geologic pressure determination from fluid inclusion studies. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 8*: pp. 263-301.

Rouzaud, J.N. & Oberlin, A., 1989. Structure, microtexture, and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons. *Carbon 27*: pp. 517-529.

Rouzaud, J.N., Vogt, D. & Oberlin, A., 1988. Coke properties and microtexture. Part I: Microtextural analysis: a guide for cokemaking. *Fuel Process. Technol. 20*: pp. 143-154.

Ruggieri, G., Cathelineau, M., Boiron, M.C. & Marignac, C., 1999. Boiling and fluid mixing in the chlorite zone of the Lardello geothermal system. *Chemical Geology 154*: pp. 237-256.

Sant'Ovaia, H.M., 2000. O maciço granítico pós-tectónico de Vila Pouca de Aguiar. Estudo petro-estrutural e mecanismo de instalação. Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Tese de doutoramento.

Sant'Ovaia, H.M. & Noronha, F., 1998. Análise microestrutural dos granitos do maciço pós-tectónico de Vila Pouca de Aguiar. In: H.I. Chaminé et al., Coords., 4ª Conferência Annual, GGET'98, Universidade do Porto, *GEOlogos 2*: pp. 33-36.

Shelton, K.L. & Orville, P., 1980. Formation of synthetic fluid inclusions in natural quartz. *Am. Min. 65*: pp. 1233-1236.

Shepherd, T. J., Bottrell, S.H. & Miller, M.F., 1991. Fluid inclusion volatiles as an exploration guide to black shale-hosted gold deposits, Dolgellau gold belt, North Wales, UK. *J. Geochem. Explor. 42*: pp. 5-24.

Shepherd, T.J., Rankin, A.H. & Alderton, D.H., 1985. A Practical guide to fluid inclusion studies. Glasgow. Blackie and Son (eds.). 239 p.

Shmonov, V.M., Vitovtova, V.M. & Zarubina, I.V., 1994. Permeability of rocks at elevated temperatures and pressures. In: *Fuids in the crust: equilibrium and transport properties*. Shmulovitch et al. (eds.). Chapman & Hall, London. Chapter 5:pp. 285-314.

Simmons, G. & Richter, D., 1976. Microcracks in rock. In: The physics and chemistry of rocks and minerals. R.G.J. Strens (Ed.). Wiley, New York: pp. 105-137.

Smith, D.L. & Evans, E., 1984. Diffusional crack healing in quartz. *Journal of Geophysical Research 89 (136)*: pp. 4125-4135.

Stefansson, A. & Seward, T., 2000. Gold (I) sulphide complexing in hydrothermal solutions. In: Geochemistry of crustal fluids- fluids in the crust and chemical fluxes at the earth's surface. S. Gislason & G. Xander (eds.) Euresco conferences, *Book of abstracts*: pp. 95.

Sterner, S.M., Hall, D.L. & Bodnar, R.J., 1988. Synthetic fluid inclusions. V. Solubility relations in the system NaCl-KCl-$H_2O$ under vapor-saturated conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta 52*: pp. 989-1006.

Sterner, S., Hall, M., Donald, L. & Bodnar, R.J., 1989. Post-entrapment volumetric and compositional changes in fluid inclusions: evidence from synthetic fluid inclusions in quartz. *PACROFI II, Vol. 2, Virginia Tech.*: pp. 61-62.

Taylor, G.H., 1971. Carbonaceous matter: a guide to the genesis and history of ores. *Soc. Min. Geol. Japan, Spec. Issue 3*: pp. 283-288.

Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R. & Robert, P., 1998. Organic petrology. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart. 704 p.

Teichmüller, M., 1987. Organic material and very low grade metamorphism. In: Low temperature metamorphism. M. Frey (eds.), Blackie, Glasgow: pp. 114-161.

Teixeira, C., 1947/1948. A depressão de Chaves (génese e tectónica). *Bol. Mus. Min. Geol. Univ. Lisb.*: pp. 15-16.

Teixeira, C., Assunção, C.T. & Coelho, A.V.P., 1974. Carta Geológica de Portugal na escala 1/50 000. Notícia explicativa da folha 6 -B - Chaves. *Serv. Geol. Portugal.* Lisboa.

Thiery, R., Van den Kerkhof, A.M. & Dubessy, J., 1994a. V-X properties of $CO_2$-$CH_4$ and $CO_2$ -$N_2$ fluid inclusions: modelling for T<31°C and P<400 bars. *Eur. J. Mineral. 6*: pp. 753-771.

Thiery, R., Vidal, J. & Dubessy, J., 1994b. Phase equilibria modelling applied to fluid inclusions: liquid- vapour equilibria and calculation of the molar volume in the $CO_2$-$CH_4$-$N_2$ system. *Geochim. Cosmochim. Acta 58*: pp. 1073-1082.

Tornos, F., Casquet, C., Locutura, J. & Collado, R., 1991. Fluid inclusion and geochemical evidence for fluid mixing in the genesis of Ba-F (Pb-Zn) lodes of the spanish Central System. *Mineralogical Magazine 55 (June)*: pp. 225-234.

Touret, J.L.R., 1981. Fluid inclusions in high grade metamorphic rocks. In: Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook Fluid Inclusions. L.S. Hollister & M.L. Crawford (eds.). *Applications Petrol. 6*: pp. 182-208.

Tuinstra, F. & Koenig, J.L., 1970. Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phis. 53 (3)*: pp. 1126-1130.

Valakovitch, M.P. & Altunin, U.V., 1968. Thermophysical properties of carbon dioxide. *Collets*. London.

Veto, I. & Dovényi, P., 1986. Methods for paleotemperature estimation using vitrinite reflectance data: a critical evaluation. In: Paleogeothermics. G. Buntebarth & L. Stegena (eds.). Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. *Lecture Notes in Earth Sciences 5*: p. 105-118.

Wang, A., Dhamelincourt, P., Dubessy, J., Guerard, D., Landais, P. & Lelaurian, M., 1989. Characterization of graphite alteration in an uraniun deposit by micro-raman spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy. *Carbon 27 (2)*: pp. 209-218.

Wedeking, K.W. & Haynes, J.M., 1983. Carbonization of precambrian kerogens. In: *Advances in Geochemistry 1981*: pp. 546-553. Bjoroy (ed.), Wiley, Chichester, U.K.

Weisbrod, A., Potty, B. & Touret, J., 1976. Les inclusions en géochimie-petrologie: tendances actuelles. *Bull. Soc. Franç. Minér. Cristallogr. 99*: pp. 140-152.

Winkler, H.G.F., 1979. Petrogenesis of metamorphic rocks. 5$^{th}$ edition. Springer, New York. 348 pp.

Wopenka, B. & Pasteris, J., 1993. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy. *Amer. Mineral. 78*: pp. 533-577.

Yardley, B.W.D., 1986. Fluid migration and veining in the Connemara Schists, Ireland. In: *Fluid-rock interactions during metamorphism*. J.V. Walter & B.J. Wood (eds.). *Adv. Physical Geochem. 5*: pp. 109-131.

Yardley, B.W.D., 1994. The solution chemistry of metamorphic fluids. In: *Earth Sciences Frontiers 1 (1-2)*: pp. 27-39. China University of Geosciences, Beijing.

Yardley, B.W., 1998. The evolution of fluids through the metamorphic cycle. In: *Fluid Flow and Transport in Rocks*. Bjorn Jamtveit and Bruce Yardley (eds.). Chapman & Hall.

Yardley, B.W.D., Banks, D.A., Bottrell, S.H. & Diamond, L.W., 1993. Post-metamorphic gold-quartz veins from NW. Italy: The composition and origin of the ore fluid. *Mineral. Mag. 57*: pp. 407-422.

Zhang, Y.G. & Frantz, J.D., 1987, Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-$CaCl_2$-H2O using synthetic fluid inclusions: *Chem. Geol. 64*: pp. 335-350.

Zotov, A.V., Kudrin, A.V., Levin, K.A., Shikina, D. & Var'yash, L.N., 1994. Experimental studies of solubility and complexing of selected ore elements (Au, Ag, Cu, Mo, As, Sb, Hg) in aqueous solutions. In: *Fuids in the crust: equilibrium and transport properties*. Shmulovitch et al. (eds.), Chapman & Hall, London, Chapter 5: pp. 95-137.

# Anexo

Tabela I: Lista de amostras estudadas, sua localização e tipo de análises efectuadas

| Amostra | Localização | Coordenadas | Litologia | Análises efectuadas | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Petrolografia Orgânica | | | | Estudo de Inclusões Fluidas | | | | Microssonda electrónica |
| | | | | Medidas poder reflector | Morfologia | Espectroscopia Raman | Raios-X | Petrografia | Micro-termometria | Espectroscopia Raman | Análise lixiviados | |
| X1 | VPAE | 248,100*504,800 | Lidito | X | X | X | X | X | X | | X | |
| X2 | VPAE | 252,900*502,700 | Xisto negro | X | X | X | X | X | X | X | X | |
| X3 | VPAO | 228,650*508,100 | Lidito | X | X | X | X | X | X | X | X | |
| X4 | VPAO | 229,200*510,950 | Lidito | X | X | X | | X | | | | |
| X5 | Chaves | 254,400*228,850 | Xisto negro | X | X | X | X | | | | | |
| X5a | Chaves | 254,400*228,850 | Xisto negro | | | | | X | | | | |
| X6 | Chaves | 254,400*228,700 | Xisto negro | X | X | X | X | X | X | X | X | |
| X7 | VPAO | 230,400*508,700 | Lidito | X | X | X | X | X | X | | X | |
| X8a | Valongo | 50,250*56,150 | Xisto negro | X | X | X | | X | | | X | |
| X8b | Valongo | 50,250*56,150 | Xisto negro | X | X | X | | X | | | X | |
| X9 | Valongo | 50,250*56,150 | Xisto negro | X | X | X | X | X | | | | |
| X10 | Valongo | 48,750*59,300 | Xisto negro | X | X | X | | X | | | | |
| X11 | Valongo | 48,750*59,300 | Xisto negro | X | X | X | | X | X | X | X | |
| X12 | VPAO | 235,675*513,875 | Lidito | X | X | X | | X | | | | |
| X13 | Valongo | 52,500*56,100 | Xisto negro | | | | | X | X | X | | |
| X15 | Valongo | 52*100*55,750 | Xisto negro | | | | | X | | | X | |
| X17 | VPAO | 229,250*511,500 | Lidito | | | | | X | X | X | X | |
| X18 | VPAO | 227,500*512,300 | Lidito | | | | | X | X | X | X | |

Tabela I: (continuação)

| Amostra | Localização | Coordenadas | Litologia | Análises efectuadas | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Petrolografia Orgânica | | | | Estudo de Inclusões Fluidas | | | | Microssonda electrónica |
| | | | | Medidas poder reflector | Morfologia | Espectroscopia Raman | Raios-X | Petrografia | Micro-termometria | Espectroscopia Raman | Análise lixiviados | |
| X18b | VPAO | 227,500*512,300 | Filito | | | | | X | X | X | | |
| X18c | VPAO | 227,500*512,300 | Filito | | | | | X | | | | |
| X19 | VPAO | 228,000*513,300 | Lidito | | | | | X | | | X | |
| X19b | VPAO | 228,000*513,300 | Filito | | | | | X | X | | | |
| X19c | VPAO | 228,000*513,300 | Filito | | | | | X | X | X | X | |
| X20 | VPAO | 234,250*513,250 | Xisto negro | | | | | X | X | | X | |
| X21 | VPAO | 235,000*514,600 | Xisto negro | | | | | X | | | X | |
| X22 | VPAO | 240,000*514,000 | Xisto negro | | | | | X | X | X | X | |
| X23 | VPAO | 240,000*514,000 | Xisto negro | | | | | X | | | | |
| X24 | VPAO | 236,600*513,600 | Xisto negro | | | | | X | | | | |
| X95/1-1 | Valongo | 52*100*55,750 | Filão de quartzo | | | | | X | | | | X |
| X95/1-2 | Valongo | 52*100*55,750 | Filão de quartzo | | | | | X | | | | |
| X95/1-3 | Valongo | 52*100*55,750 | Xisto negro | | | | | X | | | X | |
| X95/1-4 | Valongo | 52*100*55,750 | Xisto negro | | | | | X | | | | |
| X95/2-1 | Valongo | 52*100*55,750 | Micaxisto | | | | | X | | | | |
| X95/2-2 | Valongo | 52*100*55,750 | Quatzo mineralizado | | | | | X | | | | |
| X95/2-3 | Valongo | 52*100*55,750 | Xisto negro | | | | | X | | | | |
| X95/3-1 | Valongo | 52*100*55,750 | Xisto negro | | | | | X | | | | |

Tabela I: (continuação)

| Amostra | Localização | Coordenadas | Litologia | Análises efectuadas | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Petrolografia Orgânica | | | | Estudo de Inclusões Fluidas | | | | Microssonda electrónica |
| | | | | Medidas poder reflector | Morfologia | Espectroscopia Raman | Raios-X | Petrografia | Micro-termometria | Espectroscopia Raman | Análise lixiviados | |
| AD64K | VPAE | 257,250*505,775 | Lidito | X | X | X | X | | | | | |
| SME1A | VPAE | 261,650*507,250 | Filão de quartzo | | | | | | | | | |
| SME1B | VPAE | 261,650*507,250 | Filão de quartzo | | | | | X | X | | X | |
| SME2A | VPAE | 262,350*508,125 | Filão de quartzo | | | | | X | X | | X | |
| SME2B | VPAE | 262,350*508,125 | Filão de quartzo | | | | | X | X | | X | |
| SME2C | VPAE | 262,350*508,125 | Filão de quartzo | | | | | X | | | | |
| SME2D | VPAE | 262,350*508,125 | Filão de quartzo | | | | | X | | | | |
| SME2E | VPAE | 262,350*508,125 | Filão de quartzo | | | | | X | | | X | |
| SME3A | VPAE | 263,150*509,250 | Filão de quartzo | | | | | X | X | | X | |
| SME4A | VPAE | 260,700*504,700 | Filão de quartzo | | | | | X | X | | X | |
| SME4B | VPAE | 260,700*504,700 | Filão de quartzo | | | | | X | X | X | X | |
| SME4C | VPAE | 260,700*504,700 | Filão de quartzo | | | | | X | | | | |
| SME5 | VPAE | 249,800*504,400 | Filão de quartzo | | | | | X | X | | X | |
| SME7 | VPAE | 249,650*504,300 | Filão de quartzo | | | | | X | X | | X | |
| SME8A | VPAE | 258,350*500,350 | Filão de quartzo | | | | | X | X | X | X | |
| SME8B | VPAE | 258,350*500,350 | Filão de quartzo | | | | | X | X | | X | |
| SME8C | VPAE | 258,350*500,350 | Filão de quartzo | | | | | X | | | | |

Tabela I: (continuação)

| Amostra | Localização | Coordenadas | Litologia | Análises efectuadas | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Petrolografia Orgânica | | | | Estudo de Inclusões Fluidas | | | | Microssonda electrónica |
| | | | | Medidas poder reflector | Morfologia | Espectroscopia Raman | Raios-X | Petrografia | Micro-termometria | Espectroscopia Raman | Análise lixiviados | |
| X95/3-2 | Valongo | 52*100*55,750 | Xisto negro | | | | | X | | | | |
| MA102K | VPAE | 262,250*509,250 | Filito | | | | | X | | | X | |
| MA121K | VPAE | 257,850*507,650 | Filito com biotite | | | | | X | | | | |
| MA122K | VPAE | 258,700*501,300 | Filito | | | | | X | X | X | X | |
| MA125K | VPAE | 255,850*509,400 | Xisto andaluzítico | | | | | X | X | X | X | |
| MA136K | VPAE | 255,575*509,500 | Quartzofilito | | | | | X | X | X | X | |
| MA195K | VPAE | 248,400*500,100 | Gresofilito | | | | | X | X | X | | |
| MA196AK | VPAO | 239,250*515,100 | Micaxisto biotítico | | | | | X | X | X | | |
| AD7K | VPAE | 260,250*505,300 | Lidito | X | X | X | X | | | | | |
| AD8K | VPAE | 260,500*505,100 | Lidito | X | X | | | | | | | |
| AD9K | VPAE | 261,600*511,250 | Lidito | X | X | X | | | | | | |
| AD11K | VPAE | 248,200*505,300 | Lidito | X | X | X | | | | | | |
| AD18K | VPAE | 258,000*501,625 | Lidito | X | X | X | X | | | | | |
| AD20K | VPAE | 257,625*501,650 | Lidito | X | X | | | | | | | |
| AD22K | VPAO | 225,000*513,600 | Xisto negro | X | X | | | | | | | |
| AD59K | VPAE | 251,625*502,875 | Xisto negro | X | X | X | X | | | | | |
| AD62K | VPAE | 259,250*504,250 | Lidito | X | X | X | X | | | | | |
| AD63K | VPAE | 256,200*501,850 | Xisto negro | X | X | X | X | | | | | |

Tabela II: Resultados de pormenor das análises microtermométricas e de espectroscopia Raman obtidos nas IF estudadas dos quartzos dos veios metamórficos (temperaturas em °C, composições expressas em moles % e densidade em $gcm^{-1}$)

| Petrografia | | | | | | Microtermometria | | | | | | | | Composição da fase volátil | | | | Composição global | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Amostra | Localização | Tipo de Qtz | Flw | Incl.nº | Ocurrência | ThCH4 | TmCO2 | Tml | TmCl | ThCO2 | Modo | TH | Modo | Tipo de IF | CO2 | CH4 | N2 | Dv | H2O | CO2 | CH4 | N2 | NaCl | d |
| X3 | VPAO | Q1B | 0.9 | 1 | grupo | | | -3.3 | | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | LG | Q1B | 0.9 | 2 | grupo | | | -3.1 | | | | 263 | L | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.9 | 3 | isolada | | | -3.0 | | | | 266 | L | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.8 | 4 | grupo | | | -38.4 | | | | | | Lw2 | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.8 | 5 | grupo | | | n.o. | 12.0 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.4 | 6 | grupo | | | n.o. | 12.5 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.9 | 7 | pif | | | -47.1 | | | | 148 | L | Lw2 | | | | | 93.8 | | | | **6.2** | 1.1 |
| | | Q1B | 0.9 | 8 | grupo | | | -1.7 | 15.5 | | | 270 | L | Lw-m | 0.0 | 95.2 | 4.8 | 0.1 | 97.6 | 0.0 | 1.6 | 0.1 | 0.7 | 0.9 |
| | | Q1B | 0.9 | 9 | grupo | | | -4.3 | n.d. | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.6 | 10 | grupo | | | -3.4 | 15.0 | | | 276 | L | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.9 | 11 | grupo | | | -4.5 | n.d. | | | 280 | L | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.9 | 12 | grupo | | | -4.3 | n.d. | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 1.0 | 13 | grupo | | | -4.7 | n.d. | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.9 | 14 | pif | | | -41.5 | | | | 160 | L | Lw2 | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 1.0 | 15 | pif | | | -32.2 | | | | 155 | L | Lw2 | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.9 | 16 | pif | | | -34.0 | | | | 180 | L | Lw2 | | | | | 94.5 | | | | **5.5** | 1.1 |
| | | Q1B | 0.6 | 17 | isolada | | | -4.8 | n.d. | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.6 | 18 | isolada | | | -42.8 | | | | 150 | L | Lw2 | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.8 | 19 | grupo | | | -37.0 | | | | 158 | L | Lw2 | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.6 | 20 | grupo | | | -39.7 | | | | | | Lw2 | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 21 | isolada | | | -2.0 | 14.7 | | | 260 | L | Lw-m | 0.0 | 75.9 | 24.1 | 0.1 | 93.7 | 0.0 | 4.3 | 1.4 | 0.6 | 0.7 |
| X7 | VPAO | Q1A | 0.8 | 1 | pif | | | -1.6 | | | | 169 | L | Lw1 | | | | | 99.2 | | | | 0.8 | 0.9 |
| | LG | Q1A | 0.8 | 2 | pif | | | -1.5 | | | | 173 | L | Lw1 | | | | | 99.2 | | | | 0.8 | 0.9 |
| | | Q1A | 0.8 | 3 | pif | | | -0.4 | | | | 160 | L | Lw1 | | | | | 99.8 | | | | 0.2 | 0.9 |
| | | Q1A | 0.9 | 4 | pif | | | -1.0 | | | | 165 | L | Lw1 | | | | | 99.5 | | | | 0.5 | 0.9 |
| | | Q1A | 0.9 | 5 | pif | | | -1.4 | | | | 190 | L | Lw1 | | | | | 99.3 | | | | 0.7 | 0.9 |
| | | Q1A | 0.8 | 6 | pif | | | -1.6 | | | | 187 | L | Lw1 | | | | | 99.2 | | | | 0.8 | 0.9 |
| | | Q1A | 0.8 | 7 | pif | | | -1.5 | | | | 203 | L | Lw1 | | | | | 99.2 | | | | 0.8 | 0.9 |
| | | Q1A | 0.8 | 8 | pif | | | -1.5 | | | | 202 | L | Lw1 | | | | | 99.2 | | | | 0.8 | 0.9 |
| X17 | VPAO | Q1A | 0.5 | 1 | isolada | | -60.1 | | | 16.6 | V | | | Lc-w | | | | | | | | | | |
| | LG | Q1A | 0.0 | 2 | grupo | | -58.8 | | | 18 | L | | | Lc | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.5 | 3 | grupo | | -59.5 | | | 21.2 | L | | | Lc-w | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.5 | 4 | grupo | | -59.4 | | | 19.7 | L | | | Lc-w | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.5 | 5 | grupo | | -59.7 | | | 17.5 | L | | | Lc-w | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.4 | 6 | pif | | -59.3 | | | | | 345 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.5 | 7 | pif | | -58.8 | | | 21.6 | L | 342 | L | Lc-w | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 8 | pif | | -58.7 | | | | | 343 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.1 | 9 | pif | | -58.3 | -4.5 | 10.0 | 22.6 | L | 280 | L | Lc-w | 91.6 | 3.0 | 5.4 | 0.5 | 31.7 | 61.5 | 2.0 | 3.6 | 1.2 | 0.5 |
| | | Q2 | 0.5 | 10 | pif | | -61.2 | -5.0 | 11.5 | | | 326 | V | Vw-c | 79.7 | 18.8 | 1.5 | 0.3 | 86.9 | 10.8 | 2.0 | 0.2 | 0.1 | 0.6 |
| | | Q2 | 0.4 | 11 | pif | | | | 12.0 | | | 324 | V | Vw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.5 | 12 | isolada | | -62.1 | | 12.0 | | | 336 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 13 | pif | | -60.1 | | | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 14 | pif | | -60.8 | | | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 15 | pif | | -60.4 | | | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.8 | 16 | pif | | | | 11.0 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.7 | 17 | pif | | -60.6 | | 10.5 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.7 | 18 | pif | | -61.8 | | 10.2 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.7 | 19 | grupo | | -59.4 | -4.5 | 10.0 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.7 | 20 | grupo | | -60.4 | -4.9 | 11.0 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 21 | isolada | | -58.4 | | | 23 | L | | | Lc-w | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 22 | isolada | | -58.4 | | | 22.9 | L | | | Lc-w | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.4 | 23 | isolada | | 58.2 | | | 25.1 | L | | | Lc-w | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 24 | isolada | | -58.5 | | | 23.6 | L | | | Lc-w | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.4 | 25 | isolada | | -59.3 | | | 24.5 | L | | | Lc-w | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 26 | grupo | | -58.8 | -4.7 | | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |

Tabela II (continuação)

| Petrografia | | | | | | Microtermometria | | | | | | | | | Composição da fase volátil | | | | Composição global | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Amostra | Localização | Tipo de Qtz | Flw | Incl.nº | Ocurrência | ThCH4 | TmCO2 | Tml | TmCl | ThCO2 | Modo | TH | Modo | Tipo de IF | CO2 | CH4 | N2 | Dv | H2O | CO2 | CH4 | N2 | NaCl | d |
| X18 | VPAO | Q1B | 0.6 | 1 | pif | | | | 9.5 | | | 310 | L | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | LG | Q1B | 0.6 | 2 | grupo | | | -2.0 | | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 3 | grupo | | | | 10.0 | | | 390 | L | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.0 | 4 | grupo | -91.4 | | | | | | | | Vm | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.1 | 5 | grupo | -91.5 | | | | | | | | Lm | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 6 | grupo | | | | 10.0 | | | 354 | L | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 8 | pif | | | | 10.0 | | | 360 | L | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.4 | 9 | pif | | | | 9.5 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 10 | pif | | | -3.5 | 9.5 | | | | | Lw-m | 0.0 | 75.6 | 24.4 | 0.1 | 95.0 | 0.0 | 2.8 | 0.9 | 1.3 | 0.7 |
| | | Q1B | 0.0 | 11 | pif | -94.6 | | | | | | | | Vm | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.0 | 12 | pif | -95.2 | | | | | | | | Vm | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.0 | 13 | pif | -95.8 | | | | | | | | Vm | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.1 | 14 | pif | -94.3 | | | | | | 400 | L | Vm-w | 1.2 | 89.4 | 9.4 | 0.1 | 44.8 | 0.7 | 49.3 | 5.2 | 0.0 | 0.1 |
| | | Q1B | 0.1 | 14a | pif | -95.3 | | -3.5 | | | | | | Vm-w | 0.0 | 93.3 | 6.7 | 0.1 | 63.8 | 0.0 | 33.7 | 2.5 | 0.0 | 0.2 |
| | | Q1B | 0.6 | 15 | grupo | | | | 9.5 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.4 | 16 | grupo | | | | 10.0 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.6 | 17 | grupo | | | | 9.5 | | | 270 | L | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.0 | 18 | grupo | -92.7 | | | | | | | | Lm | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.5 | 19 | grupo | | | -1.5 | 10.0 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.5 | 20 | grupo | | | | 9.0 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.0 | 21 | grupo | -104.0 | | | | | | | | Vm | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.2 | 22 | grupo | | | | 11.5 | | | | | Vw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.8 | 23 | grupo | | | | 11.0 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.0 | 24 | grupo | -94.7 | | | | | | | | Lm | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.0 | 25 | grupo | -93.9 | | | | | | | | Lm | | | | | | | | | | |
| X20 | VPAO | Q1B | 0.7 | 1 | pif | | | -1.1 | | | | 237 | L | Lw1 | | | | | 99.4 | | | | 0.6 | 0.8 |
| | LG | Q1B | 0.7 | 2 | pif | | | -1.0 | | | | 246 | L | Lw1 | | | | | 99.5 | | | | 0.5 | 0.8 |
| | | Q1B | 0.7 | 3 | pif | | | -1.2 | | | | 238 | L | Lw1 | | | | | 99.4 | | | | 0.6 | 0.8 |
| | | Q1B | 0.7 | 4 | pif | | | -1.3 | | | | 237 | L | Lw1 | | | | | 99.3 | | | | 0.7 | 0.8 |
| | | Q1B | 0.7 | 5 | pif | | | -1.2 | | | | 239 | L | Lw1 | | | | | 99.4 | | | | 0.6 | 0.8 |
| | | Q1B | 0.7 | 6 | pif | | | -1.1 | | | | 240 | L | Lw1 | | | | | 99.4 | | | | 0.6 | 0.8 |
| | | Q1B | 0.7 | 7 | pif | | | -1.8 | | | | 242 | L | Lw1 | | | | | 99.1 | | | | 0.9 | 0.8 |
| | | Q1B | 0.7 | 8 | pif | | | -1.5 | | | | 245 | L | Lw1 | | | | | 99.2 | | | | 0.8 | 0.8 |
| | | Q1B | 0.7 | 9 | pif | | | -1.9 | | | | 243 | L | Lw1 | | | | | 99.0 | | | | 1.0 | 0.8 |
| | | Q1B | 0.7 | 10 | pif | | | -1.6 | | | | 242 | L | Lw1 | | | | | 99.2 | | | | 0.8 | 0.8 |
| | | Q1B | 0.7 | 11 | pif | | | -1.5 | | | | 239 | L | Lw1 | | | | | 99.2 | | | | 0.8 | 0.8 |
| | | Q1B | 0.7 | 12 | pif | | | -1.0 | | | | | | Lw1 | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 13 | pif | | | -0.7 | | | | | | Lw1 | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 14 | pif | | | -0.9 | | | | | | Lw1 | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 15 | pif | | | -0.8 | | | | | | Lw1 | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 16 | pif | | | -0.8 | | | | | | Lw1 | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 17 | pif | | | -1.0 | | | | | | Lw1 | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 18 | pif | | | -1.0 | | | | | | Lw1 | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 19 | pif | | | -0.9 | | | | | | Lw1 | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 20 | pif | | | -1.0 | | | | | | Lw1 | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 21 | pif | | | -1.0 | | | | | | Lw1 | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 22 | pif | | | -0.9 | | | | | | Lw1 | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 23 | pif | | | -0.8 | | | | | | Lw1 | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 24 | pif | | | -0.7 | | | | | | Lw1 | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 25 | pif | | | -0.6 | | | | | | Lw1 | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 26 | pif | | | -0.7 | | | | | | Lw1 | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 27 | pif | | | -0.6 | | | | | | Lw1 | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 28 | pif | | | -0.5 | | | | | | Lw1 | | | | | | | | | | |

Tabela II (continuação)

| Petrografia | | | | | | Microtermometria | | | | | | | | Composição da fase volátil | | | | Composição global | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Amostra | Localização | Tipo de Qtz | Flw | Incl.nº | Ocurrência | ThCH4 | TmCO2 | TmI | TmCl | ThCO2 | Modo | TH | Modo | Tipo de IF | CO2 | CH4 | N2 | Dv | H2O | CO2 | CH4 | N2 | NaCl | d |
| X22 | VPAO | Q2 | 0.6 | 1 | isolada | -91.2 | | -1.0 | 14.7 | | | | | Lm-w | 0.0 | 73.2 | 26.8 | 0.1 | 91.7 | 0.0 | 6.0 | 2.1 | 0.2 | 0.7 |
| | LG | Q2 | 0.5 | 2 | isolada | -73.2 | | -1.0 | 16.0 | | | 320 | L-D | Lm-w | 14.2 | 78.3 | 7.5 | 0.2 | 87.2 | 2.3 | 9.6 | 0.9 | 0.0 | 0.6 |
| | | Q2 | 0.6 | 3 | isolada | -82.3 | | | 16.5 | | | 320 | L-D | Lm-w | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 4 | pif | | | -0.2 | | | | | | Lwl | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.8 | 5 | pif | | | -1.0 | | | | 163 | L | Lwl | | | | | 99.5 | | | | 0.5 | 0.9 |
| | | Q2 | 0.7 | 6 | pif | | | -0.9 | | | | 174 | L | Lwl | | | | | 99.5 | | | | 0.5 | 0.9 |
| | | Q1B | 0.6 | 7 | pif | -93.4 | | | 15.5 | | | 330 | L | Lm-w | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.6 | 8 | pif | -89.5 | | | 16.5 | | | 353 | L | Lm-w | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.6 | 9 | pif | | | | 16.0 | | | 332 | L | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.6 | 10 | pif | -93.0 | | | 14.5 | | | 350 | L | Lm-w | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.5 | 11 | grupo | | | | 14.8 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.5 | 12 | grupo | | | | 15.2 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.9 | 13 | pif | | | -0.7 | | | | | | Lwl | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.8 | 14 | pif | | | -0.3 | | | | | | Lwl | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 15 | pif | | | -0.4 | | | | 160 | L | Lwl | | | | | 99.8 | | | | 0.2 | 0.9 |
| | | Q1B | 0.7 | 16 | pif | | | -0.3 | | | | 172 | L | Lwl | | | | | 99.8 | | | | 0.2 | 0.9 |
| | | Q2 | 0.5 | 17 | isolada | -88.4 | | | 17.0 | | | 328 | V | Vm-w | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.8 | 18 | pif | | | -0.2 | | | | 165 | L | Lwl | | | | | 99.9 | | | | 0.1 | 0.9 |
| | | Q2 | 0.8 | 19 | pif | | | -0.9 | | | | 152 | L | Lwl | | | | | 99.5 | | | | 0.5 | 0.9 |
| | | Q2 | 0.8 | 20 | pif | | | -0.7 | | | | 159 | L | Lwl | | | | | 99.6 | | | | 0.4 | 0.9 |
| | | Q1B | 0.7 | 21 | pif | | | -1.0 | | | | 175 | L | Lwl | | | | | 99.5 | | | | 0.5 | 0.9 |
| | | Q1B | 0.7 | 22 | pif | | | -0.7 | | | | 178 | L | Lwl | | | | | 99.6 | | | | 0.4 | 0.9 |
| X18b | VPAO | Q1B | ~0 | 1 | pif | -103.3 | | | | | | | | Vm | | | | | | | | | | |
| | LNG | Q1B | ~0 | 2 | pif | -102.0 | | | | | | | | Vm | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | ~0 | 3 | pif | -102.8 | | | | | | | | Vm | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | ~0 | 4 | pif | -100.3 | | | | | | | | Vm | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | ~0 | 5 | pif | -109.0 | | | | | | | | Vm | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | ~0 | 6 | pif | -104.0 | | | | | | | | Vm | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | ~0 | 7 | pif | -101.3 | | | | | | | | Vm | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | ~0 | 8 | pif | -101.0 | | | | | | | | Vm | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | ~0 | 9 | pif | -99.3 | | | | | | | | Vm | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.1 | 10 | pif | -99.0 | | | | | | n.d. | | Vm-w | 0.0 | 66.0 | 34.0 | 0.1 | 36.8 | 0.0 | 41.7 | 21.5 | 0.0 | 0.2 |
| | | Q1B | ~0 | 11 | pif | -100.0 | | | | | | | | Vm | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | ~0 | 12 | pif | -103.0 | | | | | | | | Vm | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | ~0 | 13 | pif | -101.2 | | | | | | | | Vm | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | ~0 | 14 | pif | -101.7 | | | | | | | | Vm | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | ~0 | 15 | pif | -100.5 | | | | | | | | Vm | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | ~0 | 16 | pif | -100.3 | | | | | | | | Vm | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | ~0 | 17 | pif | -100.1 | | | | | | | | Vm | | | | | | | | | | |
| X19b | VPAO | Q1A | ~0 | 1 | Grupo | | -64.0 | n.d. | | -10.6 | V | | | Vc | | | | | | | | | | |
| | LNG | Q1A | ~0 | 2 | Grupo | | -62.2 | | | -6.1 | V | | | Vc | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | ~0 | 3 | isolada | | -63.9 | | | -13.8 | V | | | Vc | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | ~0 | 4 | pif | | -64.1 | | | -3.6 | V | | | Vc | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | ~0 | 5 | pif | | -64.7 | | | -4 | V | | | Vc | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | ~0 | 6 | pif | | -63.7 | | | -4.5 | V | | | Vc | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | ~0 | 7 | pif | | -64.0 | | | -8.9 | L | | | Lc | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.1 | 8 | pif | | -63.7 | | | | | | | Vw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | ~0 | 9 | pif | | -63.4 | | | -7.4 | L | | | Lc | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.1 | 10 | pif | | -63.9 | | | | | | | Vw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | ~0 | 11 | pif | | -64.9 | | | -14.5 | V | | | Vc | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | ~0 | 12 | pif | | -65.0 | | | -12.5 | L | | | Lc | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | ~0 | 13 | pif | | -65.0 | | | -14.9 | L | | | Lc | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | ~0 | 14 | pif | | -64.0 | | | -9.9 | V | | | Vc | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.1 | 15 | pif | | -64.7 | | | | | | | Vw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | ~0 | 16 | pif | | -63.3 | | | -6.1 | V | | | Vc | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.1 | 17 | pif | | -63.5 | | | | | | | Vw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.1 | 18 | pif | | -64.8 | | | | | | | Vw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | ~0 | 19 | pif | | -63.8 | | | -7.8 | V | | | Vc | | | | | | | | | | |

Tabela II (continuação)

| | | Petrografia | | | | Microtermometria | | | | | | | | | Composição da fase volátil | | | | Composição global | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Amostra | Localização | Tipo de Qtz | Flw | Incl.nº | Ocurrência | ThCH4 | TmCO2 | Tml | TmCl | ThCO2 | Modo | TH | Modo | Tipo de IF | CO2 | CH4 | N2 | Dv | H2O | CO2 | CH4 | N2 | NaCl | d |
| X19C | VPAO | Q1A | 0.6 | 1 | Grupo | | -65.1 | | 11.0 | -26.4 | V | | | Lc-w | | | | | | | | | | |
| | LNG | Q1A | 0.6 | 2 | Grupo | | -65.0 | | 10.0 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 3 | grupo | | | | 10.5 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 4 | grupo | | | | 10.0 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 5 | grupo | | | | 11.0 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 6 | grupo | | | | 11.0 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 7 | pif | | | | 11.0 | | | 295 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.2 | 8 | pif | | -63.7 | -6.0 | 11.5 | -16.5 | V | 270 | V | Vc-w | 59.7 | 30.2 | 10.1 | 0.1 | 78.8 | 11.6 | 5.2 | 1.7 | 2.7 | 0.3 |
| | | Q1A | 0 | 9 | pif | | -63.2 | | | -10.3 | L | | | Lc | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 10 | grupo | | -62.5 | -6.0 | 12.0 | | | 270 | D | Lw-c | 55.3 | 34.9 | 9.8 | 0.2 | 90.8 | 5.3 | 2.2 | 0.6 | 1.1 | 0.8 |
| | | Q1A | 0.7 | 11 | grupo | | -63.1 | | 11.0 | | | 330 | D | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 12 | grupo | | | | 10.0 | | | 370 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 13 | grupo | | | | 12.0 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 14 | grupo | | | | 11.5 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 15 | grupo | | | | 11.5 | | | 370 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.6 | 16 | isolada | | | | 12.0 | | | 340 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.5 | 17 | grupo | | | | 12.5 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.6 | 18 | grupo | | | | 12.5 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.7 | 19 | isolada | | -63.1 | | 12.0 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| MA196K | VPAO | Q1B | 0.1 | 1 | isolada | | -59.6 | | | | | | | Vw-c | | | | | | | | | | |
| | LNG | Q1B | 0.1 | 2 | isolada | | -60.1 | | | 4.8 | V | | | Vc-w | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.1 | 3 | isolada | | -59.6 | | | 5.2 | V | 267 | V | Vc-w | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.3 | 4 | isolada | | -59.1 | -4.0 | 9.5 | | | 301 | L | Lw-c | 77.1 | 3.3 | 19.6 | 0.2 | 86.5 | 10.8 | 0.4 | 2.2 | 0.1 | 0.5 |
| | | Q1B | 0.2 | 5 | isolada | | -59.9 | -4.0 | 9.0 | | | | | Vw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.1 | 6 | pif | | -59.9 | | | | | | | Vw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.1 | 7 | isolada | | -59.8 | | 8.5 | | | | | Vw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.1 | 8 | pif | | -59.7 | | 8.0 | | | | | Vw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.1 | 9 | pif | | 60.1 | | | | | | | Vw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.7 | 11 | isolada | | | | 9.0 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.7 | 12 | isolada | | | | 10.0 | | | 293 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| X6 | Chaves | Q1A | 0.1 | 1 | grupo | -64.0 | | n.o. | 15.5 | | | | | Vm-w | 0.0 | 95.2 | 4.8 | 0.1 | 47.9 | 0.0 | 49.6 | 2.5 | 0.0 | 0.2 |
| | LG | Q1A | 0.2 | 2 | grupo | -83.0 | | n.o. | 16.5 | | | | | Vm-w | 37.6 | 62.4 | 0.0 | 0.3 | 58.1 | 16.3 | 25.6 | 0.0 | 0.0 | 0.4 |
| | | Q1A | 0.2 | 3 | grupo | -80.0 | | n.o. | 14.2 | | | 320 | V | Vm-w | 15.3 | 82.8 | 2.0 | 0.1 | 62.5 | 6.1 | 30.6 | 0.7 | 0.0 | 0.3 |
| | | Q1A | 0.2 | 4 | grupo | -79.6 | | | | | | 316 | V | Vm-w | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 6 | grupo | | | | | | | 320 | L | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 7 | grupo | | | | | | | 305 | L | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 8 | isolada | | | | 13.5 | | | 315 | L | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.4 | 9 | grupo | | | -3.0 | 13.0 | | | 375 | L | Lw-m | 34.8 | 59.1 | 6.2 | 0.1 | 86.2 | 5.6 | 7.4 | 0.8 | 0.1 | 0.5 |
| | | Q1A | 0.9 | 10 | isolada | | | -3.6 | 11.0 | | | 315 | L | Lw-m | 28.5 | 63.4 | 8.1 | 0.1 | 94.1 | 2.1 | 2.3 | 0.3 | 1.1 | 0.7 |
| X1 | VPAE | Q1B | 0.7 | 22 | isolada | | | -1.5 | | | | 290 | L | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | LG | Q1B | 0.7 | 23 | grupo | | | -2.0 | | | | 233 | L | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 24 | grupo | | | -1.9 | | | | 230 | L | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.9 | 25 | grupo | | | -1.8 | | | | 228 | L | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.8 | 26 | grupo | | | -1.7 | 10.0 | | | 270 | L | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.8 | 27 | pif | | | -1.5 | | | | 200 | L | Lwl | | | | | 99.2 | | | | 0.8 | 0.9 |
| | | Q1B | 0.8 | 28 | pif | | | -1.8 | | | | 215 | L | Lwl | | | | | 99.1 | | | | 0.9 | 0.9 |
| | | Q1B | 0.8 | 29 | pif | | | -1.7 | | | | 195 | L | Lwl | | | | | 99.1 | | | | 0.9 | 0.9 |
| | | Q1B | 0.8 | 30 | pif | | | -1.9 | | | | 220 | L | Lwl | | | | | 99.0 | | | | 1.0 | 0.9 |
| | | Q1B | 0.8 | 31 | pif | | | -1.5 | | | | 199 | L | Lwl | | | | | 99.2 | | | | 0.8 | 0.9 |
| | | Q1B | 0.8 | 32 | pif | | | -1.6 | | | | 200 | L | Lwl | | | | | 99.2 | | | | 0.8 | 0.9 |
| | | Q1B | 0.8 | 33 | isolada | | | -1.2 | | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.8 | 34 | isolada | | | -1.4 | 12.0 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.8 | 35 | isolada | | | -1.6 | | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.9 | 36 | isolada | | | -3.1 | 12.3 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.8 | 37 | grupo | | | -1.8 | | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.9 | 38 | grupo | | | -1.9 | 13.5 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 39 | isolada | | | -3.1 | | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.8 | 40 | pif | | | -1.3 | | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |

Tabela II (continuação)

| | | Petrografia | | | | Microtermometria | | | | | | | | | Composição da fase volátil | | | | Composição global | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Amostra | Localização | Tipo de Qtz | Flw | Incl.nº | Ocurrência | ThCH4 | TmCO2 | TmI | TmCl | ThCO2 | Modo | TH | Modo | Tipo de IF | CO2 | CH4 | N2 | Dv | H2O | CO2 | CH4 | N2 | NaCl | d |
| X2 | VPAE | Q1A | 0.5 | 1 | grupo | | | n.o. | 15.0 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | LG | Q1A | 0.6 | 2 | grupo | | | n.o. | 13.5 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 3 | grupo | | | n.o. | 12.5 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 4 | grupo | | | -1.7 | 12.6 | | | 300 | L | Lw-m | 0.0 | 85.9 | 14.1 | 0.1 | 93.1 | 0.0 | 5.5 | 0.9 | 0.6 | 0.6 |
| | | Q1A | 0.6 | 5 | grupo | | | -1.7 | 15.0 | | | 310 | L | Lw-m | 0.0 | 100.0 | 0.0 | 0.1 | 91.7 | 0.0 | 7.8 | 0.0 | 0.5 | 0.6 |
| | | Q1A | 0.5 | 6 | grupo | | | -1.7 | 14.0 | | | 330 | L | Lw-m | 0.0 | 93.9 | 6.1 | 0.1 | 89.7 | 0.0 | 9.4 | 0.6 | 0.4 | 0.6 |
| | | Q1A | 0.5 | 7 | grupo | | | n.o. | 13.7 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.5 | 8 | grupo | | | n.o. | 15.0 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 9 | grupo | | | -2.0 | 13.5 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.5 | 10 | grupo | | | n.o. | 15.0 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.5 | 11 | grupo | | | -1.7 | 13.5 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 12 | grupo | | | n.o. | 14.0 | | | 324 | L | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 13 | grupo | | | -1.5 | 13.0 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 14 | grupo | | | n.o. | 10.0 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 15 | grupo | | | n.o. | 13.0 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 16 | grupo | | | -1.2 | n.d. | | | 312 | L | Lw-m | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 17 | grupo | | | n.o. | 14.5 | | | | | Lw-m | | | | | | | | | | |
| MA122K | VPAE | Q2 | 0.5 | 1 | grupo | | | -3.6 | 10.0 | | | 320 | L | Lw-c | 68.8 | 15.3 | 15.9 | 0.2 | 89.9 | 7.4 | 1.1 | 1.2 | 0.4 | 0.6 |
| | LNG | Q1A | 0.7 | 2 | grupo | | | -2.3 | | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 3 | grupo | | | -2.6 | | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 4 | pif | | | | 12.0 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 5 | pif | | | | 10.5 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 6 | pif | | | | 9.0 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 7 | pif | | | | 8.5 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 8 | isolada | | | | 7.5 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.8 | 9 | pif | | | -4.8 | | | | 270 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.9 | 10 | pif | | | -4.7 | | | | 265 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 11 | pif | | | | 8.5 | | | 405 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 12 | pif | | | -3.0 | 8.0 | | | 401 | L | Lw-c | 68.4 | 23.4 | 8.2 | 0.1 | 95.1 | 3.5 | 0.5 | 0.2 | 0.7 | 0.7 |
| | | Q1A | 0.7 | 13 | isolada | | | | 9.5 | | | 350 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 14 | pif | | -59.9 | | | 14 | V | 370 | L | Lc-w | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 15 | pif | | | | 9.0 | | | 380 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.9 | 16 | grupo | | | -3.1 | | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 17 | grupo | | | -3.9 | | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.9 | 18 | grupo | | | -2.9 | | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.6 | 19 | isolada | | | | 10.5 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.8 | 20 | isolada | | | -2.7 | | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 21 | pif? | | -58.5 | | | 22.3 | V | 390 | L | Lc-w | | | | | | | | | | |
| MA125K | VPAE | Q1B | 0.4 | 1 | pif | | | | 9.3 | | | 340 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | LNG | Q1B | 0.5 | 2 | pif | | | | 8.9 | | | 359 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.6 | 3 | pif | | | -3.0 | 8.5 | | | 357 | L | Lw-c | 77.5 | 14.9 | 7.6 | 0.1 | 93.7 | 4.9 | 0.5 | 0.3 | 0.6 | 0.7 |
| | | Q1B | 0.6 | 4 | pif | | | -3.0 | 8.5 | | | 385 | L | Lw-c | 73.1 | 20.6 | 6.3 | 0.1 | 93.8 | 4.7 | 0.7 | 0.2 | 0.6 | 0.7 |
| | | Q1B | 0.6 | 5 | pif | | | | 8.2 | | | 373 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.5 | 6 | grupo | | | | 8.0 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.7 | 7 | grupo | | | | 9.3 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.7 | 8 | grupo | | -61.2 | | | 9.5 | V | | | Lc-w | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.7 | 9 | grupo | | -60.9 | | | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 10 | isol | | | | 10.0 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.4 | 11 | isol | | | | 9.8 | | | 390 | V | Vw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.9 | 12 | grupo | | | | 8.0 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.7 | 13 | grupo | | | | 9.0 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.8 | 14 | grupo | | -59.9 | | 10.0 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.8 | 15 | grupo | | | | 8.5 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.7 | 16 | grupo | | -61.3 | | 10.5 | | | 335 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.8 | 17 | grupo | | -61.0 | | | | | 280 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q2 | 0.1 | 18 | grupo | | -59.3 | | | 11.6 | L | | | Lc-w | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.5 | 19 | isolada | | -63.0 | | 11.9 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 20 | pif | | -60.9 | | | | | 350 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1B | 0.7 | 21 | pif | | -60.6 | | 8.5 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |

Tabela II (continuação)

| Petrografia | | | | | | Microtermometria | | | | | | | | | Composição da fase volátil | | | | Composição global | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Amostra | Localização | Tipo de Qtz | Flw | Incl.nº | Ocurrência | ThCH4 | TmCO2 | Tml | TmCl | ThCO2 | Modo | TH | Modo | Tipo de IF | CO2 | CH4 | N2 | Dv | H2O | CO2 | CH4 | N2 | NaCl | d |
| MA136K | VPAE | Q1B | 0.1 | 1 | pif | | | -3.0 | 11.0 | | | | | Vw-c | 68.2 | 30.4 | 1.4 | | | | | | | |
| | LNG | Q1B | 0.9 | 2 | pif | | | -1.9 | | | | 150 | L | Lwl | | | | | 99.0 | | | | 1.0 | 0.9 |
| | | Q1B | 0.9 | 3 | pif | | | -1.8 | | | | 152 | L | Lwl | | | | | 99.1 | | | | 0.9 | 0.9 |
| | | Q1B | 0.9 | 4 | pif | | | -2.5 | | | | 142 | L | Lwl | | | | | 98.7 | | | | 1.3 | 1.0 |
| | | Q1B | 0.9 | 5 | pif | | | -2.8 | | | | 138 | L | Lwl | | | | | 98.6 | | | | 1.4 | 1.0 |
| | | Q1B | 0.9 | 6 | pif | | | -2.2 | | | | 138 | L | Lwl | | | | | 98.9 | | | | 1.1 | 1.0 |
| | | Q1B | 0.9 | 7 | pif | | | -2.0 | | | | 150 | L | Lwl | | | | | 99.0 | | | | 1.0 | 0.9 |
| | | Q1B | 0.9 | 8 | pif | | | -1.8 | | | | 139 | L | Lwl | | | | | 99.1 | | | | 0.9 | 1.0 |
| MA195K | VPAE | Q1A | 0 | 1 | pif | | -59.4 | | | 10.2 | L | | | Lc | | | | | | | | | | |
| | LNG | Q1A | 0.1 | 2 | pif | | -60.0 | | | 5.9 | L | | | Lc-w | 83.8 | 6.4 | 9.8 | 0.7 | 13.7 | 72.4 | 5.5 | 8.4 | 0.0 | 0.8 |
| | | Q1A | 0 | 3 | pif | | -59.8 | | | 6 | L | | | Lc | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0 | 4 | pif | | -59.6 | | | 8.6 | L | | | Lc | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0 | 5 | pif | | -59.1 | | | 9.4 | L | | | Lc | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.8 | 6 | pif | | | -0.4 | | | | 260 | L | Lwl | | | | | 100.0 | | | | 0.0 | 0.8 |
| | | Q1A | 0.6 | 7 | pif | | | | 10.5 | | | 360 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 8 | pif | | | -6.8 | | | | 340 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 9 | pif | | | | 10.5 | | | 356 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 10 | pif | | -60.5 | -6.0 | 10.0 | | | 375 | V | Vw-c | 75.3 | 18.1 | 6.6 | 0.2 | 90.3 | 7.2 | 1.1 | 0.4 | 1.0 | 0.7 |
| | | Q1A | 0.6 | 11 | pif | | | | 10.0 | | | 353 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 12 | pif | | | | 10.5 | | | 350 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 13 | pif | | | | 11.5 | | | 363 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 14 | pif | | | | 11.5 | | | 371 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 15 | pif | | | | 11.5 | | | 342 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0 | 16 | pif | | -59.8 | | | 11 | L | | | Lc | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.1 | 17 | pif | | -59.8 | | | 11.9 | C | | | Lc-w | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0 | 18 | pif | | -59.8 | | | 11.6 | L | | | Lc | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0 | 19 | pif | | -59.9 | | | 11.1 | L | | | Lc | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.95 | 20 | pif | | | -0.5 | | | | 253 | L | Lwl | | | | | 99.7 | | | | 0.3 | 0.8 |
| | | Q1A | 0.8 | 21 | pif | | | -0.4 | | | | 275 | L | Lwl | | | | | 99.8 | | | | 0.2 | 0.8 |
| | | Q1A | 0.7 | 22 | pif | | | -0.4 | | | | 255 | L | Lwl | | | | | 99.8 | | | | 0.2 | 0.8 |
| | | Q1A | 0.8 | 23 | pif | | | -0.4 | | | | 262 | L | Lwl | | | | | 99.8 | | | | 0.2 | 0.8 |
| | | Q1A | 0.8 | 24 | pif | | | -0.4 | | | | 263 | L | Lwl | | | | | 99.8 | | | | 0.2 | 0.8 |
| X11 | Valongo | Q1A | 0.8 | 1 | isolada | | | -2.2 | 6.7 | | | 240 | L | Lw-c | 83.6 | 3.1 | 13.3 | 0.1 | 95,38* | 3,98* | 0,07* | 0,29* | 0,28* | 0,65* |
| | LG | Q1A | 0.8 | 2 | grupo | | | -8.0 | 5.5 | | | 247 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 3 | grupo | | | -5.3 | 7.0 | | | 250 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 4 | grupo | | | -7.0 | 5.5 | | | 253 | L | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.7 | 5 | grupo | | | -8.0 | 7.0 | | | 260 | L | Lw-c | 92.9 | 0.0 | 7.2 | 0.1 | 92,76*/93** | 4,05*/4** | 0*/0** | 0,12*/0** | 3,07*/3** | 0,71*/0,71** |
| | | Q1A | 0.7 | 6 | grupo | | | -5.5 | 6.2 | | | 263 | L | Lw-c | | | | | *Segundo as equações de Jacobs e Kerrick sem sal | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 7 | grupo | | | -7.2 | 4.0 | | | 243 | L | Lw-c | | | | | ** Segundo as equações de Bowers e Helgerson com sal mas sem metano | | | | | |
| X13 | Valongo | Q1A | 0.4 | 1 | grupo | | -58.5 | n.o. | n.d. | n.o. | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | LG | Q1A | 0.4 | 2 | grupo | | -59.2 | -2.0 | 8.0 | 26 | C | 320 | L | Lc-w | 93.4 | 6.6 | 0.0 | 0.1 | 92.1 | 7.4 | 0.4 | 0.0 | 0.2 | 0.5 |
| | | Q1A | 0.6 | 3 | grupo | | -58.7 | -2.0 | 8.0 | n.o. | | 328 | L | Lw-c | 92.4 | 7.6 | 0.0 | 0.1 | 94.8 | 4.8 | 0.2 | 0.0 | 0.2 | 0.7 |
| | | Q1A | 0.4 | 4 | grupo | | | n.o. | 6.6 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 5 | grupo | | -59.3 | n.o. | n.d. | 24.3 | L | 318 | L | Lc-w | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.5 | 6 | grupo | | | -2.1 | 11.5 | | | | | Lw-c | | | | | | | | | | |
| | | Q1A | 0.6 | 7 | grupo | | -59.2 | -2.0 | 9.7 | n.o. | | | | Lw-c | 80.4 | 7.5 | 12.1 | 0.1 | 93.1 | 5.9 | 0.3 | 0.5 | 0.2 | 0.7 |

L: homogeneização em líquido; V: homogeneização em vapor; C: homogeneização em crítico; D: decrepitação; L-D: homogeneização em líquido seguida de decrepitação; n.d.: não detectada; n.o.: não observada

Tabela III: Resultados de pormenor das análises microtermométricas obtidos nas IF estudadas nos quartzos dos filões pós-metamórficos

| Petrografia | | | | | | Microtermometria (°C) | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Amostra | Localização | Tipo de Qtz | Flw | Incl.nº | Ocorrência | ThCH4 | TmCO2 | TmI | TmHh | TmCl | ThCO2 | Modo | TH | Modo | Tipo de IF |
| SME 1B | VPAE | QP | 0.9 | 1 | isolada | | | | | | | | | | Lw-s |
| | | | 0.7 | 2 | grupo | | | | 0.1 | | | | | | Lw+V |
| | | | 0.7 | 3 | grupo | | | | 0.1 | | | | | | Lw+V |
| | | | 1 | 4 | grupo | | | | 0 | | | | | | Lw |
| | | | 1 | 5 | grupo | | | -21.9 | -0.1 | | | | | | Lw |
| | | | 0.8 | 6 | grupo | | | | 0 | | | | | | Lw+V |
| | | | 0.9 | 7 | grupo | | | | -0.1 | | | | | | Lw+V |
| | | | 1 | 8 | grupo | | | -24.4 | 0.1 | | | | | | Lw |
| | | | 1 | 9 | grupo | | | -26.4 | 0 | | | | | | Lw |
| | | | 0.8 | 10 | grupo | | | | 0 | | | | 184 | L | Lw+V |
| | | | 0.4 | 11 | isolada | | | | | | | | 165 | L | Lw-s |
| | | | 0.7 | 12 | grupo | | | | 0 | | | | 100 | L | Lw+V |
| | | | 0.7 | 13 | grupo | | | | | | | | 136 | L | Lw-s |
| | | | 0.8 | 14 | grupo | | | | -0.2 | | | | 120 | L | Lw+V |
| | | | 0.6 | 15 | grupo | | | | | | | | 240 | D | Lw-s |
| | | | 0.9 | 16 | grupo | | | | 0 | | | | 170 | L | Lw+V |
| | | | 0.9 | 17 | grupo | | | | -0.1 | | | | 130 | L | Lw+V |
| | | | 0.5 | 18 | grupo | | | | | | | | 125 | L-D | Lw-s |
| | | | 0.9 | 19 | grupo | | | | | | | | 122 | L | Lw+V |
| | | | 0.8 | 20 | grupo | | | | | | | | 175 | L | Lw+V |
| | | | 0.4 | 21 | grupo | | | | | | | | 176 | L-D | Lw-s |
| | | | 0.2 | 22 | grupo | | | | | | | | 178 | L-D | Lw-s |
| | | | 0.8 | 23 | grupo | | | | | | | | 182 | L-D | Lw+V |
| | | | 0.6 | 24 | grupo | | | | | | | | 205 | L-D | Lw-s |
| | | | 0.7 | 25 | grupo | | | | | | | | 213 | L-D | Lw+V |
| | | | 0.2 | 26 | grupo | | | | | | | | 183 | L-D | Lw-s |
| | | | 0.4 | 27 | grupo | | | | | | | | 146 | L-D | Lw-s |
| SME 2A | VPAE | QP | 0.7 | 1 | grupo | | | | 0 | | | | | | Lw+V |
| | | | 0.8 | 2 | grupo | | | | -0.1 | | | | | | Lw+V |
| | | | 1 | 3 | grupo | | | | 0.1 | | | | | | Lw |
| | | | 0.8 | 4 | grupo | | | | -0.1 | | | | | | Lw+V |
| | | | 0.7 | 5 | grupo | | | | -0.1 | | | | | | Lw+V |
| | | | 0.9 | 6 | isolada | | | | 0 | | | | | | Lw+V |
| | | | 0.8 | 7 | grupo | | | | 0 | | | | | | Lw+V |
| | | | 1 | 8 | grupo | | | -25.4 | -0.2 | | | | | | Lw |
| | | | 1 | 9 | grupo | | | -24.4 | -0.1 | | | | | | Lw |
| | | | 0.9 | 10 | grupo | | | | -0.1 | | | | 134 | L | Lw+V |
| | | | 0.8 | 11 | grupo | | | | 0 | | | | 138 | L | Lw+V |
| | | | 0.8 | 12 | grupo | | | | 0 | | | | 150 | L | Lw+V |
| | | | 1 | 13 | grupo | | | -24.8 | -0.2 | | | | | | Lw |
| | | | 0.9 | 14 | grupo | | | | 0.1 | | | | 159 | L | Lw+V |
| | | | 0.8 | 15 | grupo | | | | 0 | | | | 180 | L | Lw+V |

Tabela III (continuação)

| Petrografia | | | | | | Microtermometria (°C) | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Amostra | Localização | Tipo de Qtz | Flw | Incl.nº | Ocorrência | ThCH4 | TmCO2 | TmI | TmHh | TmCl | ThCO2 | Modo | TH | Modo | Tipo de IF |
| SME 2B | VPAE | QP | 0.8 | 1 | grupo | | | | 0.1 | | | | | | Lw+V |
| | | | 0.9 | 2 | grupo | | | | 0.1 | | | | | | Lw+V |
| | | | 0.3 | 3 | grupo | | | | 0.1 | | | | | | Lw-s |
| | | | 0.8 | 4 | isolada | | | | 0.1 | | | | | | Lw+V |
| | | | 1 | 5 | isolada | | | -22.9 | | | | | | | Lw |
| | | | 1 | 6 | isolada | | | -29.6 | 0 | | | | | | Lw |
| | | | 1 | 7 | grupo | | | -22.7 | 0 | | | | | | Lw |
| | | | 1 | 8 | grupo | | | | 0 | | | | | | Lw |
| | | | 1 | 9 | grupo | | | -27.6 | | | | | | | Lw |
| | | | 0.9 | 10 | isolada | | | | 0.1 | | | | | | Lw+V |
| | | | 0.6 | 11 | isolada | | | | | | | | 183 | L-D | Lw-s |
| | | | 0.9 | 12 | grupo | | | | -0.1 | | | | 170 | L-D | Lw+V |
| | | | 0.9 | 13 | grupo | | | | -0.1 | | | | 185 | L | Lw+V |
| | | | 0.6 | 14 | grupo | | | | | | | | 140 | L-D | Lw-s |
| SME 3A | VPAE | QP | 1 | 1 | isolada | | | -24 | -0.9 | | | | | | Lw |
| | | | 1 | 2 | isolada | | | -24.3 | -0.5 | | | | | | Lw |
| SME 4A | VPAE | QP | 1 | 1 | grupo | | | | 0.1 | | | | | | Lw |
| | | | 1 | 2 | grupo | | | | 0.1 | | | | | | Lw |
| | | | 1 | 3 | grupo | | | -23.9 | -0.2 | | | | | | Lw |
| | | | 0.8 | 4 | grupo | | | | 0.1 | | | | 145 | L | Lw+V |
| | | | 0.8 | 5 | grupo | | | | 0 | | | | 140 | L | Lw+V |
| | | | 0.9 | 6 | grupo | | | | -0.2 | | | | 160 | L | Lw+V |
| | | | 0.8 | 7 | grupo | | | | -0.1 | | | | 163 | L | Lw+V |
| | | | 0.8 | 8 | grupo | | | | -0.1 | | | | 183 | L | Lw+V |
| | | | 0.8 | 9 | grupo | | | | -0.4 | | | | | | Lw+V |
| | | | 0.7 | 11 | isolada | | | | -0.2 | | | | | | Lw+V |
| SME 4B | VPAE | QD | 0.7 | 1 | isolada | | -57.7 | -2.3 | | 9 | 26 | L | | | Lc-w |
| | | | 0.7 | 2 | isolada | | -57.5 | | | 9.4 | | | | | Lw-c |
| | | | 0.8 | 3 | grupo | | | | | 9 | | | 245 | L | Lw-c |
| | | | 0.7 | 4 | isolada | | -57.4 | -2 | | 9 | 24.8 | L | 246 | D | Lc-w |
| | | | 0.8 | 5 | grupo | | -57.2 | -2.1 | | 9.5 | | | 224 | L | Lw-c |
| | | | 0.7 | 6 | grupo | | | | | 10 | | | 236 | L | Lw-c |
| | | | 0.7 | 7 | grupo | | | | | 9.5 | | | 230 | L | Lw-c |
| | | | 0.7 | 8 | isolada | | | | | 9 | | | 243 | L | Lw-c |
| | | | 0.7 | 9 | isolada | | | | | 9 | | | 240 | L | Lw-c |
| | | | 0.8 | 10 | grupo | | -57.6 | | | 9.9 | | | | | Lw-c |
| | | | 0.7 | 11 | grupo | | -57.5 | | | 10.7 | | | | | Lw-c |
| | | | 0.8 | 12 | pif | | | | -0.1 | | | | 172 | L | Lw2+V |
| | | | 0.8 | 13 | pif | | | | -0.1 | | | | | | Lw2+V |
| | | | 1 | 14 | pif | | | -24.9 | -0.1 | | | | | | Lw2 |
| | | | 0.7 | 15 | pif | | | | 0 | | | | | | Lw2+V |
| | | | 1 | 16 | pif | | | -24.8 | -0.2 | | | | | | Lw2 |
| | | | 1 | 17 | pif | | | | 0.1 | | | | | | Lw2 |
| | | | 0.8 | 18 | pif | | | | -0.1 | | | | 165 | L | Lw2+V |

Tabela III (continuação)

| Petrografia | | | | | | Microtermometria (°C) | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Amostra | Localização | Tipo de Qtz | Flw | Incl.nº | Ocorrência | ThCH4 | TmCO2 | TmI | TmHh | TmCl | ThCO2 | Modo | TH | Modo | Tipo de IF |
| SME 5 | VPAE | QA | 0.8 | 1 | pif | | | | -3 | | | | | | Lw2+V |
| | | | 1 | 2 | pif | | | -24.4 | -3.8 | | | | | | Lw2 |
| | | | 0.9 | 3 | grupo | | | | 0.1 | | | | | | Lw+V |
| | | | 1 | 4 | grupo | | | -26.7 | 0.1 | | | | | | Lw |
| | | | 0.9 | 5 | isolada | | | | 0.1 | | | | | | Lw+V |
| | | | 0.9 | 6 | grupo | | | | 0.1 | | | | 115 | L | Lw+V |
| | | | 0.8 | 7 | grupo | | | | 0 | | | | 150 | L | Lw+V |
| | | | 0.8 | 8 | grupo | | | | -0.1 | | | | 145 | L | Lw+V |
| | | | 0.8 | 9 | grupo | | | | 0 | | | | 138 | L | Lw+V |
| | | | 0.8 | 10 | grupo | | | | 0 | | | | 155 | L | Lw+V |
| | | | 1 | 11 | pif | | | -26 | -6.7 | | | | | | Lw2 |
| | | | 1 | 12 | pif | | | -26.5 | -6.5 | | | | | | Lw2 |
| | | | 0.9 | 13 | pif | | | | -3 | | | | | | Lw2+V |
| | | | 0.8 | 14 | pif | | | | -3.5 | | | | | | Lw2+V |
| | | | 1 | 15 | pif | | | -25.6 | -6.7 | | | | | | Lw2 |
| SME 7 | VPAE | QP | 1 | 1 | isolada | | | -23.1 | -0.1 | | | | | | Lw |
| | | | 1 | 2 | grupo | | | -22.4 | 0.1 | | | | | | Lw |
| | | | 0.8 | 3 | isolada | | | | -0.1 | | | | | | Lw+V |
| | | | 1 | 4 | grupo | | | -23 | -0.1 | | | | | | Lw |
| | | | 1 | 5 | grupo | | | -23.2 | -0.2 | | | | | | Lw |
| | | | 0.9 | 6 | grupo | | | | | | | | 168 | L | Lw+V |
| | | | 0.9 | 7 | grupo | | | | -0.1 | | | | 200 | L | Lw+V |
| SME 8A | VPAE | QD | 0.5 | 1 | isolada | | | | | 17 | | | 358 | V | Vm-w |
| | | | 0 | 2 | grupo | -69 (L) | | | | 16 | | | | | Lm |
| | | | 0.1 | 3 | grupo | -82,9 (V) | | | | 17 | | | 330 | V | Vm-w |
| | | | 0 | 4 | grupo | -82,6 (V) | | | | | | | | | Vm |
| | | | 0.8 | 5 | grupo | | | -1.2 | | 16 | | | | | Lw-m |
| | | | 0 | 6 | grupo | -82,3 (V) | | | | | | | | | Vm |
| | | | 0.1 | 7 | grupo | -82 (V) | | | | | | | 346 | V | Vm-w |
| SME 8B | VPAE | QD | 0.7 | 1 | isolada | | | -1.4 | | 16 | | | 344 | L | Lw-m |
| | | | 0.9 | 2 | pif | | | | -1 | | | | | | Lw2+V |
| | | | 0.9 | 3 | pif | | | | -1 | | | | | | Lw2+V |
| | | | 0.9 | 4 | grupo | | | | -1.8 | | | | | | Lw2+V |
| | | | 0.9 | 5 | grupo | | | | -2.1 | | | | | | Lw2+V |
| | | | 0.8 | 6 | isolada | | | | -1.7 | | | | | | Lw2+V |
| | | | 0.8 | 7 | isolada | | | | -1.6 | | | | | | Lw2+V |
| | | | 1 | 8 | pif | | | -23.4 | 0.1 | | | | | | Lw2 |
| | | | 0.8 | 9 | pif | | | | -1.5 | | | | | | Lw2+V |
| | | | 0.8 | 10 | pif | | | | -1.7 | | | | | | Lw2+V |
| | | | 0.9 | 11 | pif | | | | -1.9 | | | | | | Lw2+V |
| | | | 0.6 | 12 | isolada | | | | | 17 | | | 308 | L | Lw-m |
| | | | 0.6 | 13 | isolada | | | -2.1 | | 15 | | | 317 | L | Lw-m |
| | | | 0.8 | 14 | isolada | | | | | | | | 200 | L | Lw2+V |

Tabela III (continuação)

| Petrografia | | | | | | Microtermometria (°C) | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Amostra | Localização | Tipo de Qtz | Flw | Incl.nº | Ocorrência | ThCH4 | TmCO2 | TmI | TmHh | TmCl | ThCO2 | Modo | TH | Modo | Tipo de IF |
| SME 8B | VPAE | QD | 0.7 | 15 | pif | | | | | | | | 201 | L | Lw2+V |
| | | | 0.7 | 16 | pif | | | | -1.6 | | | | 204 | L | Lw2+V |
| | | | 0.7 | 17 | pif | | | | | | | | 200 | L | Lw2+V |
| | | | 0.7 | 18 | pif | | | | | | | | 211 | L | Lw2+V |
| | | | 0.7 | 19 | pif | | | | -1.8 | | | | 208 | L | Lw2+V |
| | | | 0.8 | 20 | isolada | | | | | | | | 230 | D | Lw2+V |
| | | | 0.8 | 21 | grupo | | | | | | | | | | Lw2+V |
| | | | 0.5 | 22 | grupo | | | | -2 | | | | | | Lw2+V |
| | | | 0.6 | 23 | grupo | | | | | | | | | | Lw2+V |
| | | | 0.6 | 24 | grupo | | | | | | | | 245 | D | Lw2+V |

L: homogeneização em líquido; V: homogeneização em vapor; D: decrepitação; L-D: homogeneização em líquido seguida de decrepitação

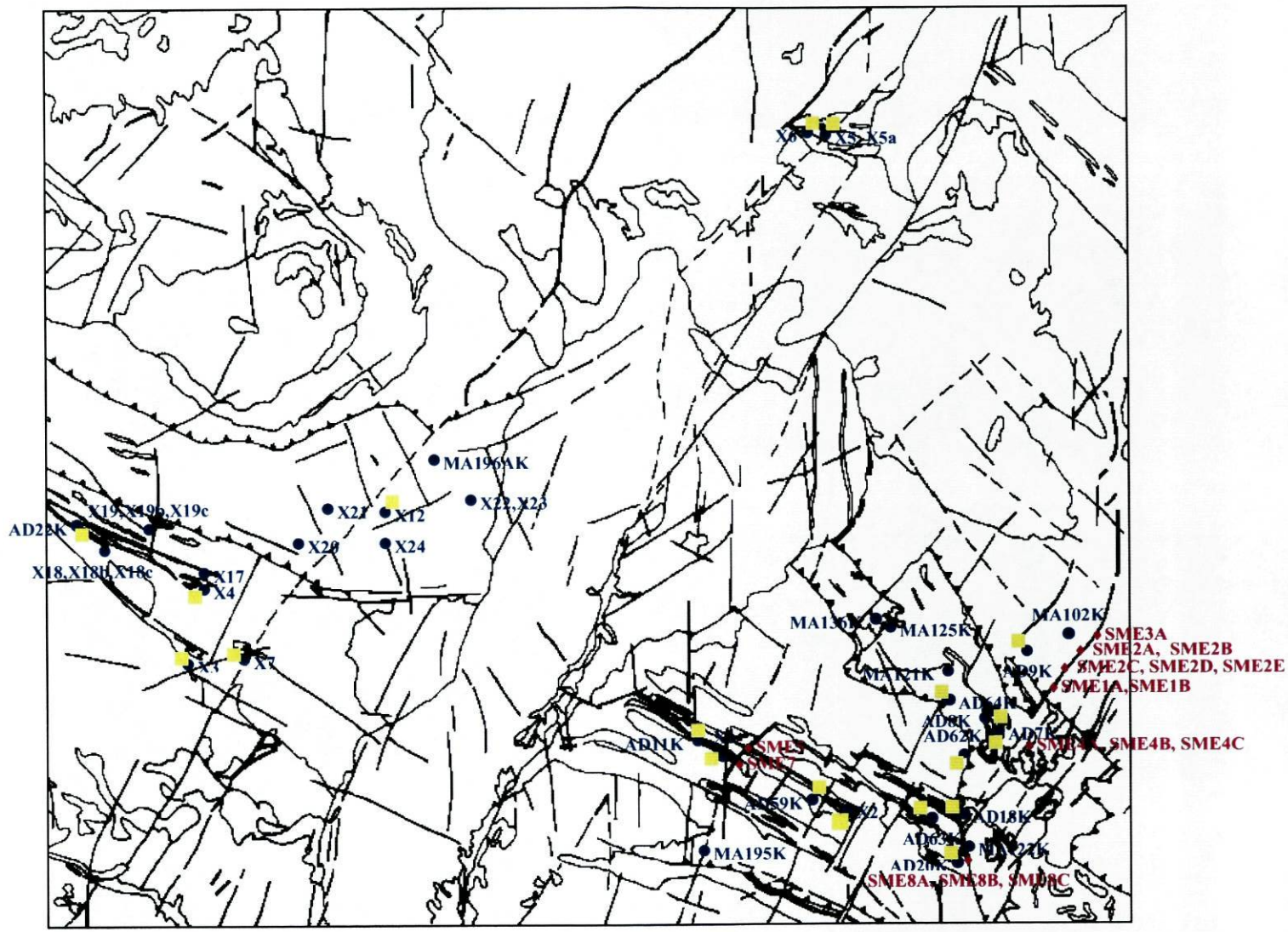



Fig. A - Localização das amostras estudadas

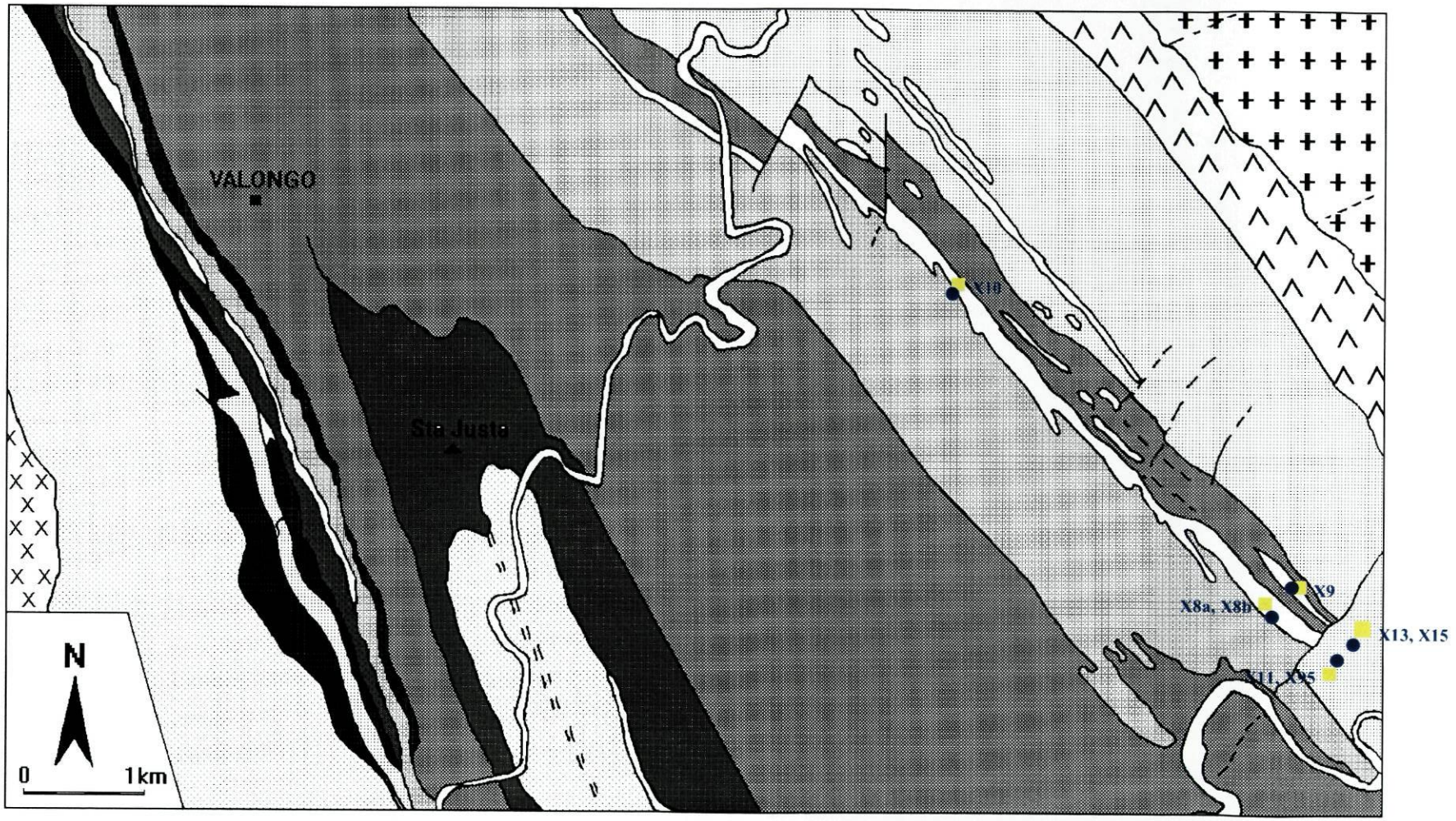



Fig. B - Localização das amostras estudadas (continuação)