João Manuel Domingues Coelho

Os "Skarns" cálcicos, pós-magmáticos, mineralizados em scheelite do Distrito Mineiro de Covas V. N. de Cerveira, (Norte de Portugal)

Volume I - Texto e Índices

Dissertação elaborada para obtenção
do grau de Doutor em Geologia,
na Especialidade de Petrologia

Faculdade de Ciências
UNIVERSIDADE DO PORTO
1990

João Manuel Domingues Coelho

Os "Skarns" cálcicos, pós-magmáticos, mineralizados em scheelite do Distrito Mineiro de Covas V. N. de Cerveira, (Norte de Portugal)

Volume I - Texto e Índices

Dissertação elaborada para obtenção
do grau de Doutor em Geologia,
na Especialidade de Petrologia

Faculdade de Ciências
UNIVERSIDADE DO PORTO
1990

À Maria Emília
ao Diogo Pedro

e

a meus pais,
exemplos
de trabalho e humildade

INDICE GERAL

VOLUME I

Dedicatória ... i

Indice Geral .. ii

CAPITULO I - I N T R O D U Ç A O

1.1 Objecto e objectivos da investigação efectuada ... 1
1.2 Os trabalhos de campo ... 1
1.2.1 Amostragem: técnica, objectivos e localização ... 1
1.3 Meios de trabalho movimentados ... 3
1.3.1 Meios humanos e técnicos ... 3
1.3.2 Meios analíticos, metologias utilizadas ... 13
1.3.3 Apoio informático ... 14
1.3.4 Apoio financeiro e administrativo ... 15
1.4 Agradecimentos ... 15

CAPITULO II - A AREA ESTUDADA

2.1 Localização ... 17
2.2 Fisiografia regional ... 17
2.3 Contexto geológico ... 19
2.4 Principais publicações referentes à região ... 20
2.5 Trabalhos mineiros na região ... 20

CAPITULO III - A SÉRIE ESTRATIGRAFICA

3.1 Litoestratigrafia e cronologia ... 23
3.2 Litogeoquímica da série ... 28
3.2.1 Caracterização ... 28
3.2.2 O fraccionamento dos elementos químicos inertes nos processos metamórficos e hidrotermais (s.l.) e a correlação estratigráfica. Aplicação ao caso vertente. ... 36

3.2.3 O fraccionamento dos elementos químicos inertes nos processos metamórficos e a eventualidade de comparticipação vulcano-sedimentar na génese da série estudada. ... 41

CAPITULO IV - O METAMORFISMO NA SÉRIE

4.1 Petrologia: Associações minerais e suas cronologias relativas .. 45
4.2 As condições do metamorfismo ... 49

CAPITULO V - CONJUNTURA TECTONICO-ESTRUTURAL

5.1 Generalidades ... 63
5.2 Fase F_n ... 69
5.3 Fase F_{n+1} ... 69
5.4 Estruturação do Domo de Covas ... 69

CAPITULO VI - AS ROCHAS INTRUSIVAS ESTRATIFORMES DA AREA DO JAZIGO

6.1 Descrição e caracterização ... 71
6.2 Cálculo das proporções aproximadas, em peso, dos principais minerais paragenéticos ... 75
6.3 Cálculo das proporções volumétricas aproximadas dos minerais paragenéticos ... 77
6.4 Classificação da rocha ... 79

CAPITULO VII - A METASSOMATOSE

7.1 Origem dos fluídos metassomáticos ... 89
7.1.1 Eventualidade do contributo do metamorfismo regional na génese dos fluídos metassomáticos ... 89
7.1.2 Eventualidade do contributo da cristalização magmática na génese dos fluídos metassomáticos ... 91
7.1.3 Eventualidade do contributo das águas de infiltração na génese dos fluídos metassomáticos ... 91
7.2 A natureza do fenómeno metassomático ... 94
7.3 O modelo teórico de Korzhinskii ... 96

7.3.1 A hipótese fundamental ... 96
7.3.2 A regra das fases de Korzhinskii ... 97
7.3.3 Modelização da metassomatose por percolação ... 99
7.3.3.1 Balanço mássico na metassomatose de percolação .. 100
7.3.3.2 Equações do transporte por percolação ... 102
7.3.3.2.1 Sistemas com simples troca binária de iões .102
7.3.3.2.2 Sistemas que comportam vários constituintes .103
7.3.3.3 Implicações da variação da porosidade ... 107
7.3.3.3.1 Aumento da porosidade ... 107
7.3.3.3.2 Diminuição da porosidade ... 109
7.3.3.4 A dissolução dos minerais ... 109
7.3.3.5 A precipitação dos minerais ... 109
7.3.3.6 O comportamento dos parâmetros intensivos no metassomatismo de infiltração ... 111
a) A temperatura (T) ... 111
b) A pressão sólida (P_s) ... 111
c) A pressão fluída (P_f) ... 112
d) Os potenciais químicos ... 113
7.3.4 Modelização da metassomatose por difusão ou contacto ... 113

CAPITULO VIII - OS "SKARNS"

8.1 Conceito de "skarn". Caracterização ... 116
8.2 Classificação e Nomenclatura ... 118
a) Natureza do fenómeno físico que regula o transporte dos elementos químicos em solução ... 119
b) Natureza do material rochoso original sobre o qual se desenvolveu o metassomatismo ... 120
c) Quimismo da mineralogia predominante ... 122
d) Mineralogia predominante ... 123
e) Cronologia dos principais minerais paragenéticos relativamente à consolidação magmática. ... 123
f) Coloração das rochas metassomáticas ... 124

CAPITULO IX - AS ROCHAS NAO METASSOMATIZADAS DA AREA MINERALIZADA

9.1 Rochas não metassomatizadas ou com metassomatismo incipiente... 125

9.1.1 Os mármores ... 125

CAPITULO X - "SKARNS" RESULTANTES DA TRANSFORMAÇAO DE MARMORES

10.1 As paragéneses primárias dos "skarns" ... 141
10.1.1 O primeiro estádio metassomático. Episódio Ia ... 143
10.1.2 O primeiro estádio metassomático. Episódio Ib ... 152
10.1.3 O segundo estádio metassomático. Episódio II ... 153
10.1.4 O terceiro estádio metassomático. ... 158
α) Metassomatose associada ao material injectado em fendas de estiramento. ... 158
β) Metassomatose incidente sobre os "skarns" dos estádios I e II. ... 163
10.1.5 O quarto estádio metassomático. Episódio IVa ... 164
10.1.6 O quarto estádio metassomático. Episódio IVb ... 167
10.1.7 O quinto estádio metassomático. Estádios Va e Vb ... 168
10.1.8 Tendências evolutivas no decurso dos sucessivos estádios de percolação ... 182
10.1.9 Balanço de material na formação dos "skarns" ... 184
10.1.9.1 Estádio I B ... 199
10.1.9.2 Estádios II/III ... 200
10.1.9.3 Os Estádios VA e VB ... 201
10.1.10 A formação da scheelite ... 202
10.1.11 O transporte do tungsténio ... 202
10.1.12 A deposição do tungsténio ... 206
10.1.13 Origem do tungsténio ... 208

CAPITULO XI - FASES TARDIAS DESENVOLVIDAS SOBRE OS "SKARNS" FORMADOS SOBRE MARMORES OU AQUELES ASSOCIADAS

11.1 Anfíbolas ... 211
11.2 Micas brancas ... 224
11.3 Epídotos ... 233
11.4 Clorites ... 239
11.5 Carbonatos ... 246
a) Calcites ... 246
b) Siderites oligoníticas ... 247

CAPITULO XII - METASSOMATISMO INCIDENTE SOBRE OS GRESO PELITOS METASSEDIMENTARES

12.1 Os greso-pelitos na área do jazigo ... 248
12.2 A associação Biot+Mosc+FK+Plagio+Qz ... 250
12.3 A associação Biot+FK+Qz±Plagio ... 250
12.4 Os piroxenitos ... 251
12.4.1 Os piroxenitos de tipo a) ... 254
12.4.2 Os piroxenitos de tipo b) ... 256
12.5 Os anfibolitos da associação mineral c) ... 261
12.5.1 Anfibolização dos piroxenitos de tipos a) e b) ... 261
12.5.2 Anfibolização dos kersantitos ... 262
12.6 A origem dos piroxenitos ... 262
12.7 Trocas de material na formação dos piroxenitos ... 270
12.8 Trocas de material na formação dos anfibolitos ... 285
12.9 A metassomatose dos Kersantitos de Cerdeirinha ... 291
12.10 Distinção composicional dos vários piroxenitos ... 298
a) Distinção entre piroxenitos derivados de kersantitos e de greso-pelitos ... 298
1º Diferenças ao nivel da rocha total ... 298
2º Diferenças observadas nas fases minerais ... 299
b) Distinção entre os piroxenitos derivados de distintos greso-pelitos ... 299
b1) Distinção entre os piroxenitos oriundos de greso-pelitos com e sem matriz original carbonatada ... 299
b2) Distinção entre os piroxenitos derivados de greso-pelitos sem matriz originalmente carbonatada. ... 301
12.11 Corneanas calco-silicatadas ou metassomatitos ? ... 301
12.12 A idade dos piroxenitos relativamente aos "skarns" ... 303
12.12.1 Os piroxenitos derivados de greso-pelitos metassedimentares ... 303
12.12.2 Os piroxenitos derivados dos Kersantitos ... 307
12.13 Cronologia da anfibolização ... 307

CAPITULO XII - CONCLUSÕES ... 310

REFERENCIAS ... 314

INDICE DE AUTORES ... 328
INDICE GERAL ... 332

VOLUME II

ANEXO 1 - ANALISES DE ROCHA TOTAL ... 347
ANEXO 2 - ARGILAS: CALCULO NORMATIVO ... 362
ANEXO 3 - ANALISES DAS CLINOPIROXENAS A MICROSSONDA ... 366
ANEXO 4 - ANALISES DAS IDOCRASES A MICROSSONDA ... 373
ANEXO 5 - ANALISES DAS GRANADAS A MICROSSONDA ... 378
ANEXO 6 - ANALISES DOS FELDSPATOS A MICROSSONDA ... 384
ANEXO 7 - ANALISES DAS BIOTITES A MICROSSONDA ... 394
ANEXO 8 - ANALISES DAS MOSCOVITES A MICROSSONDA ... 397
ANEXO 9 - ANALISES DAS ESFENAS A MICROSSONDA ... 400
ANEXO 10 - ANALISES DAS ANFIBOLAS A MICROSSONDA ... 403
ANEXO 11 - ANALISES DAS ESCAPOLITES A MICROSSONDA ... 406
ANEXO 12 - ANALISES DAS CLORITES A MICROSSONDA ... 408
ANEXO 13 - ANALISES DOS EPIDOTOS A MICROSSONDA ... 410
ANEXO 14 - ANALISES DOS CARBONATOS A MICROSSONDA ... 412

ESTAMPAS ... 415

CAPITULO I - INTRODUÇÃO

1.1 Objecto e objectivos da investigação efectuada

O propósito do presente trabalho de investigação consiste no estudo petrológico, petrográfico e geoquímico dos fenómenos de índole metassomática que presidiram à formação e à mineralização em scheelite dos níveis Silúricos calco-silicatados integrados no Domo de Covas, Vila Nova de Cerveira, NW de Portugal.

Os trabalhos correlativos, efectuados sob a orientação científica do Professor Doutor Miguel Montenegro de Andrade da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, cujas funções foram no último ano, por motivos administrativos, assumidas pelo Professor Doutor Manuel João Lemos de Sousa, da mesma universidade, desenvolveram-se no âmbito do protocolo de colaboração estabelecido entre esta Universidade e a U.A. 384 do CNRS, tendo nele intervido elementos afectos à Escola Nacional Superior de Minas de St Étiènne e à Universidade de Paris VI - Pierre et Marie Curie.

Por razões de ordem conjuntural, os estudos termo-químicos correspondentes e a investigação do papel dos granitóides da região na mineralização citada, inicialmente previstos para este trabalho, foram deliberadamente transferidos para investigações posteriores.

1.2 Os trabalhos de campo

Os trabalho de campo decorreram, paralelamente com os estudos laboratoriais e de gabinete, a partir de 1982. Prestaram valiosos contributos para o bom andamento da investigação, os Professores Doutor Michel Fonteilles, Doutor Michel Perrin, Doutor Bernard Guy, e particularmente o Doutor Daniel Garcia.

1.2.1 Amostragem: técnica, objectivos e localização

A amostragem efectuada visou a obtenção de materiais representativos da série metassedimentar da secção geológica de Moinho de Azevedo e das secções complementares indicadas na fig. 1.1, das distintas fácies de "skarn" acessíveis nas explorações do Domo de Covas e dos níveis

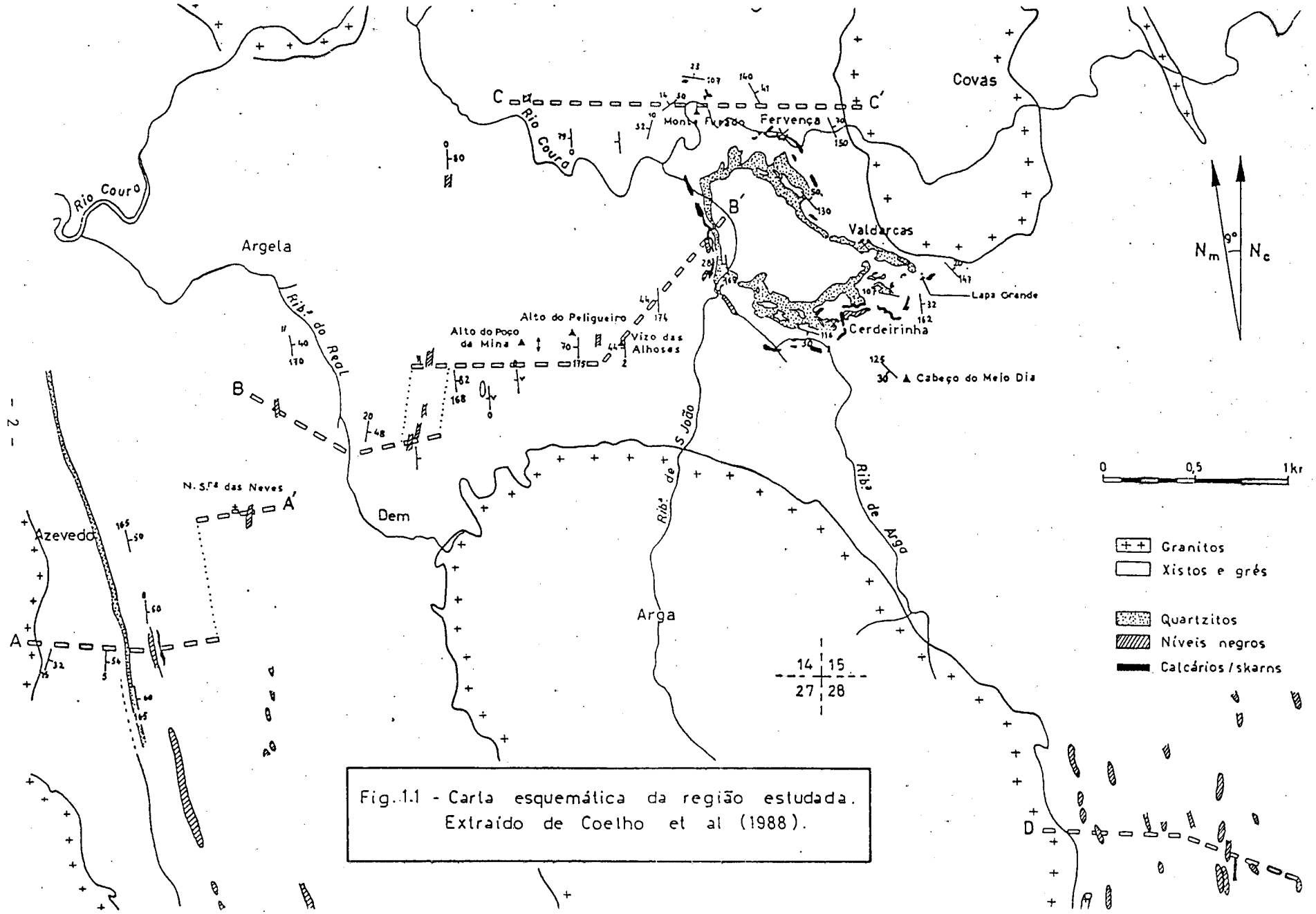


Fig. 1.1 - Carta esquemática da região estudada. Extraído de Coelho et al (1988).

estratigráficos adjacentes naquela área.

A recolha dos materiais da série aludida obedeceu a critérios suscitados pelas observações litológicas de terreno afectas à homogeneidade/heterogeneidade dos níveis, tendo em vista a caracterização geoquímica e lito-estratigráfica e também a apreciação da incidência do metamorfismo regional (integrado) nesses terrenos. Os estudos microscópicos efectuados paralelamente permitiram refinar sucessivamente a amostragem. As amostras recolhidas estão localizadas nas figs. 1.2, 1.3 e 1.4.

A colheita de amostras de "skarns" e dos níveis adjacentes, mais ou menos metassomatizados, decorreu da análise geométrica das fácies, à luz da teoria metassomática de Korzhinskii, e dos resultados petrográficos e geoquímicos que foram sendo obtidos. Neste capítulo a selecção de materiais isolados representativos de cada estádio/episódio metassomático encontrou forte oposição na sobreposição cronológica e espacial das paragéneses resultantes de sucessivos fenómenos percolativos. A localização das correspondentes amostras encontra-se nas figs. 1.5 a 1.15.

Das amostras recolhidas nos distintos contextos foram preparadas 638 lâminas delgadas, lâminas e superfícies polidas e foram efectuadas 558 análises à microssonda e 122 análises de rocha total.

1.3 Meios de trabalho movimentados

1.3.1 Meios humanos e técnicos

Várias foram as personalidades que prestaram a seu contributo técnico na execução de tarefas imprescindíveis à boa prossecução deste trabalho. Nomeadamente:

- Srs. Francisco Montenegro e Fernando Araújo da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto na conclusão de desenhos e gráficos;
- Srs. José Pinto e José Ferreira, do mesmo organismo, na feitura de lâminas delgadas;
- Staf técnico da Universidade de Pierre et Marie Curie-Paris VI, na feitura de lâminas delgadas e superfícies polidas;
- Mlle Chantall, da Escola Nacional Superior de Minas de St Étiènne, também na preparação de lâminas delgadas e superfícies poli-

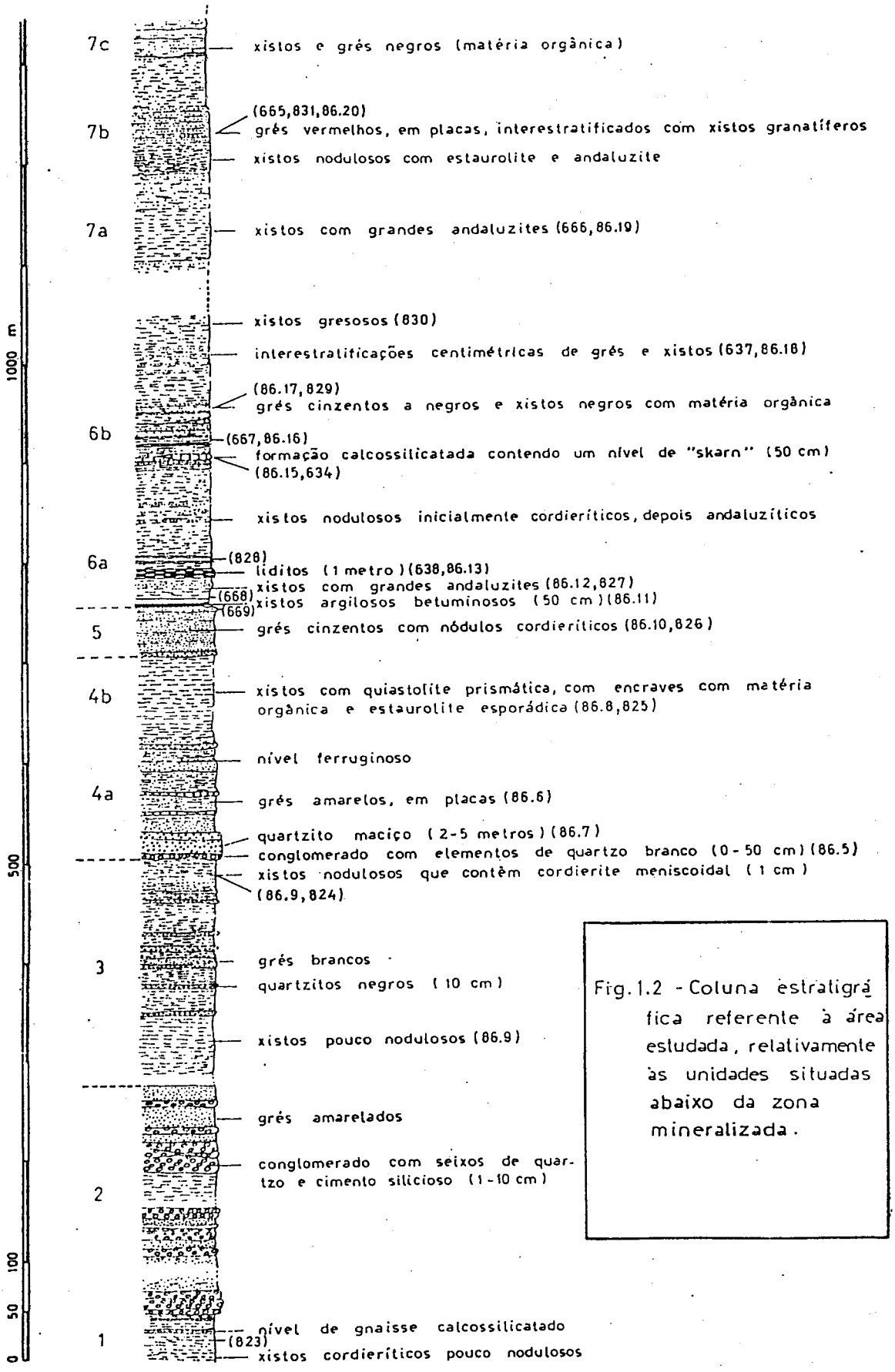


Fig. 1.2 - Coluna estratigráfica referente à área estudada, relativamente às unidades situadas abaixo da zona mineralizada.

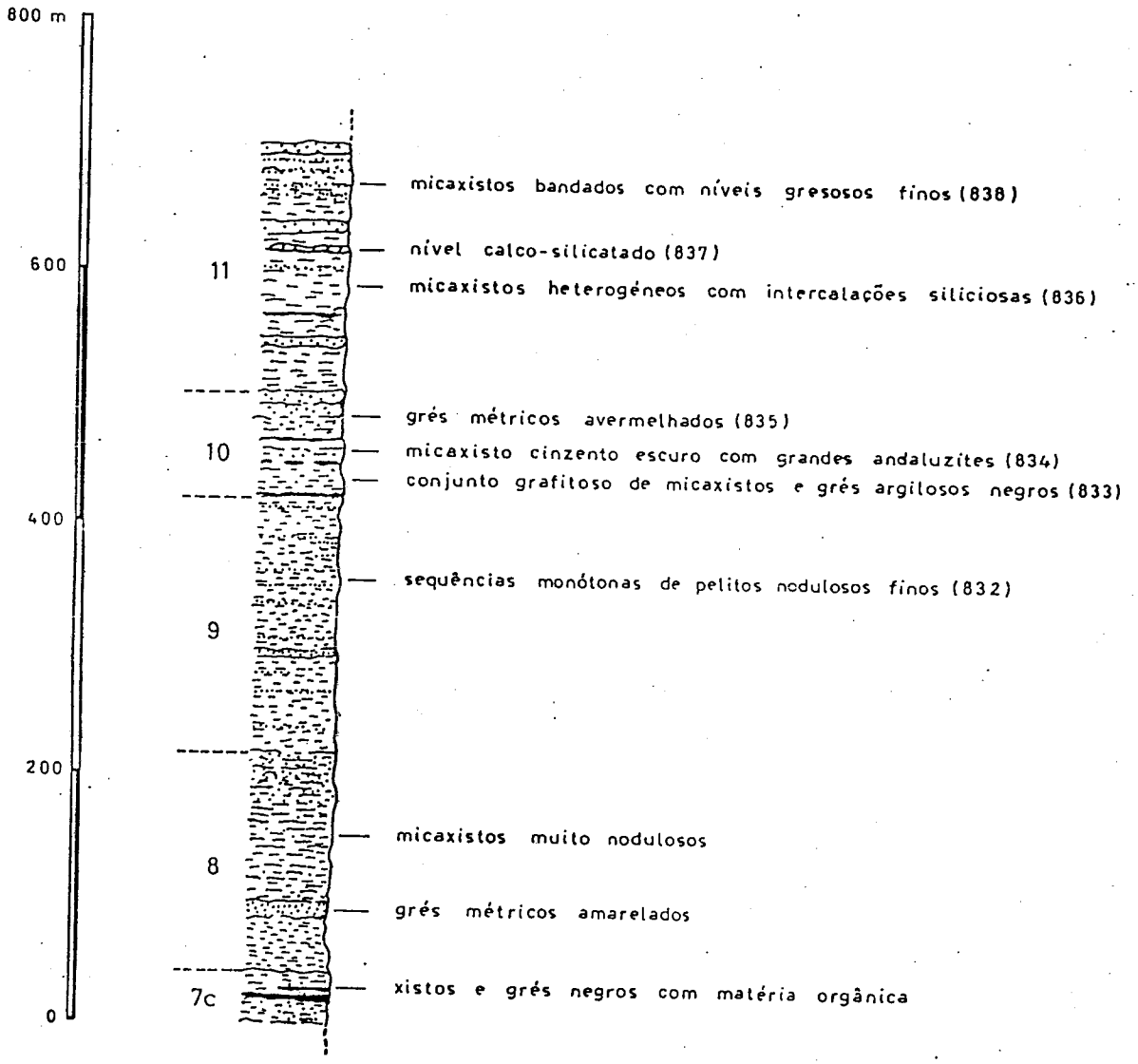


Fig. 1.3 - Coluna estratigráfica referente à área estudada relativa às unidades situadas acima da zona mineralizada.

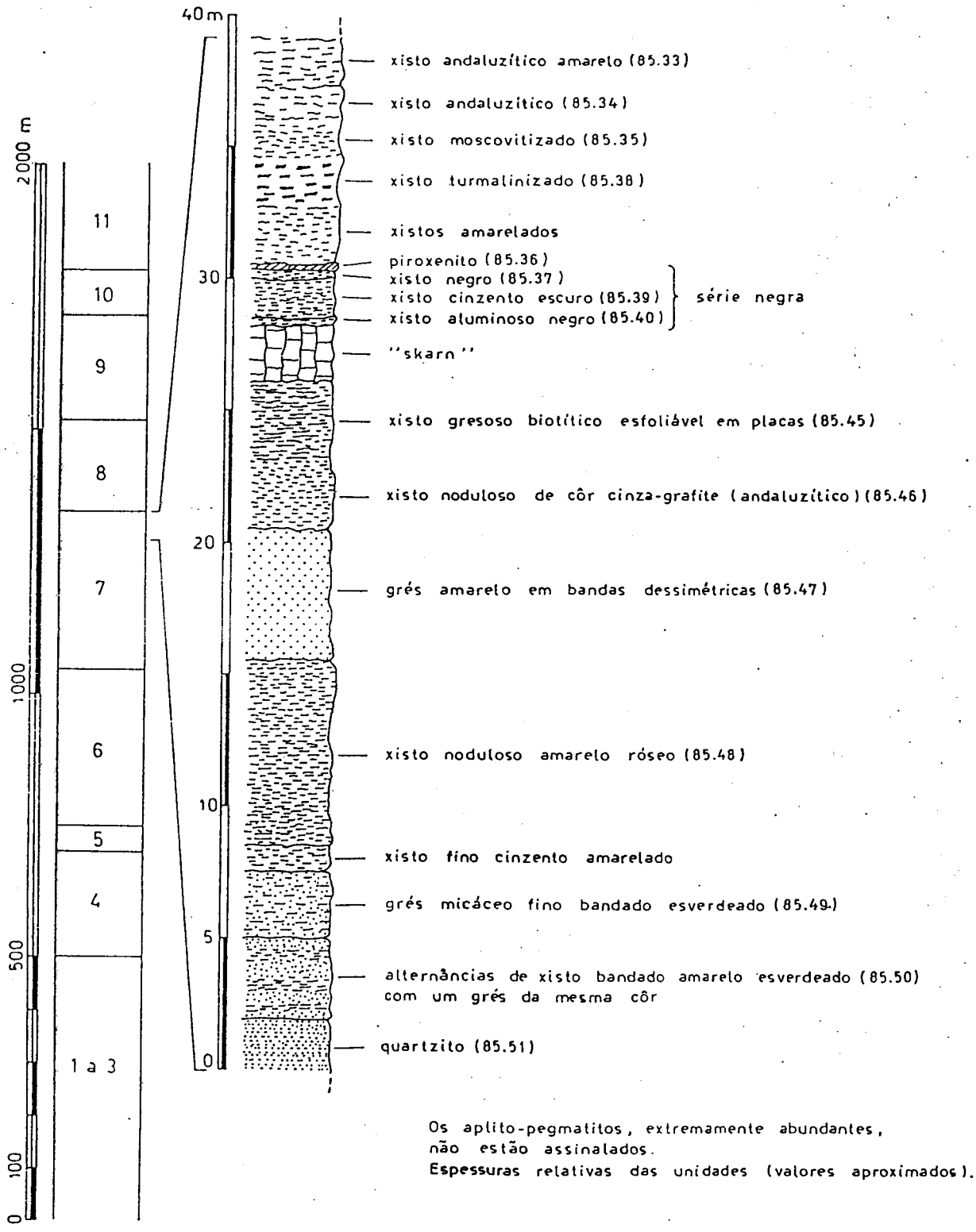


Fig. 1.4 - Coluna estratigráfica detalhada referente às unidades da zona mineralizada.

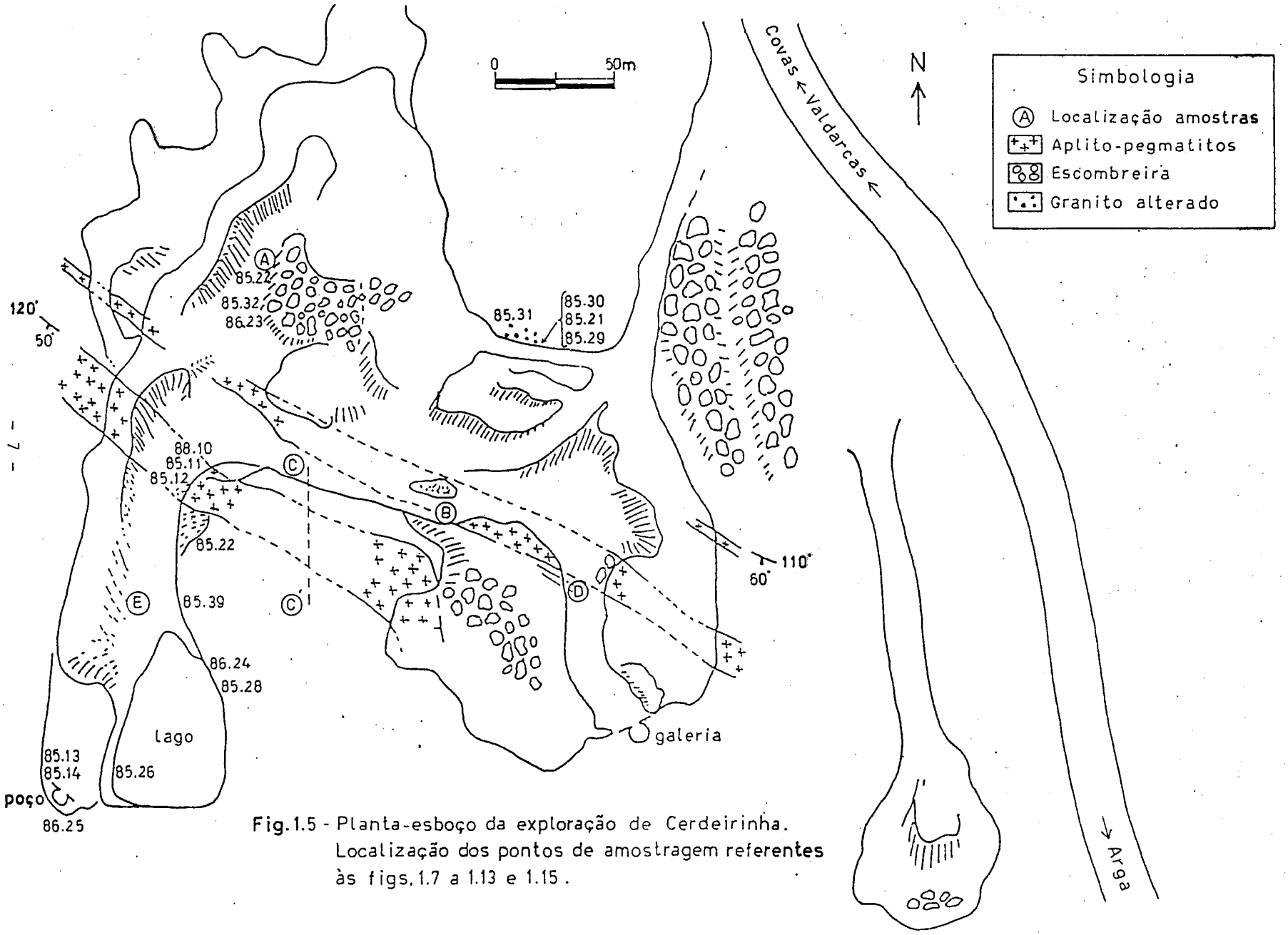


Fig.1.5 - Planta-esboço da exploração de Cerdeirinha. Localização dos pontos de amostragem referentes às figs. 1.7 a 1.13 e 1.15.

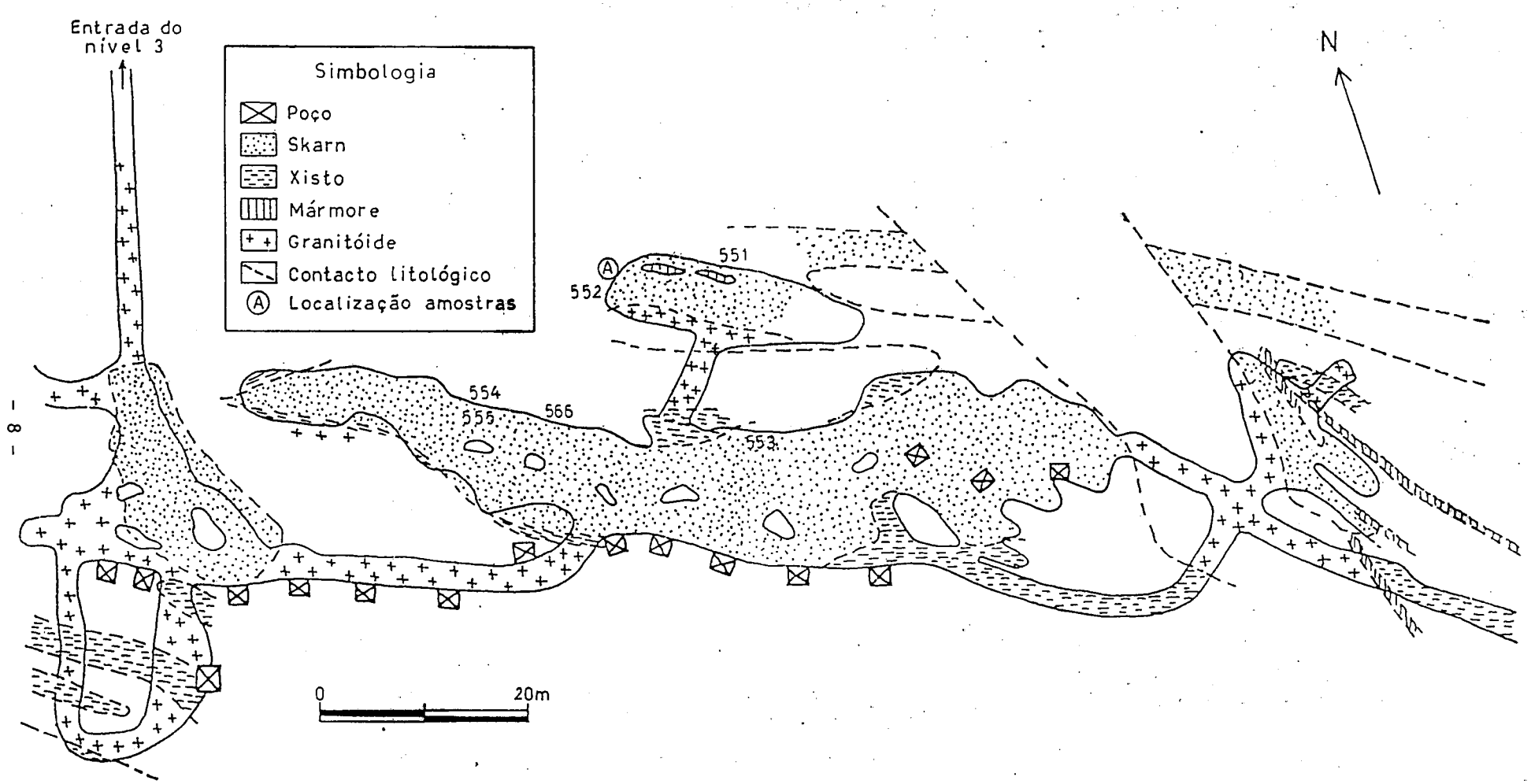


Fig.1.6 - Planta-esboço do sector Este do nível 3 da Mina de Valdarcas. Localização dos pontos de amostragem referentes à fig.1.14.

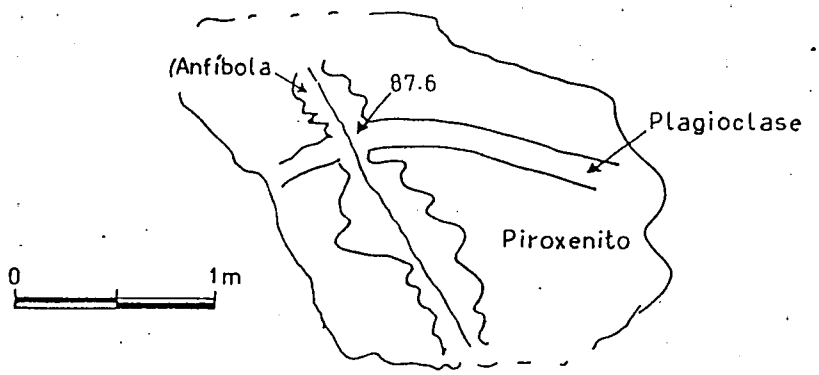


Fig.1.7 - Localização detalhada da amostragem recolhida no local Ⓐ assinalado na fig.1.5.

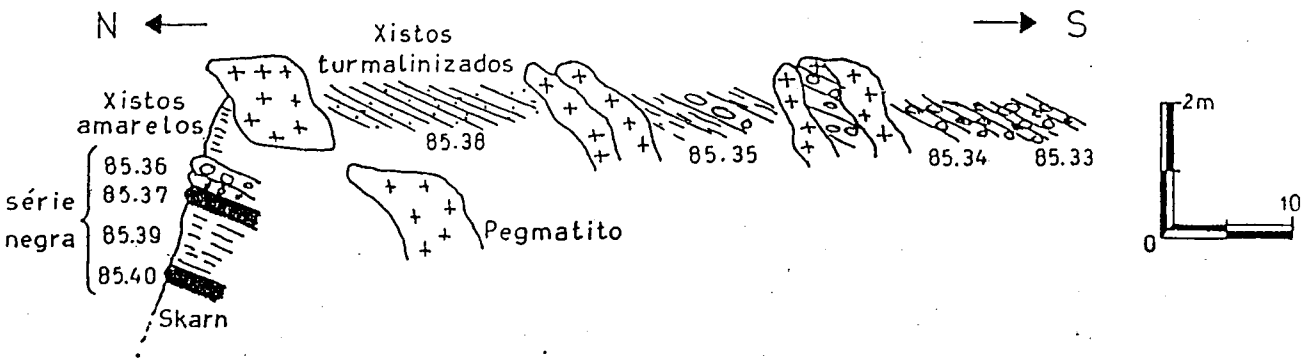


Fig.1.8 - Localização detalhada da amostragem recolhida ao longo do perfil Ⓒ - Ⓒ' assinalado na fig.1.5.

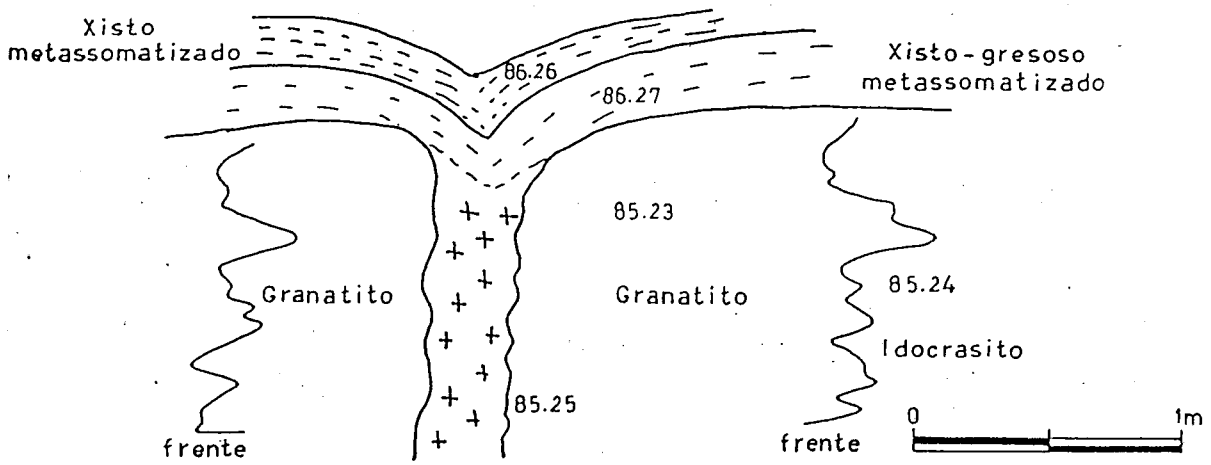


Fig.1.9 - Localização detalhada da amostragem recolhida no local Ⓐ assinalado na fig.1.5.

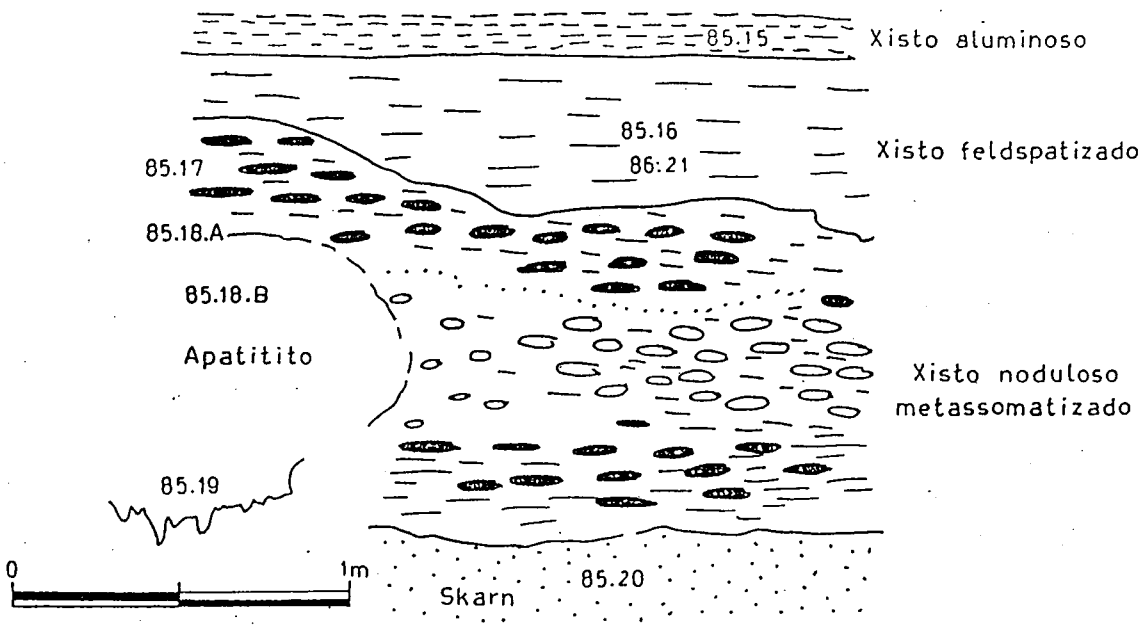


Fig.1.10 - Localização detalhada da amostragem recolhida no local Ⓔ assinalado na fig.1.5.

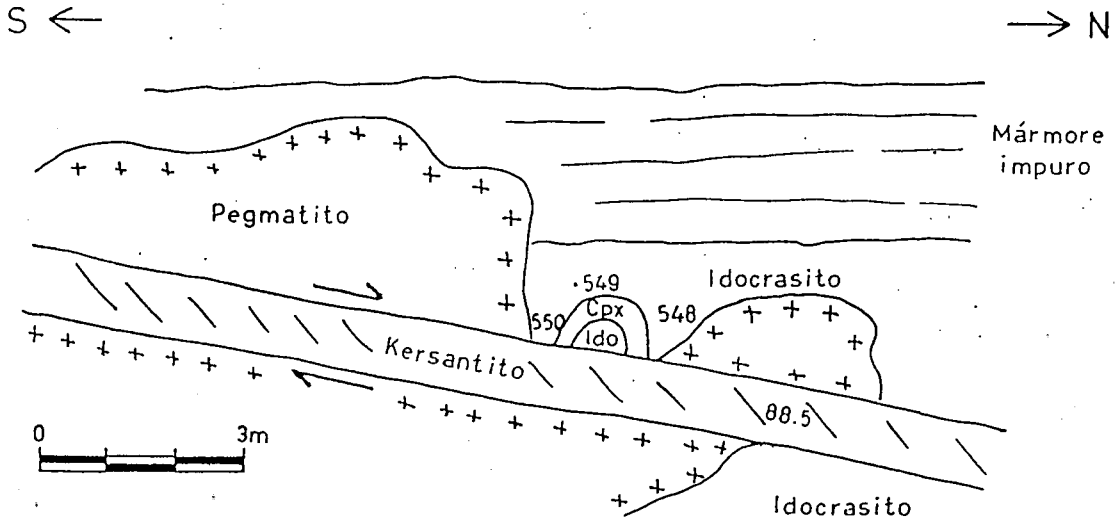


Fig.1.11 - Localização detalhada da amostragem recolhida no local Ⓓ assinalado na fig.1.5 .

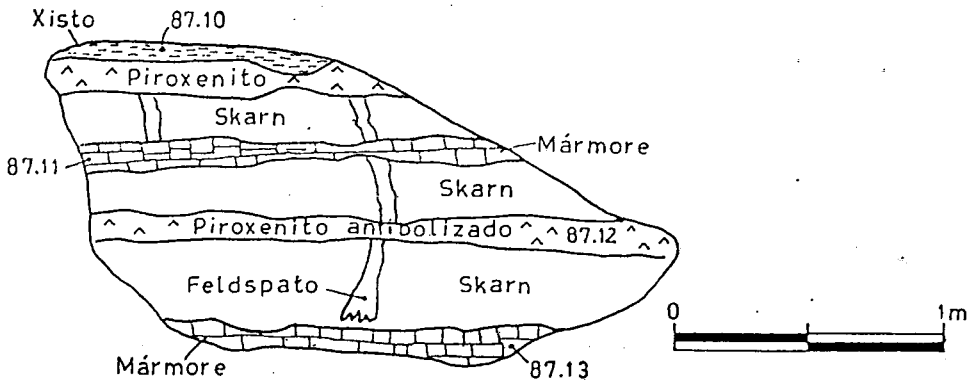


Fig.1.12 - Localização detalhada da amostragem recolhida no local Ⓐ assinalado na fig.1.5 .

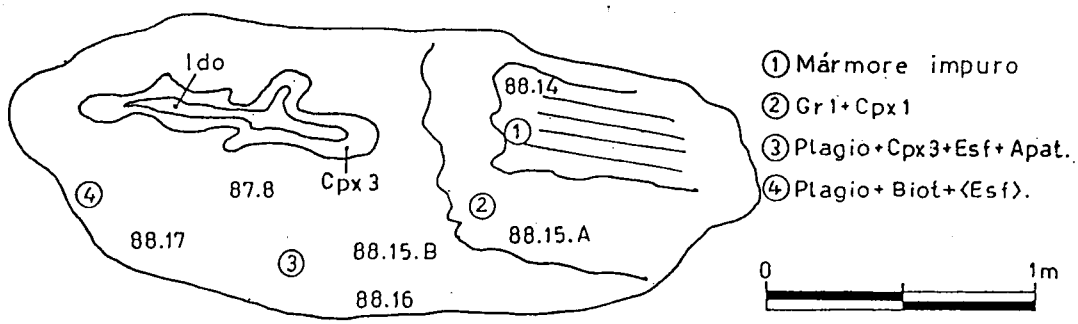


Fig.1.13 - Localização detalhada da amostragem recolhida no local Ⓐ assinalado na fig.1.5 .

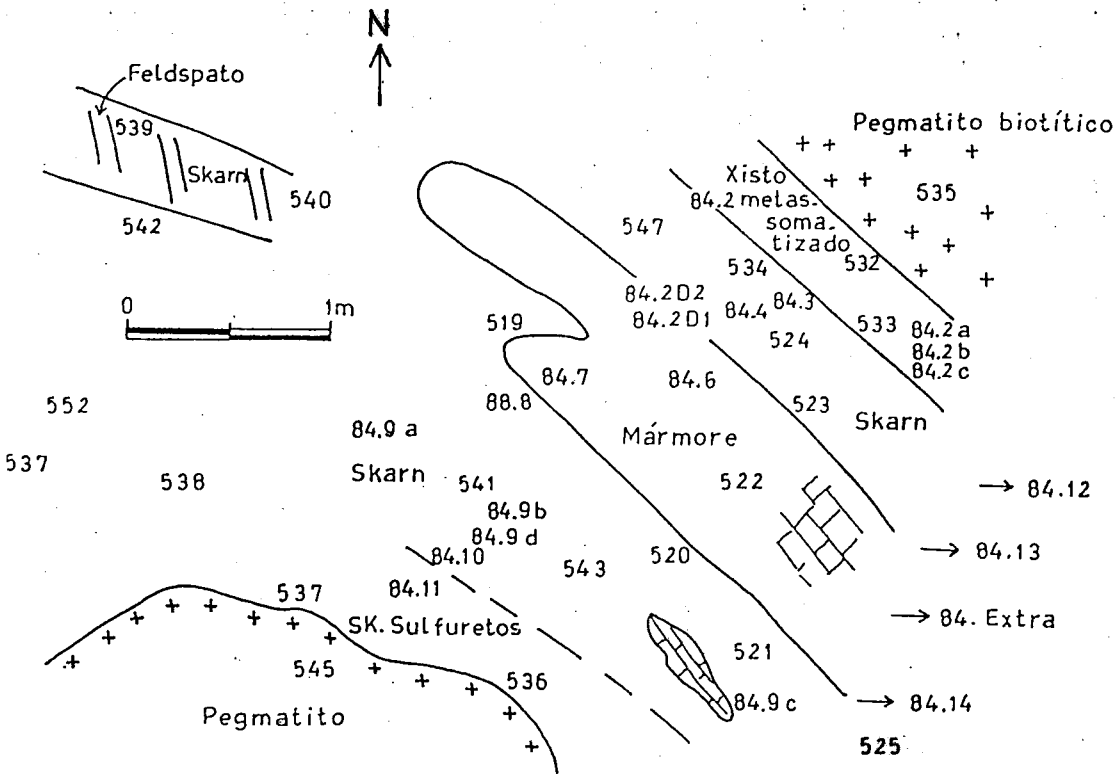


Fig.1.14 - Localização detalhada da amostragem efectuada na frente de exploração do nível 3 da Mina de Valdarcas assinalado com Ⓐ na fig.1.6 .

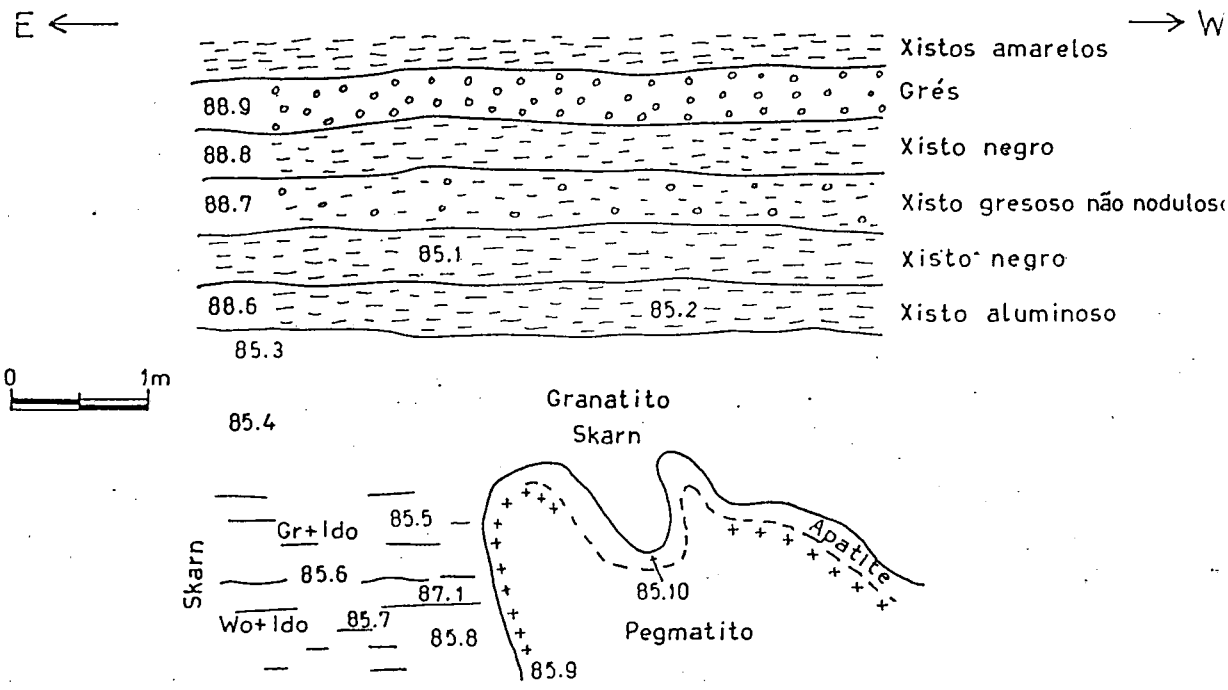


Fig.1.15 - Localização detalhada da amostragem efectuada no local Ⓑ assinalado na fig.1.5 .

das;

- Engº J.Gruffat, da mesma escola, na execução de análises em Fluorescência de Raios X;

- Mr Remin da Universidade de Pierre et Marie Curie e equipas homólogas da Universidade de Clermont Ferrand, da Escola de Minas de Paris - Fontainebleau e Dr. Farinha Ramos e Sr. Fernando do Laboratório de Geologia e Minas do Porto, na assistência técnica durante as secções de microssonda electrónica;

-. Sr. José Machado no tratamento de películas fotográficas;

- Madame Loredane Santangelo, da Escola Nacional Superior de Minas de St Étienne, no secretariado durante a nossa permanência em França.

1.3.2 Meios analíticos, metologias utilizadas

Os dados de natureza analítica de que dispusemos na presente investigação repartem-se em dois grandes grupos: as referentes a análises de rocha total e as análises efectuadas sobre fases minerais.

Os primeiros foram obtidos por Fluorescência de Raios X e os segundos por análise à Microssonda Electrónica.

a) Análises por Fluorescência de Raios X

Os respectivos trabalhos laboratoriais de preparação das amostras foram levados a cabo na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e ultimados na Escola Nacional Superior de Minas de St Étienne.

Os elementos maiores Si, Al, Fe, Mg, Mn, Ca, Na, K, Ti, P foram doseados sobre pérola fundida com tetraborato de lítio, tendo os elementos traço sido analisados em pastilha de rocha reduzida a pó e misturada com cera.

O Engº J.Gruffat executou as análises num Espectrómetro PW 1404 de tubo de ródio, instalado na Escola Nacional Superior de Minas de St Étienne.

b) Análises efectuadas em microssonda electrónica

As análises das várias fases minerais, efectuadas nas instituições atrás mencionadas, tiveram por suporte microssondas Camebax de três ou

quatro espectrografos, por nós intercalibradas, e incidiram sobre lâminas delgadas pólidas numa face, metalizadas com carbono.

1.3.3 Apoio informático

O processamento automático deste texto e a elaboração da generalidade das tabelas, desenhos e gráficos constantes do vertente trabalho de tese foi por nós integralmente efectuado, com o apoio, quer de software comercial, quer de programas especificamente elaborados ou por nós adaptados para o efeito, sob MSDOS COMPAQ, v 4.0.

Para além do software especificamente criado pelo autor, não publicado, recorremos designadamente a:

- "Wordstar Professional V4" no tratamento de texto e pequenas tabelas;
- Reflex v1.1, da Borland, na criação e tratamento de ficheiros de dados, impressão de tabelas de análises químicas e feitura de gráficos;
- "Draw", "Write" e Paint" em ambiente "Windows 286", na criação de desenhos e esboços gráficos;
- "Statgraf" no tratamento gráfico-estatístico dos dados analíticos;
- "Amph.pas", "Garnet.pas" e "Pyrox.pas" criados por J.L.Bouchardon, da Escola Nacional Superior de Minas de St Étiènne, traduzidos e adaptados pelo autor, para o cálculo de formulas estruturais de anfíbolas, granadas e clinopiroxenas;
- "HP.pas" criado por J. Moute da E.N.S.M.St.Étiènne, modificado por J.L.Bouchardon e corrigido, adaptado e traduzido pelo autor, na elaboração de diagramas XY e triangulares, em plotter HP 7475 A;
- "CIPW" de Listel, "CIPW" IN IGPET, Terra Softa, e "Norma" de Félix Azenhais Mendes, corrigido pelo autor, no cálculo de normas CIPW e dos correspondentes parâmetros Lacroix;
- "Thermo, version 3B" de Perkins et al (1987), na execução de cálculos termodinâmicos e químicos.
- "MinCalc", "Anfíbolas" e "AnfiClas", gentilmente cedidos pelo Professor Doutor Frederico Sodré Borges, da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, no cálculo de formulas estruturais de biotites e

anfíbolas e na classificação destas últimas.

1.3.4 Apoio financeiro e administrativo

No suporte financeiro, indispensável ao desenvolvimento dos trabalhos e deslocações atinentes à vertente investigação, intervieram vários organismos no âmbito do intercâmbio acima referido. A saber:

- O INIC, entre 1982 e Fevereiro de 1988, em comparticipações nas deslocações aos estrangeiro e nas despesas relativas a trabalhos laboratoriais e de terreno;

- O Ministério dos Negócios Estrangeiros Francês nas despesas de estadia em França do autor e na deslocação a Portugal de membros da U.A. 384 do CNRS;

- O Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e a Escola Nacional Superior de Minas de St Étiènne no proporcionamento dos materiais de desgaste atinentes aos meios técnicos e humanos disponíveis nas respectivas instalações;

- O próprio autor ao custear as incontáveis despesas de aquisição de meios informáticos, bibliografia, materiais de desenho e fotografia, equipamentos de terreno, fotocópias e deslocações, não suportados pelos organismos anteriores.

1.4 Agradecimentos

Ao mestre insigne Professor Doutor Miguel Montenegro de Andrade agradecemos os amplos ensinamentos do domínio da petrografia, a confiança em nós depositada e o incondicional apoio, com que sempre nos honrou, na trajectória difícil que conduziu a bom termo as nossas investigações.

Ao Professor Doutor Michel Fonteilles, reconhecido especialista na matéria, agradecemos a iniciação ao tema, a transmissão da sua larga experiência neste domínio e os vitais conselhos correlativos.

Ao Dr. Daniel Garcia estamos penhorados pelas longas e proveitosas discussões que mantivemos e pelo constante interesse e acompanhamento dos nossos trabalhos.

De igual modo reconhecemos a deferência e os contributos prestados

pelas opiniões formuladas pelos Professores Doutores Frederico Sodré Borges, Fernando Noronha, Michel Perrin e Bernard Guy e pela Drª Manuela Marques.

Ao Professor Doutor Manuel João Lemos de Sousa estamos gratos pela abertura que nos dispensou na exposição das nossas dificuldades e pelos pareceres experientes e doutos que nos facultou sempre que solicitado.

Ao Engº Rocha Gomes devemos o reconhecimento não só pelo interesse vivo que sempre manteve pelos nossos trabalhos, as preciosas indicações que o seu conhecimento da região proporcionou, o acesso à documentação correlativa, como também a formação que como mestre nos concedeu.

Ao Professor Doutor Eurico Pereira endereçamos o nosso obrigado pelas informações cedidas relativamente a formações do Paleozóico do Norte de Portugal e pelas visitas de terreno referentes a este assunto que connosco efectuou.

Ao staf técnico supra referido, que por várias formas empenhadamente colaborou na execução das suas tarefas, estamos também gratos.

CAPITULO II - A AREA ESTUDADA

2.1 Localização

O jazigo tungstífero de Covas, objecto deste estudo, situa-se no concelho de Vila Nova de Cerveira, a uma escassa vintena de quilómetros de Caminha, no Distrito de Viana do Castelo, Província do Minho, Noroeste de Portugal. fig. 2.1.

Esta área, acantonada a Oeste do acidente Vila Nova de Cerveira-Mesão Frio, está coberta pela folha 1-C, Caminha, da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50.000, e enquadra-se num domínio mais vasto, que abarca simultâneamente terrenos dos concelhos de Caminha, Paredes de Coura, Ponte de Lima e Vila Nova de Cerveira, onde desde longa data, vários achados de ouro, tungsténio, e estanho têm vindo a constituir alvo de explorações intermitentes, de carácter essencialmente artesanal.

2.2 Fisiografia regional

De morfologia marcadamente acidentada, devida à acção da erosão diferencial que salienta as diferenças de constituição litológica, esta região, que tem nas imediações de Labrujó (871 metros) e na Serra de Arga os seus pontos mais elevados (747 metros na Pedra Alçada), é, no entanto, convenientemente servida pela rede viária nacional e por variadíssimos caminhos florestais.

A região é compartimentada pelas três bacias hidrográficas dos rios Minho, Lima e Ancora, que apesar de se encontrarem próximos dos respectivos perfis de equilíbrio, vêm na sua rede subsidiária algumas expressões de juventude, como é o caso de certos troços xistentos do rio Coura e dos seus afluentes Ribeira de Arga e Ribeira de S.João. Um dos interflúvios, mais notáveis, definidos pela rede hidrográfica, é ocupado pela Serra de Arga, cujo cimo aplanado representa uma superfície residual (800 metros). Na verdade, de uma forma geral, salvo poucas excepções, são as manchas graníticas que ocupam os zonas mais elevadas da região.

Ao longe, a Sul, a serra de Arga, domina sobranceiramente, uma região, delimitada a Norte pelo rio Coura e pela mancha do granito de

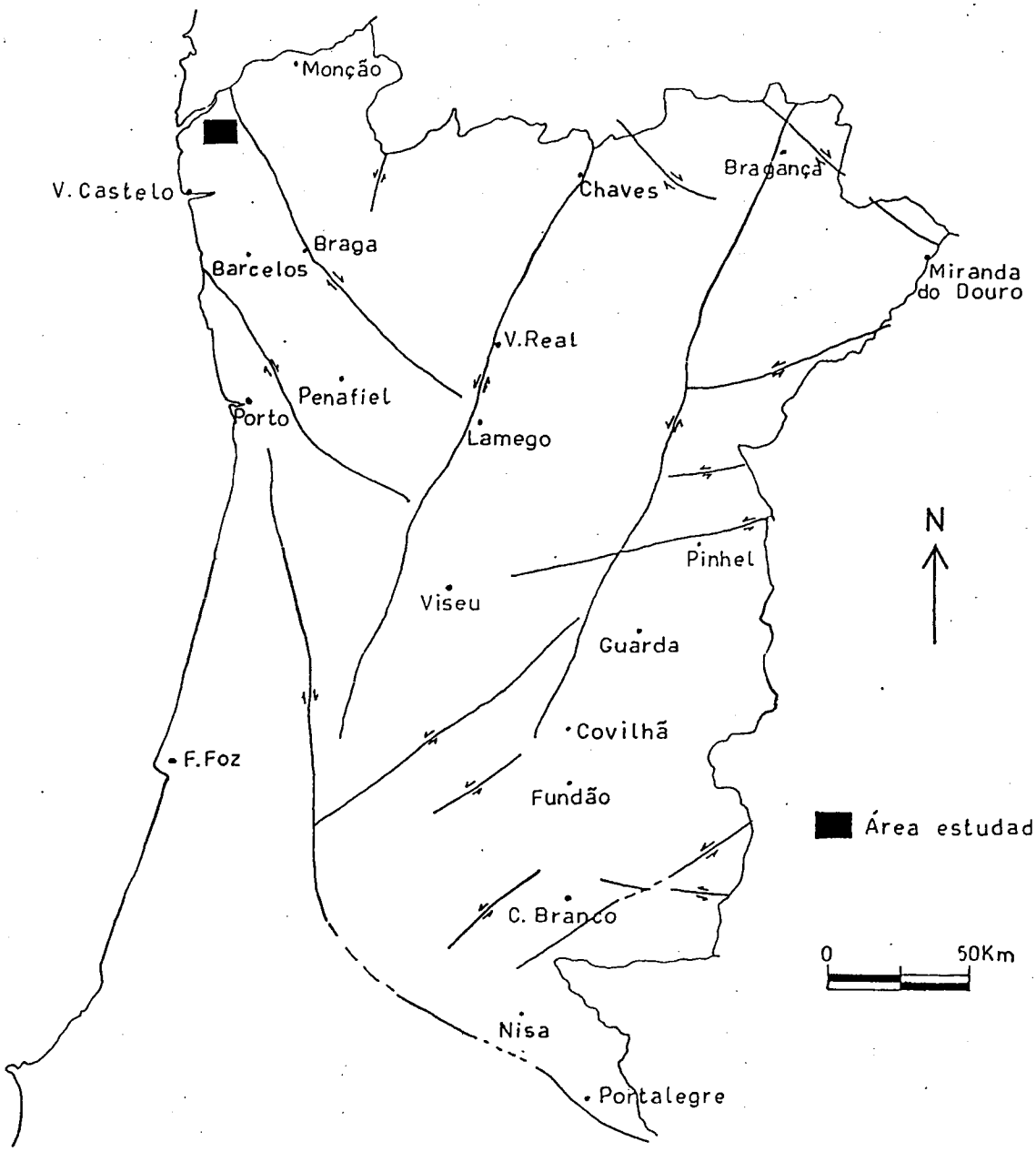


Fig.2.1 - Localização da região estudada. Carta de base segundo Ferreira et al (1988).

Covas, a Oeste pela Ribeira de São João e a Sul pela Ribeira de Arga e pelo Cabeço do Meio Dia, que se distingue pela existência de várias explorações recentes de tungsténio dispostas numa geometria grosseiramente circular, que tem sido, por vezes, apelidada de "janela de Covas". Uma descrição detalhada da geomorfologia da região encontra-se na notícia explicativa da folha 1-C, Caminha , da Carta Geológica de Portugal, à escala 1:50.000.

2.3 Contexto geológico

O vasto domínio em questão, pertencente à terminação NW da unidade estrutural Centro-Ibérica, Julivert et al (1974), integra-se no arco hercínico Ibero-Armoricano, sendo genericamente constituído por terrenos Paleozóicos deformados, média a fortemente metamorfizados, através dos quais irrompem granitóides, também hercínicos. Destes salientam-se, na área em estudo, as manchas de Moledo, Lanhelas, Vila Nova de Cerveira/Gondarém/Sopo, Serra de Arga e Covas. Os granitóides, que ora ocupam os núcleos de antiformas intravestefalianos, ora se manifestam completamente discordantes, Dias (1987), revelam composições variáveis de granodioritos a leucogranitos. Uma densa rede de aplito-pegmatitos ocorre na região, com especial ênfase para o sector da "janela de Covas".

A "janela de Covas" corresponde ao afloramento de um domo estrutural, que afectou localmente a série metassedimentar, e cujo contorno é cartograficamente sublinhado por uma notável nível quartzítico, acompanhado, por bancadas descontínuas de "skarn". Fig. 1.1.

A série metassedimentar é fundamentalmente constituída por terrenos do Paleozóico, que assentam, próximo de Azevedo, no Complexo Xisto-Grauváquico Ante-Ordovícico e ascendem progressivamente para Este até ao Silúrico Superior, Coelho et al (1988). Litologicamente esta série é dominada por metamorfitos derivados principalmente de xistos argilosos e de grés pelíticos, conquanto que evidencie, em diferentes níveis estruturais, também a presença de outros metamorfitos oriundos de quartzitos, liditos, grés líticos, calcários, e de níveis carbonosos, Coelho et al (1988).

Estas características são observáveis também na região a Sul, folha 5-A, Viana do Castelo, da Carta Geológica de Portugal à escala

1:50.000, onde é possível, para além de confirmar as hipóteses interpretativas já configuradas a Norte, completar o estabelecimento da coluna lito-estratigráfica do sector, Figs 1.2 a 1.4.

O metamorfismo regional que atinge a região é dos mais elevados observáveis em toda a zona Centro-Ibérica, Julivert et al (1974). Com efeito, encontram-se nesta região associações minerais do tipo almandina-horneblenda actinolítica-andesina, em rochas quartzo-feldspáticas e andaluzite-estaurolite-moscovite-biotite nas rochas pelíticas.

A intensidade atingida pelo metamorfismo regional, não só obliterou uma boa parte das estruturas sedimentares primárias, como também camuflou os efeitos de metamorfismo de contacto associado à implantação dos granitóides e dos filões aplito-pegmatíticos, excepto nos suas periferias imediatas.

2.4 Principais publicações referentes à região

Apesar de existir um número considerável de publicações atinentes à geologia desta região, estamos longe de possuir um bom conhecimento sobre este domínio, facto que fica a dever-se às suas variedade e complexidade composicional e estrutural.

Entre os trabalhos referidos na bibliografia anexa, são de salientar, por tratarem mais de perto o tema em questão, as publicações de:

Bayer (1968), Bronkorst & Farinha (1979), Coelho et al (1985, 1988), Conde et al (1971), Dias (1983/85, 1984, 1987), Dias & Boullier (1985), Ferreira (1981), Ferreira et al (1988), Fonteilles & Garcia (1985), Garcia et al (in prep), Govare (1984), Neiva (1944, 1954a e b), Neiva & al (1956), Romariz (1969), Salemink et al (1986, 1987), Teixeira & Assunção (1961), Teixeira et al (1972) e Thadeu (1973).

2.5 Trabalhos mineiros na região

Por razões económicas de mercado, actualmente, encontra-se praticamente paralisada toda a indústria extractiva de metais na região.

Até 1979, de uma forma mais ou menos contínua, a área coberta pela folha 1-C, Caminha, da Carta Geológica de Portugal, à escala 1:50.000,

e suas circum-vizinhas, foram palco de inúmeras explorações de pequena a média dimensão, incidentes sobre aluviões, filões aplito-pegmatíticos e "skarns". Os dois primeiros tipos serviram à exploração de cassiterite, volframite, tantalite e columbite, enquanto no terceiro o interesse convergiu principalmente em scheelite e em volframite subordinada.

Os "skarns" da área do Domo de Covas foram alvo, entre outras, de quatro explorações significativas de tungsténio, a saber: Cerdeirinha, Valdarcas, Lapa Grande e Fervença, distribuidas por várias concessões, Fig. 2.2.

As reservas estimadas em 1980 pela companhia Union Carbide Geotécnica Portuguêsa, que operava naquela área, cifravam-se em cerca de 923 mil toneladas com o teor médio 0.78% de WO3, 67% dos quais correspondem a scheelite e 33% correspondem a volframite. Das reservas apontadas, aproximadamente 685 mil toneladas encontram-se concessionadas, fig. 2.2.

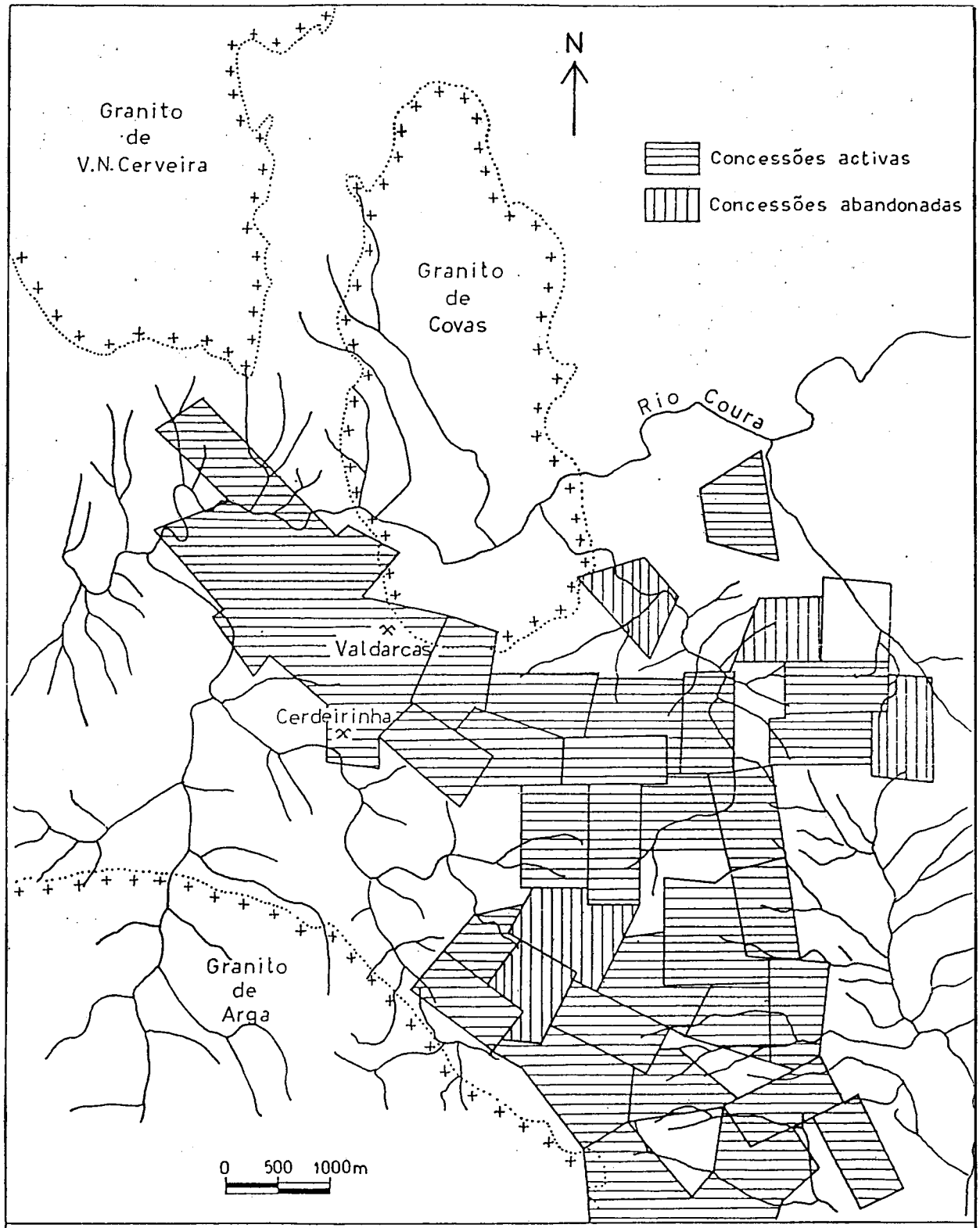


Fig. 2.2 - Distribuição das concessões na área do Domo de Covas reportada a 1980. O Mapa de base e os dados estão de acordo com elementos fornecidos por Union Carbide Geotécnica Portuguêsa, Assistência Mineira, Lda.

CAPITULO III - A SERIE ESTRATIGRAFICA

3.1 Litoestratigrafia e cronologia

As unidades estratigráficas, que no Domo de Covas, enquadram o jazigo tungstífero de Covas, prolongam-se para Oeste, até próximo de Caminha, através de um vasto sinforma, de eixo com orientação Norte-Sul.

Até há pouco tempo, os terrenos do Domo de Covas eram agrupados em dois conjuntos, consoante a posição relativa às unidades mineralizadas e às assentadas quartzíticas imediatamente subjacentes. Nesta conjuntura, Conde et al (1971), consideram:

1) Um conjunto de unidades, formadas por micaxistos pelíticos, que designam por "xistos superiores", e que atribuem ao Silúrico;

2) um segundo grupo de estratos, constituídos por micaxistos psamíticos e pelíticos, apelidados de "xistos inferiores", que admitem poderem pertencer ao Precâmbrico Superior e/ou ao Câmbrico.

Estes autores supõem ainda que, quer os níveis mineralizados de "skarn", quer os quartzitos infrajacentes, representam o Ordovícico.

No sentido de, não só esclarecer a constituição detalhada da série estratigráfica, como também de proceder à sua correcta integração regional, Coelho et al (1988), procederam ao estabelecimento de um longo perfil geológico, de orientação Oeste-Este, normal à orientação da estrutura regional, que uniu os terrenos reconhecidamente atribuídos ao Complexo Xisto-Grauváquico Ante-Ordovícico, das cercanias de Azevedo, às unidades do Domo de Covas, Fig. 1.1.

Do estudo de Coelho et al (1988), focamos os seguintes aspectos:

a) Os terrenos estudados, constituem o grande sinforma, supra-referido, cujo flanco Este corresponde simultâneamente à "vertente" Oeste do Domo de Covas, figs 1.1, 3.1 e 3.2.

b) A acentuada diferenciação das litologias observáveis, garante, com certa segurança, a inexistência de repetições de estratos devidas a causas tectónicas;

c) As unidades 1 a 3 daqueles autores, fig. 1.2, são atribuídas ao Complexo Xisto-Grauváquico Ante-Ordovícico. A unidade 2, caracterizada



Secção BB': Sector a norte do granito de Arga.



Secção CC': Margem norte do Rio Coura.
Os granitos e aplito-pegmatitos que cruzam a série não estão representados.

Fig. 3.1 - Secções geológicas BB' e CC' da área estudada, assinaladas no mapa da fig. 1.1. Extraído de Coelho et al (1988).

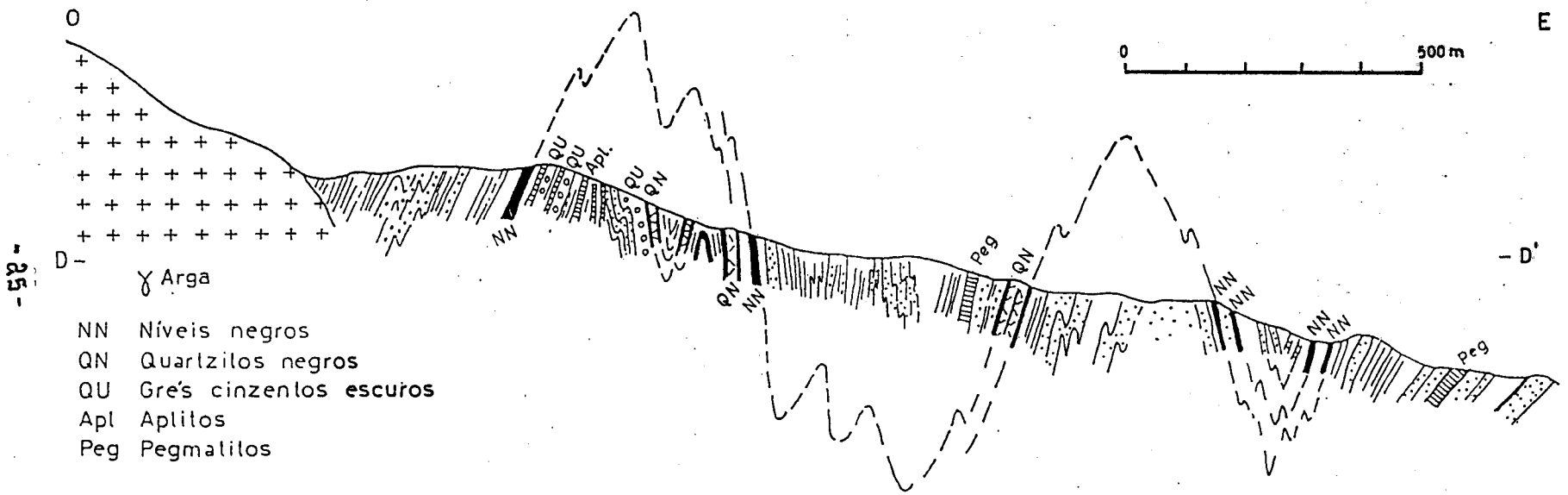


Fig. 3.2 - Secção geológica Oeste - Este na série metassedimentar a leste do maciço de Arga. Veja-se localização na fig.1.1. Extraído de Coelho et al. (1988).

pela presença de bancadas de um conglomerado de elementos de quartzo aglutinados por um cimento silicioso, é identificada com a formação de S.Domingos, aflorante na região de Valongo, próxima do Porto;

d) A passagem da unidade 3 à unidade 4, que se inicia por um conglomerado, agora de elementos mais angulosos e sem cimento siliciso, distinto do da unidade 2, marca uma vincada mudança no regime sedimentar. A unidade 4 corresponderia, da base para o topo, aos quartzitos Armoricanos e aos xistos do Llanvirniano e Llandeiliano;

e) A unidade 5, que comporta um grés fino com nódulos feldspáticos, muito típica, assemelha-se fortemente ao níveis Caradocianos, aflorantes na área da folha 9D, Penafiel, do Mapa Geológico de Portugal;

f) Com a unidade 6, distintamente aluminosa, surge pela primeira vez nesta série, matéria orgânica interestratificada num conjunto pelítico. Materializam esta matéria orgânica, para além da matéria orgânica sedimentar dispersa, alguns níveis de ampelitos e de liditos. Estão, também, aqui presentes dois níveis calco-silicatados ("skarns");

g) A unidade 7, muito possante, prima pela sua notável monotonia. Nela se salientam, porém, três conjuntos muito importantes:

- algumas assentadas extremamente ricas em andaluzite, a escassas centenas de metros de Nª Sª das Neves;

- um pouco acima na série, junto à capela de Nª Sª das Neves, uma sequência de micaxistos e de grés, com pequenas granadas disseminadas, bem visíveis a olho nu;

- e, especialmente, ainda mais acima, bancadas de micaxisto e grés sobrepostas por um nível grafitoso, que no seu prolongamento para SSE, proporcionaram a Romariz (1969), uma fauna Graptolítica LLandoveriana. Esta sequência, que integra um discreto nível calco-silicatado, identifica-se com a ocorrente na área mineralizada no Domo de Covas, com a qual é possível, aliás, estabelecer correlação lateral;

h) A unidade 7 sucedem-se algumas outras, em que é patente uma progressiva verticalização dos estratos, tendência que, aliás, já nas unidades anteriores se desenhava. No Alto do Peligueiro, unidade 11, é-nos dada a observar a existência de dobras em "M" e de crenulações que nos indicam tratar-se da zona de charneira do sinforma. A unidade 11, corresponde, portanto, ao nível estratigráfico mais elevado do sector a Oeste do acidente Vila Nova de Cerveira-Mesão Frio. Entre a unidade 7 e

a unidade 11, são de destacar:

- o conjunto pelítico da unidade 9, interestratificado com finos níveis siliciosos, que pela sua monotonia constitui uma boa referência cartográfica;

- a existência, na unidade 10, de assentadas grafitosas, numa sequência negra, associada a um grupo de grés vermelhos.

i) . Entre a unidade 11 e o Domo de Covas observa-se uma sequência de unidades, que com certa facilidade, correlacionamos com as unidades 7 a 10. Todavia, constantam-se algumas variações laterais, que são, na verdade, comuns nesta série. A saber:

- passagens laterais de grés argilosos negros e de liditos a quartzitos brancos;

- variação significativa da espessura dos níveis negros;

- natural variação do grau de metamorfismo regional e da consequente expressão paragenética.

Correlativamente é, ainda, de destacar, que:

1) Face ao atrás exposto, e em particular nas alíneas d), e), f) e g), a polaridade da série é positiva;

2) A formação mineralizada de Covas, corresponde estratigraficamente à unidade 7 de Coelho et al (1988), de idade presumivelmente Valenciana, quando muito Salopiana;

3) Tendo em consideração, não só a profusão de intrusões aplito-pegmatíticas, como também, a forte hidrotermalização na área do Domo de Covas, os quartzitos daquele domínio são, em boa parte, fácies transformadas;

4) As variações laterais, quer de fácies sedimentar, quer de espessura, observáveis nas diferentes unidades do sector, são frequentes e normais nesta série, prendendo-se, quer com oscilações do carácter sedimentar intrínseco da bacia, quer com a actuação tectónica imposta à região, quer ainda com manifestações metassomáticas que, especialmente no Domo de Covas, induziram profundas modificações na natureza original dos materiais;

5) As acções metassomáticas, a que acabamos de aludir, incidiram de modo muito particular, função da reactividade, sobre os níveis carbonatados correspondentes à sub-unidade 7c, que, como já atrás ficou

expresso, se integra numa sequência grafitosa;

6) A estrutura domada da zona mineralizada, não é, por certo, alheia à existência de condições privilegiadas de circulação dos fluídos determinantes de tão intensas modificações.

Na figs 1.2, 1.3 e 1.4 reproduzimos e completamos a coluna estratigráfica obtida na zona estéril, exterior ao Domo de Covas, que comparamos com a sequência da zona mineralizada.

3.2 Litogeoquímica da série

3.2.1 Caracterização

Uma vez que os fenómenos de metamorfismo regional não afectam a composição química original das rochas sedimentares, à excepção da água e do dióxido de carbono, Fonteilles (1978), as composições químicas das rochas constituintes de uma série sedimentar, não metassomatizada, podem ser utilizadas na busca da identidade própria de cada nível, e bem assim das leis de variação sedimentar da bacia correspondente.

Conscientes desta realidade, fizemos acompanhar o estudo litoestratigráfico precedente de uma amostragem tendente à análise química dos respectivos materiais.

A metodologia analítica utilizada foi a Espectrometria de Fluorescência de Raios X. Por razões conjunturais, afectas ao posicionamento estratigráfico da mineralização, a maioria das amostras referem-se a unidades do Silúrico.

A apreciação do significado dos resultados obtidos nessas análises, foi, também, publicada em Coelho et al (1988).

Várias são as particularidades da série, citadas ou inferidas deste trabalho, que reputamos de fundamentais e que passamos a destacar:

1) Na globalidade, a série é manifestamente pobre em CaO (<0,6%). Exceptuam-se alguns níveis, muito localizados, em que o cálcio assume expressões mais significativas. Uma vez que, nestes níveis, os teores de Na_2O são fracos, estamos em crer que a plagioclase não pode ter sido a fonte daquele óxido. Cremos, isso sim, estarmos na presença de níveis

em cuja formação intervieram processos de sedimentação carbonatada química e/ou bioquímica, obviamente pré-metamórficos, fig. 3.3.

2) Os materiais desta série manifestam, num diagrama SiO_2/Al_2O_3, fig. 3.4.A

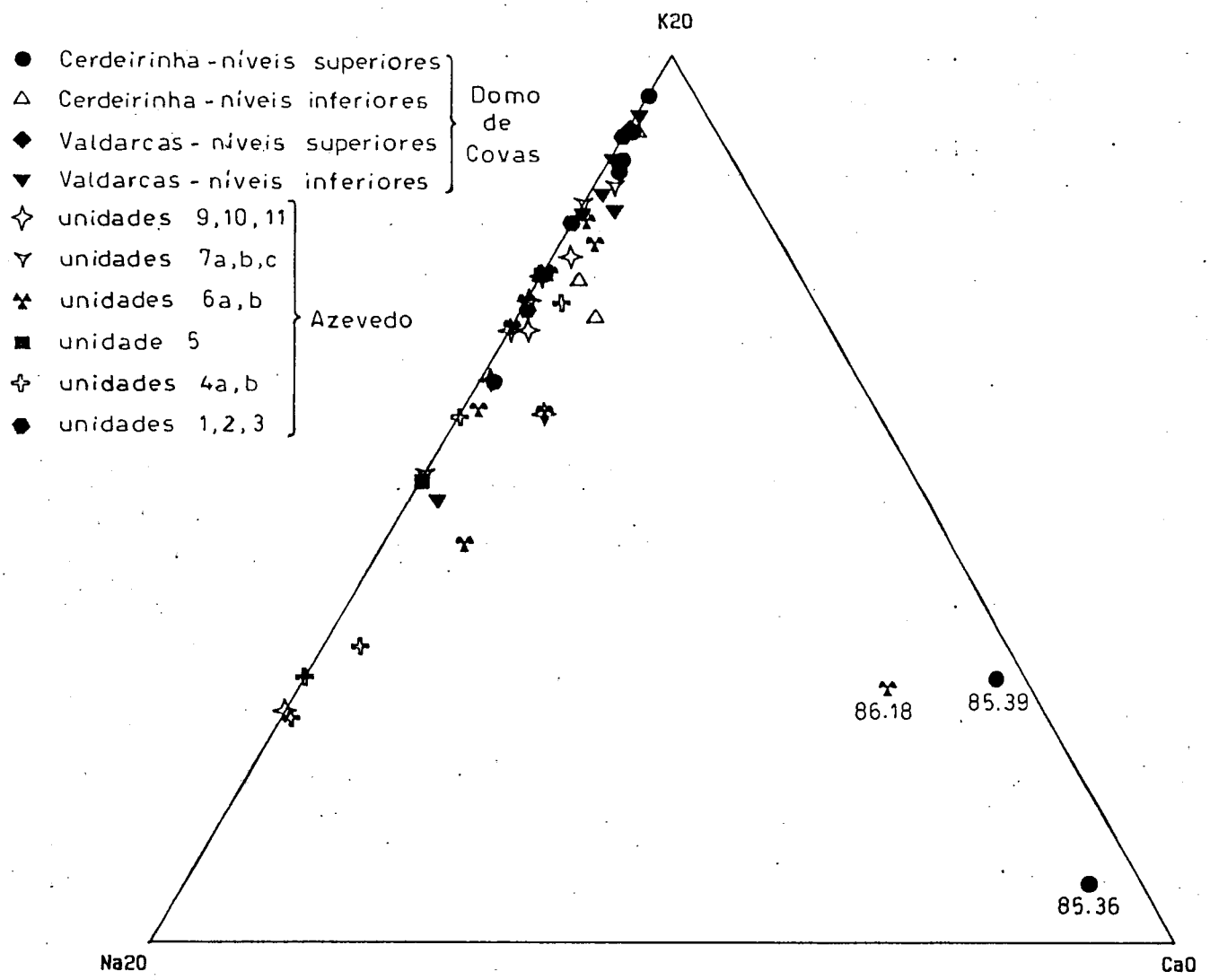


Fig. 3.3 - Composição em álcalis das rochas da série metassedimentar do distrito mineiro de Covas. Extraído de Coelho et al. (1988).

a) a existência de dois grupos litológicos:
   - um, com $49\% < SiO_2 < 73\%$, integrado por pelitos e grés pelíticos;
   - outro constituído por grés com $SiO_2 > 84\%$;

b) a existência de uma lacuna nos teores de SiO_2, entre 73% e 84%, na qual não ocorre qualquer exemplar rochoso;

c) Que cada um dos grupos definidos em a) apresenta, no seu interior, uma variação contínua nos teores dos elementos em causa.

3) A comparação multi-diagramática, entre as composições dos níveis Silúricos provenientes do perfil geológico de Azevedo e do Domo de Covas, revela, figs 3.4 a 3.7:

a) Boa correspondência entre os resultados obtidos, para a generalidade dos elementos químicos, referentes a cada unidade e os seus respectivos correspondentes estratigráficos do Domo de Covas;

b) diferenças profundas para os teores de Na_2O e K_2O, fig. 3.5.C e 3.5.B.

Posta a boa correlação litológica observada, esta diferença aleatória na composição dos alcalis denuncia que o Domo de Covas, no seu conjunto, foi fortemente hidrotermalizado, foto 1 estampa 30;

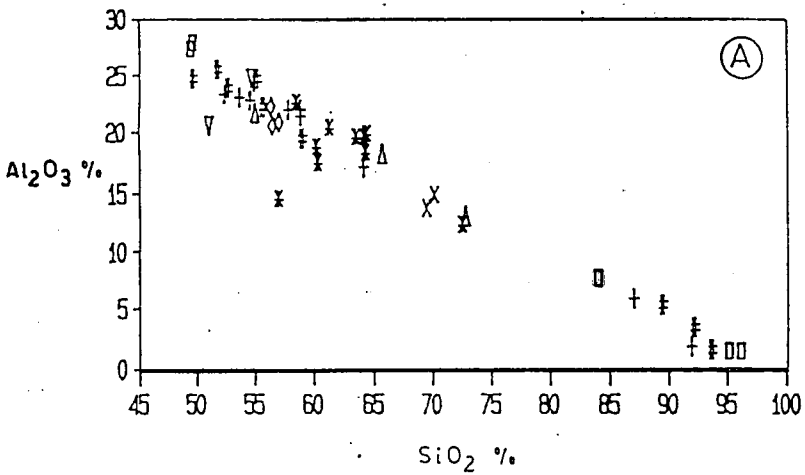
4) As rochas pertencentes ao Silúrico são predominantemente constituídas por pelitos e por grés pelíticos, que na essência, derivam de xistos argilosos e de termos intermédios entre xistos argilosos e grés líticos, todos muito pobres em CaO e com fracos teores de feldspatos (só alguma plagioclase rica em albite), fig.3.8.

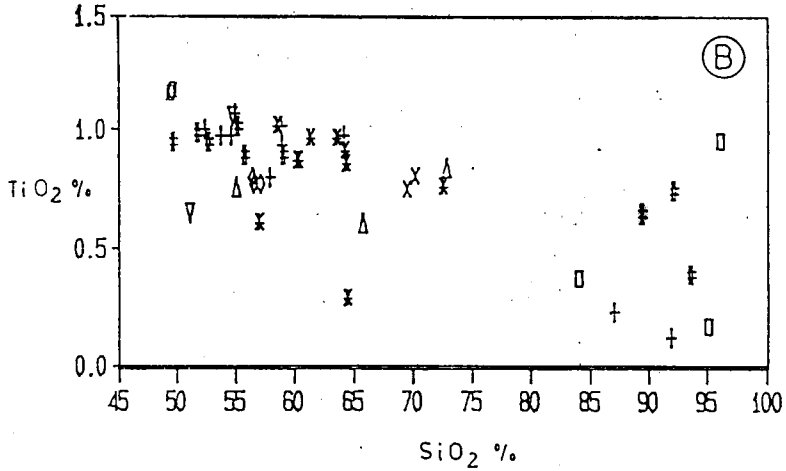
Os poucos grés observáveis correspondem, quer a grés líticos, quer a ortoquartzitos, que se localizam preferencialmente na unidade 6 e estão notável e intimamente associados, no espaço e no tempo, a xistos argilosos muito aluminosos;

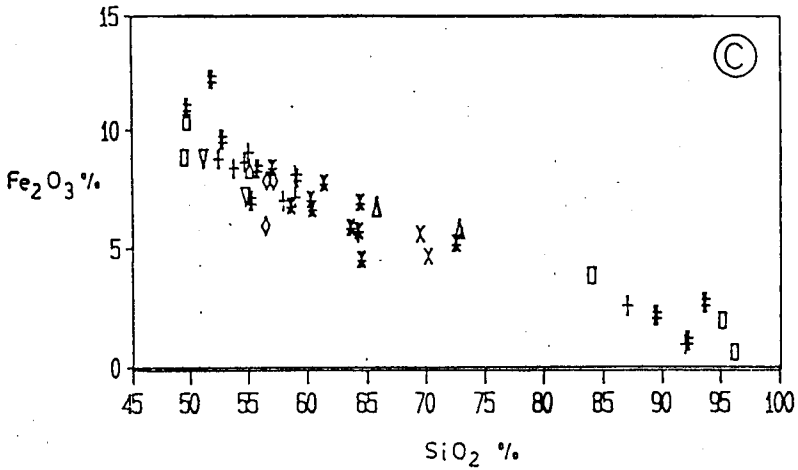
5) Alguns níveis da porção inferior do Domo de Covas, a exemplo do que se verifica no Caradociano de "Azevedo", manifestam valores elevados para TiO_2 e para Zr. Tais "anomalias" explicam-se em termos de grano-selecção de minerais pesados. Discutiremos esta questão um pouco mais adiante neste capítulo;

6) Quer na fácies gresosa do nível 6, quer no nível 7C, observamos uma concentração inusitada de matéria orgânica. Estes mesmos níveis mostram simultâneamente altos teores em P_2O_5 e em Y;

7) Os aspectos supra-referidos, alusivos aos níveis 6 e 7C, apontam no sentido de baixas taxas de sedimentação, numa bacia mal oxigenada, propícia à ocorrência de grano-selecção eficiente. Os estudos de terreno efectuados, demonstram que esta conjuntura se repetiu, se bem que com menor frequência, várias vezes, nas porções Silúricas mais elevadas na série. É também, associados a esta conjuntura, que vemos surgir os esporádicos níveis carbonatados, anteriormente aludidos,







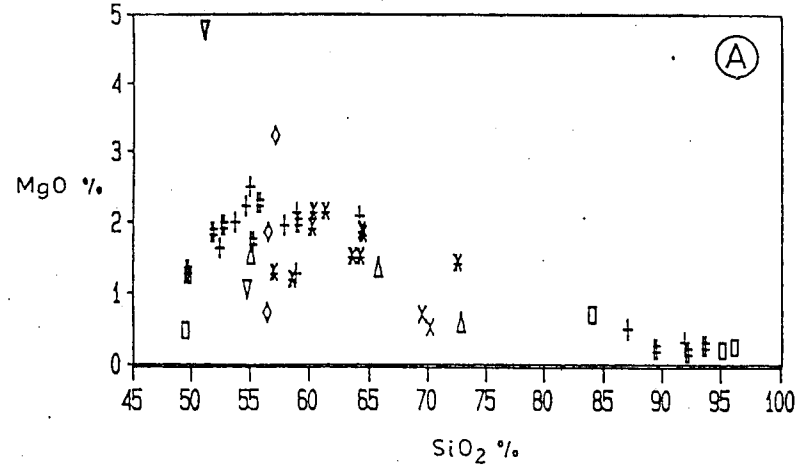
- pelitos e grés de Cerdeirinha
- pelitos e grés de Valdarcas

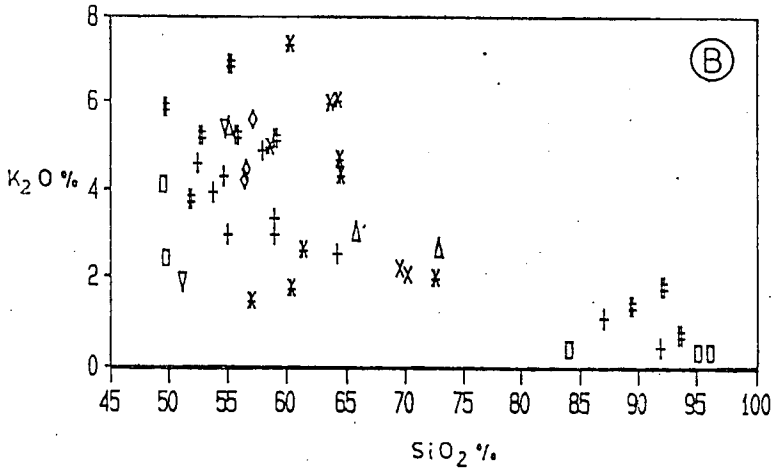
} Domo de Covas

- unidades 1,2,3
- unidade 4
- unidade 5
- unidade 6
- unidades 7a,b
- unidade 7c

} Azevedo

Fig. 3.4 - Projecções dos resultados das análises por fluorescência de raios X das amostras recolhidas na série de Moinho de Azevedo e no Domo de Covas.





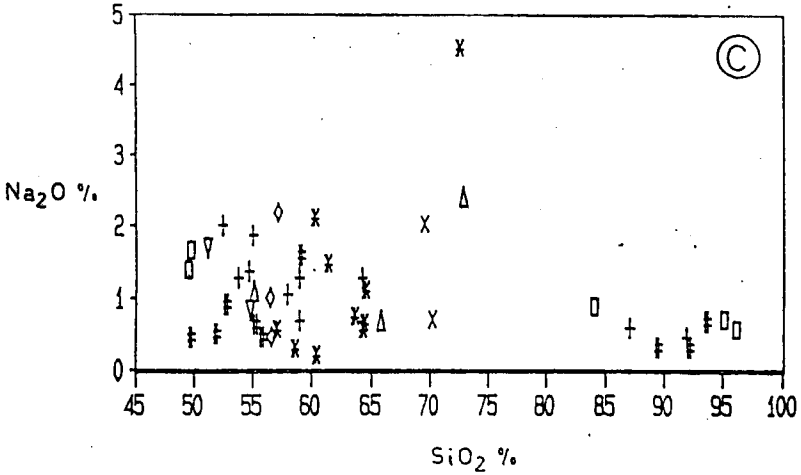
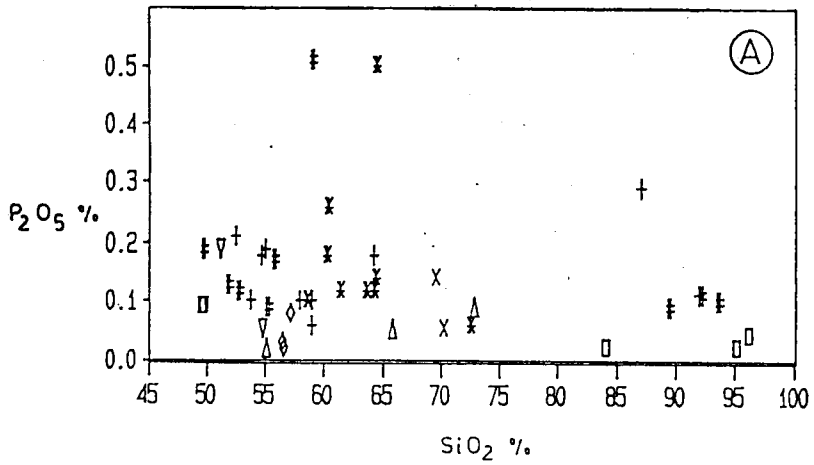
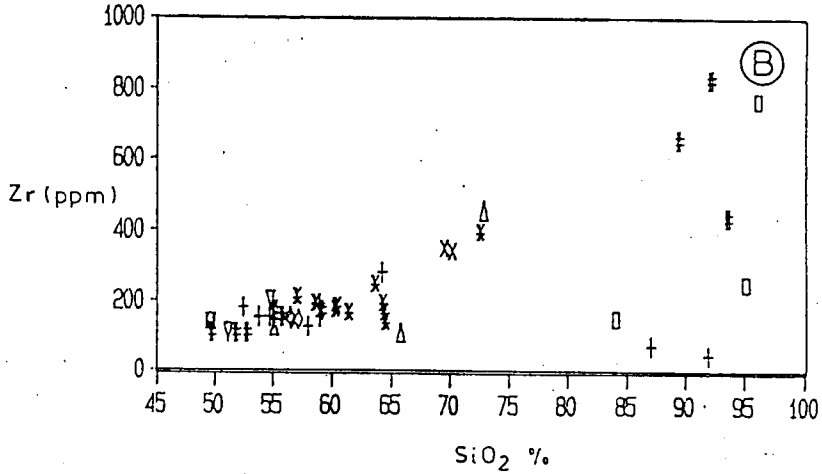


Fig. 3.5 - Mesmas legenda e simbologia que as da fig. 3.4 .





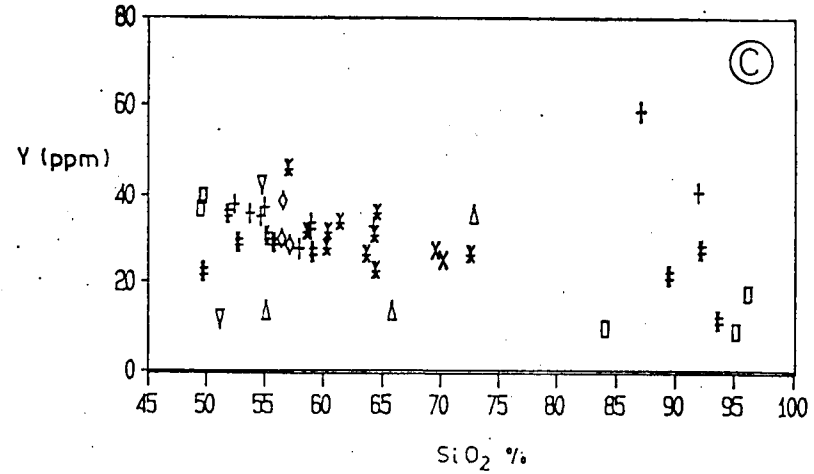
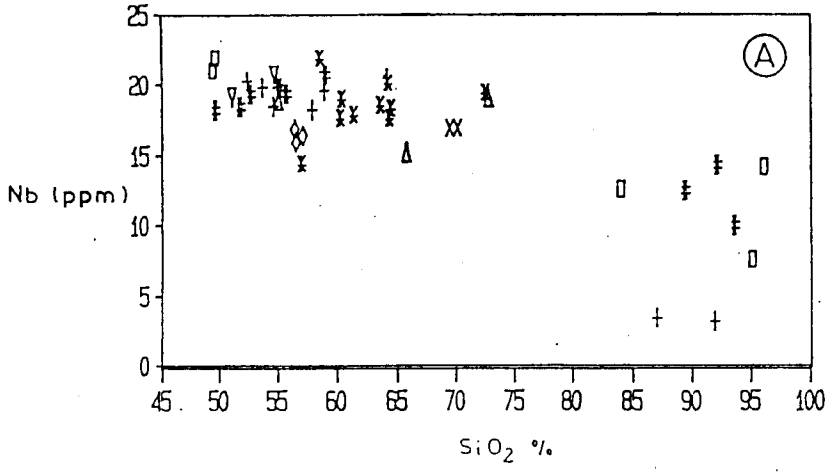
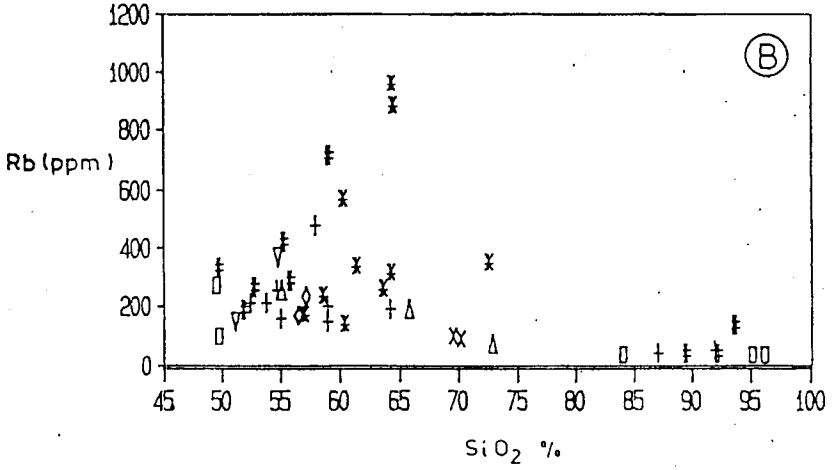


Fig. 3.6 - Mesmas legenda e simbologia que as da fig. 3.4 .





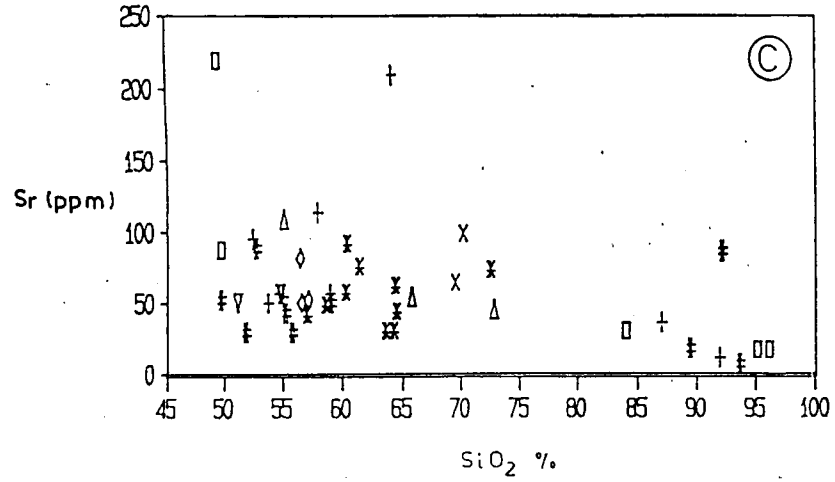


Fig. 3.7 - Mesmas legenda e simbologia que as da fig. 3.4 .

testemunhos da sedimentação química e/ou bioquímica, que proporcionou o material primário para a formação dos "skarn"

8) Não só as unidades Silúricas suprajacentes à mineralização,

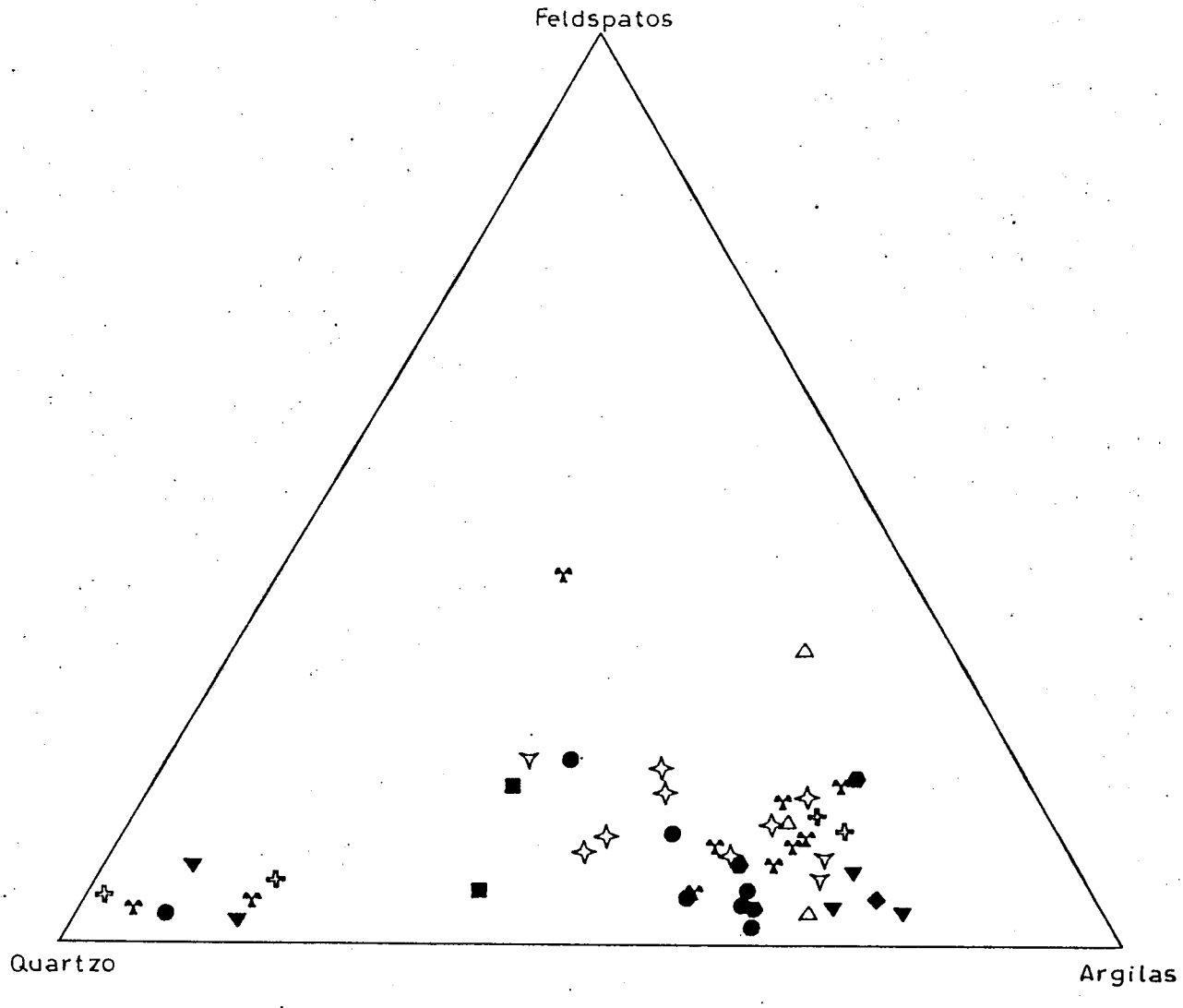


Fig. 3.8 - Proporções normativas de Quartzo - Feldspatos - Argilas dos materiais sedimentares progenitores da série metassedimentar de Covas e de Moinho de Azevedo. Extraído de Coelho et al. (1988).

correspondentes aos níveis mais elevados da série (e do Domo de Covas), unidades 7 a 11, como também os xistos argilosos da unidade 6, representam materiais que manifestam menor eficácia na grano-selecção.

Quer as associações de argilas normativas calculadas para estes mesmos materiais, fornecidas em anexo, quer os valores dos respectivos quocientes Mg/Fe, indicam que a fonte sedimentar era de média maturidade e consideravelmente distal.

9) De um modo resumido, a sequência Silúrica, que enquadra a mineralização, caracteriza-se por;

a) Forte predomínio das unidades pelíticas oriundas de xistos argilosos;
b) Aparecimento localizado de níveis gresosos;
c) Frequência, nas unidades que vão da base da formação, até à zona do jazigo, de materiais formados sob baixas taxas sedimentares, associadas a elevada grano-selecção e à incorporação de matéria orgânica e de carbonatos;
d) Maior raridade, para o topo da série, da conjuntura sedimentar descrita em c).

3.2.2 O Fraccionamento dos elementos químicos inertes nos processos metamórficos e hidrotermais (s.l.) e a correlação estratigráfica Aplicação ao caso vertente.

O Titânio e o Zircónio são dois elementos que, por via de regra, manifestam um comportamento perfeitamente inerte durante os processos metamórficos, de alteração e sedimentogénese.

Exceptuando as situações em que intervêm concentrações muito elevadas de alcalis, como é o caso dos processos de fenitização, aqueles dois elementos mantêm efectivamente inalteradas nas rochas as suas quantidades absolutas, pelo que os seus quocientes permanecem constantes.

Já tanto se não pode dizer das concentrações relativas de qualquer um destes elementos, porquanto as "diluições" acarretadas pelas variações das quantidades dos restantes elementos móveis (não inertes) constituintes das rochas e as variações de densidade associadas, fazem oscilar os seus teores no decurso dos processos supra-referidos.

No caso das rochas sedimentares e suas derivadas, se considerarmos os curtos tempos de residência nos oceanos daqueles elementos inertes, Holland (1978) in Garcia et al (in prep), concluiremos que as suas quantidades absolutas, e portanto também os quocientes definíveis entre

si, dependem quase exclusivamente das mineralogias das rochas sedimentares originalmente formadas na respectiva bacia e traduzem, num dado momento, a resultante de uma dada conjuntura, criada pelas condições afectas à composição da área mãe, de meteorização, de transporte, de sedimentação e ainda de diagénese. A introdução no sistema de material de origem vulcânica é um factor susceptível de exercer influência determinante nas quantidades de Ti e Zr.

Com o decorrer da sedimentação, o conteúdo em elementos inertes varia obviamente, no interior de cada sequência, não só por alterações verificadas na composição da área mãe, mas também, como resposta a mudanças no poder selectivo de que dispõem os processos que se desenrolam durante as fases de meteorização, transporte e sedimentação, sobre as mineralogias.

Para além dos fenómenos de alteração, passíveis de ocorrer durante o transporte, da adsorção marinha e da precipitação química na bacia sedimentar, que pontualmente podem assumir expressões significativas, é, sem dúvida, a triagem sedimentar actuante sobre o material detrítico, que determina, em cada episódio, as composições mineralógica e litológica finais das rochas sedimentares. Nesta óptica, a triagem sedimentar revela-se uma característica singular e intrínseca de cada unidade, podendo ser utilizada para fins comparativos e de identificação, se usarmos para o efeito um parâmetro mensurável adequado.

O material clástico que predomina na generalidade das rochas sedimentares, é essencialmente composto por uma fracção grosseira, formada por quartzo, feldspatos e litoclastos, e por uma fracção fina, silto-argilosa. A avaliação da eficácia da triagem sedimentar passa, então, pela avaliação da forma como a grano-selecção associa ou separa aqueles grupos minerais, com base nas suas propriedades mecânicas.

"O fraccionamento entre o TiO_2 e o Zr é uma consequência óbvia, do contraste das propriedades mecânicas dos seus minerais hospedeiros, na fase de sedimentação.", Garcia et al (in prep).

O Zircónio, elemento litófilo, cujo hospedeiro por excelência é o zircão, concentra-se com os minerais pesados, juntamente com a sílica e os feldspatos, na fracção arenosa.

O titânio, tanto pode integrar a fracção fina argilosa, assumindo neste caso um comportamento análogo ao do alumínio, face à triagem sedimentar, como se pode expressar sob a forma de rútilo ou de ilmenite

e integrar, com os minerais pesados, a fracção arenosa.

Torna-se agora muito clara a influência determinante que a eficácia da triagem sedimentar exerce sobre a distribuição pelas diferentes fácies, das quantidades absolutas dos elementos inertes.

Garcia et al (in prep) notaram que o parâmetro mais natural para aferir a eficácia da triagem sedimentar seria a amplitude das variações dos teores da alumina, que em variadíssimos casos tem um comportamento inerte. Todavia, este parâmetro revelar-se-ia incapaz de distinguir a álumina proveniente da fracção argilosa (shales) da proveniente dos feldspatos (grauvaques). Aqueles autores propuseram, então, como indicador químico da eficácia da triagem sedimentar um "factor de fraccionamento",

$$Dss = (TiO_2/Zr)\ grés\ /\ (TiO_2/Zr)\ xistos\ argilosos,$$

que traduz a amplitude de variação dos quocientes TiO_2/Zr numa dada unidade ou formação, sem os inconvenientes da alumina.

Face ao que atrás ficou dito àcerca da imobilidade do Ti e do Zr, e da especificidade de um determinado valor de eficácia de triagem sedimentar para cada material sedimentar primitivo, o "factor de fraccionamento" revela-se como uma característica própria de cada unidade e, portanto, um bom parâmetro para efeitos comparativos e de identificação.

Uma forma expedita de avaliarmos Dss de uma dada unidade metassedimentar, consiste na determinação gráfica do intervalo de variação de TiO_2:Zr, definido pelas composições das fácies extremas dos xistos argilosos e dos grés, projectadas em diagramas TiO_2:Zr/Al_2O_3.

Garcia el al (in prep), definiram com base neste parâmetro, para o conjunto das rochas do Grupo do Douro, Covas, e Valongo, três grandes grupos litológicos, que passamos a referir, por ordem decrescente de eficácia da triagem sedimentar:

G1-S1: Grupo que apresenta uma eficácia notável da triagem sedimentar, integrando, simultâneamente quartzitos e xistos argilosos muito ricos em Al_2O_3, que formam espessas bancadas. Integramos neste grupo os "shales" do Llandeilo-Llanvirn, os quatzitos Armoricanos, e algumas unidades do Silúrico.

G2-S2: Compreende desde grés argilosos a xistos argilosos, pobres

em feldspatos, alvos de triagem sedimentar menos pronunciada que a do grupo anterior. Evidenciam, em alguns casos, finas laminações em sequências de pequena possança. Abarca a maioria dos níveis Silúricos das áreas estudadas e um nível de grés argiloso Caradociano das áreas de Covas e Valongo. Por via de regra, este grupo é dominado pelas fácies argilosas.

G3-S3: É, sem dúvida, o grupo em que a triagem se fez menos sentir. É composto por grés ricos em feldspatos e argilas e por sequências pelíticas. As fácies gresosas, ocorrendo em níveis discretos, são sempre subordinadas às fácies grauvacóides, que predominam. São as rochas do Complexo Xisto-Grauváquico ante-Ordovícico que constituem a maioria do material deste grupo.

Geralmente, as rochas pertencentes ao grupo G1-S1 são de fácil identificação sobre o diagrama TiO_2:Zr/Al_2O_3, porquanto, para além de manifestarem valores de Dss muito elevados, revelam com frequência lacunas composicionais nas zonas de TiO_2:Zr intermédios.

Nos grupos G2-S2 e G3-S3 as lacunas composicionais não são tão evidentes, podendo ocorrer alguma dificuldade na distinção das rochas atribuíveis a cada um destes dois grupos, pelo que os cuidados postos na amostragem ganham aqui especial ênfase.

Na fig. 3.9 projectamos num diagrama TiO_2:Zr/Al_2O_3 as análises referentes às rochas metassedimentares do perfil geológico de Azevedo e do Domo de Covas. Dela se conclui, ou se confirma, que:

a) Os materiais do Domo de Covas, bem expostos em Cerdeirinha, que se situam acima do nível mineralizado, que estão identificados neste diagrama por "sup", e que são estratigraficamente equivalentes à sub-unidade 7c, revelam de facto, uma menor eficácia da triagem sedimentar, comparativamente com os materiais, também equivalentes àquela sub-unidade, designados por (inf), mas situados abaixo da mineralização e prodigamente aflorantes em Valdarcas;

b) A inexistência neste diagrama de amostras provenientes do perfil geológico de Azevedo, enquadradas no grupo G1-S1 deve-se à exiguidade da amostragem efectuada, conforme o atestam as observações de terreno;

c) Na fácies gresosa, as amostras ricas em matéria orgânica, apresentam maiores valores para o quociente TiO_2/Zr, que as restantes.

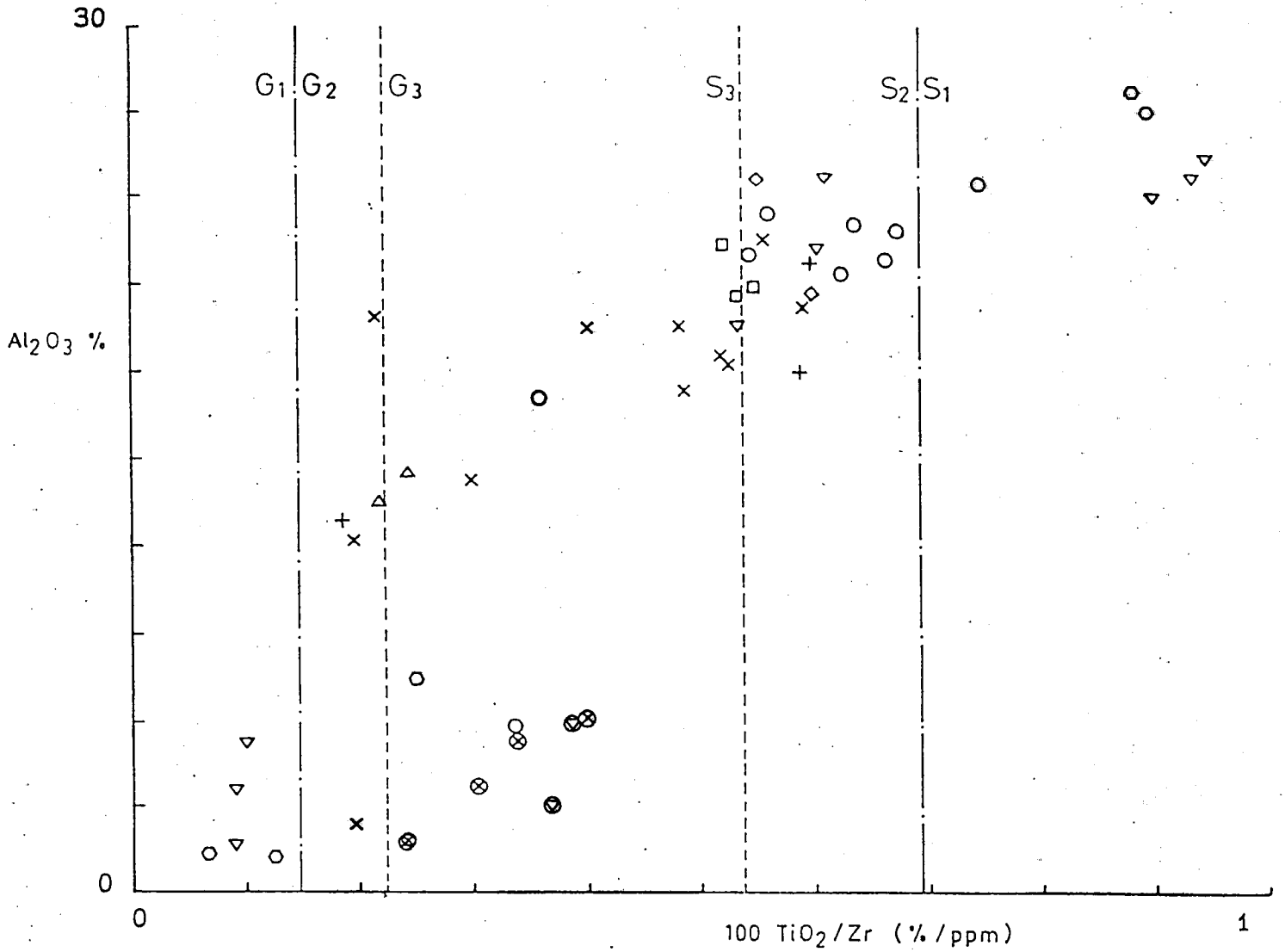


Fig. 3.9 - Diagrama TiO_2/Zr vs. Al_2O_3 das rochas da série de Moinho de Azevedo e do Domo de Covas. A amplitude dos valores das abcissas definidas pelas fácies extremas, gresosa e pelítica, de cada unidade, permite estimar D_{SS}. Os separadores utilizados são os definidos por Garcia et al (in press). Mesma simbologia que na fig. 3.10.

São disso exemplo as amostras dos grés negros 86.17.A, 85.36 e do lidito 86.13; Esta observação prova a sensibilidade do parâmetro escolhido às variações da triagem sedimentar;

d) A fracção residual dos mármores, que estiveram no origem dos "skarns", projecta-se, conjuntamente com os grés que contêm matéria orgânica, no domínio de G2-S2, apontando para uma sedimentação em condições afins às observadas durante a formação das rochas "sup";

e) No seu conjunto, o diagrama em causa, confirma as correlações anteriormente estabelecidas, por critérios lito-estratigráficos.

3.2.3 O fraccionamento dos elementos químicos inertes nos processos metamórficos e a eventualidade de comparticipação vulcano-sedimentar na génese da série estudada

O alumínio, tal como o titânio e o zircónio, manifesta, na grande maioria dos processos metamórficos, um comportamento perfeitamente inerte. Por tal motivo, goza das propriedades atrás apontadas para estes dois elementos.

Consequentemente, o posicionamento de uma rocha metassedimentar, num diagrama triangular $Al_2O_3/Zr/TiO_2$, é, nestas circunstâncias, unicamente função dos seus conteúdos originais naqueles três elementos, tanto mais que os tempos de permanência destes elementos no oceano são baixos Garcia el al (in prep).

Estes autores, baseados nestes pressupostos, projectaram as rochas, já atrás referidas, oriundas do Grupo do Douro, Covas e Valongo, num diagrama triangular $10.Al_2O_3\%/Zr(ppm)/200.TiO_2\%$. Nele foi possível definir duas correlações lineares:

- Uma referente às rochas do Complexo Xisto-Grauváquico Ante Ordovícico, mais feldspáticas;

- Outra, comportando as restantes rochas daquelas séries. Este segundo "alinhamento" torna-se particularmente notável, não só pela correlação manifestada, como também pelo facto de incorporar materiais Paleozóicos muito variados, que vão desde o Ordovícico até ao Salopiano.

A fig. 3.10, em que projectamos sobre aquele diagrama, os materiais amostrados nos níveis do perfil geológico de Azevedo, e no Domo de Covas, revela-nos que a nossa série define, por si só, a segunda das

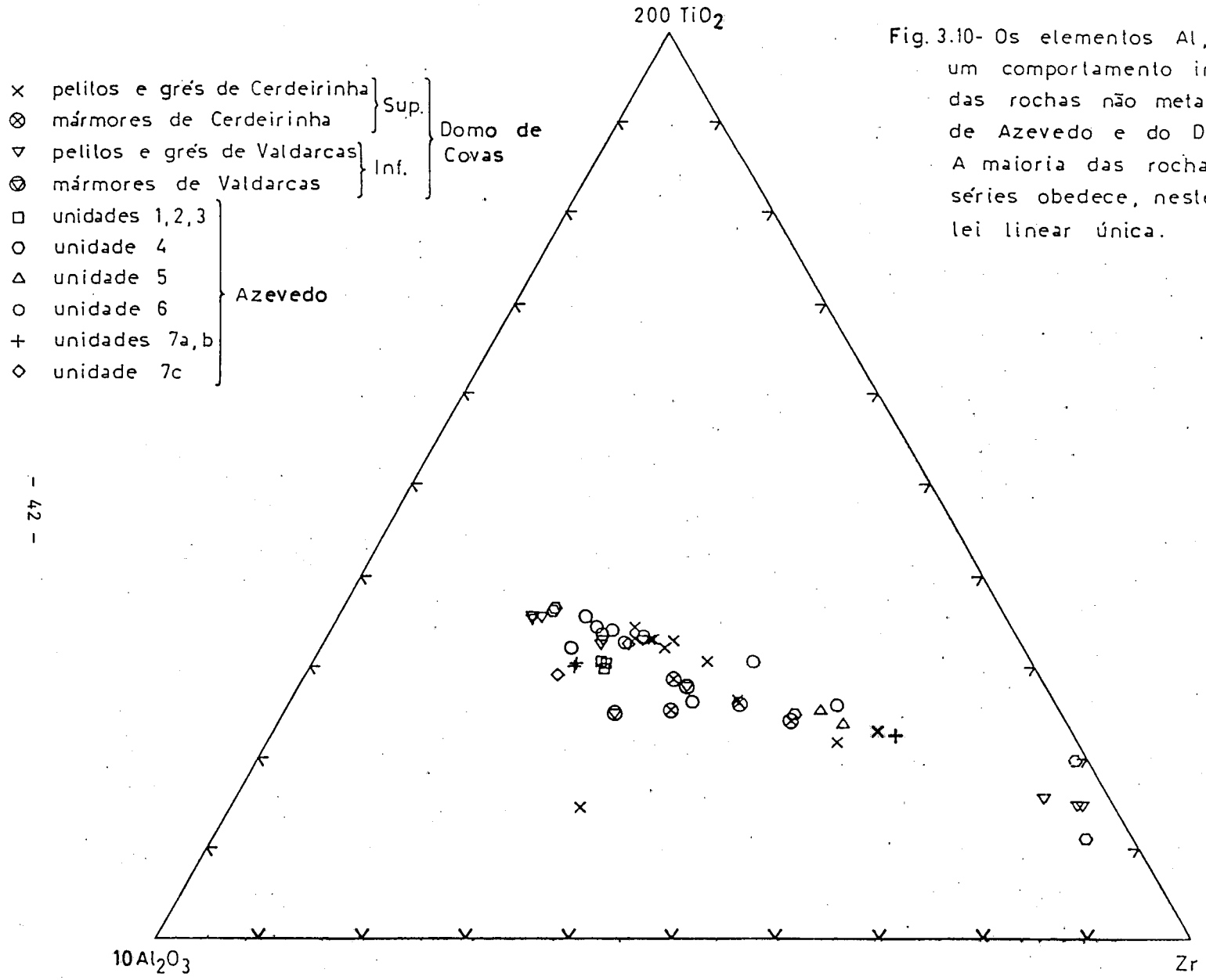


Fig. 3.10- Os elementos Al, Ti e Zr manifestam um comportamento inerte na generalidade das rochas não metassomatizadas da série de Azevedo e do Domo de Covas.
A maioria das rochas Paleozóicas destas séries obedece, neste diagrama, a uma lei linear única.

correlações que acabamos de mencionar. O número de amostras colhidas no Complexo Xisto Grauváquico é manifestamente insuficiente para que nos possamos pronunciar sobra a existência ou não da primeira daquelas correlações.

Se tivermos presente que, apesar das fortes oscilações observáveis nos teores absolutos de TiO_2 e Zr dos nossos quartzitos, fig. 3.11, os seus quocientes TiO_2/Zr se mantêm constantes, somos compelidos a admitir que a causa das variações absolutas é uma diluição, mais ou menos acentuada, daqueles elementos, pela sílica. O mecanismo responsável pela diluição apontada é, como se viu, a triagem sedimentar.

Ora, a lei que, neste diagrama, rege o quimismo da nossa série Paleozóica, aplica-se indistintamente às fácies pelíticas e gresosas. Obviamente, também aqui, a variação do quociente TiO_2/Zr como função do teor em Al_2O_3 é comandada pela triagem sedimentar.

Consequentemente, dada não só a unicidade da lei de variação para toda a série Paleozóica, como também a inobservância, no terreno, de assentadas com inequívoco cariz tufáceo, não nos parece provável, que tenha ocorrido na génese desta série, uma comparticipação vulcano-sedimentar significativa. Com efeito, se tal se tivesse verificado, por certo que a relação $TiO_2/Zr=f(Al_2O_3)$ teria sido fortemente perturbada.

Concordamos com Garcia et al (in prep), em que, uma vez que a relação $Al_2O_3/TiO_2/Zr$ depende da "conjuntura tectónica e da composição e abundância de material vulcânico" na área mãe, a correlação observada no vertente diagrama aponta, também, no sentido de que durante o Ordovícico e o Silúrico a bacia sedimentar esteve submetida a um só ciclo e a área mãe manteve constante a sua composição.

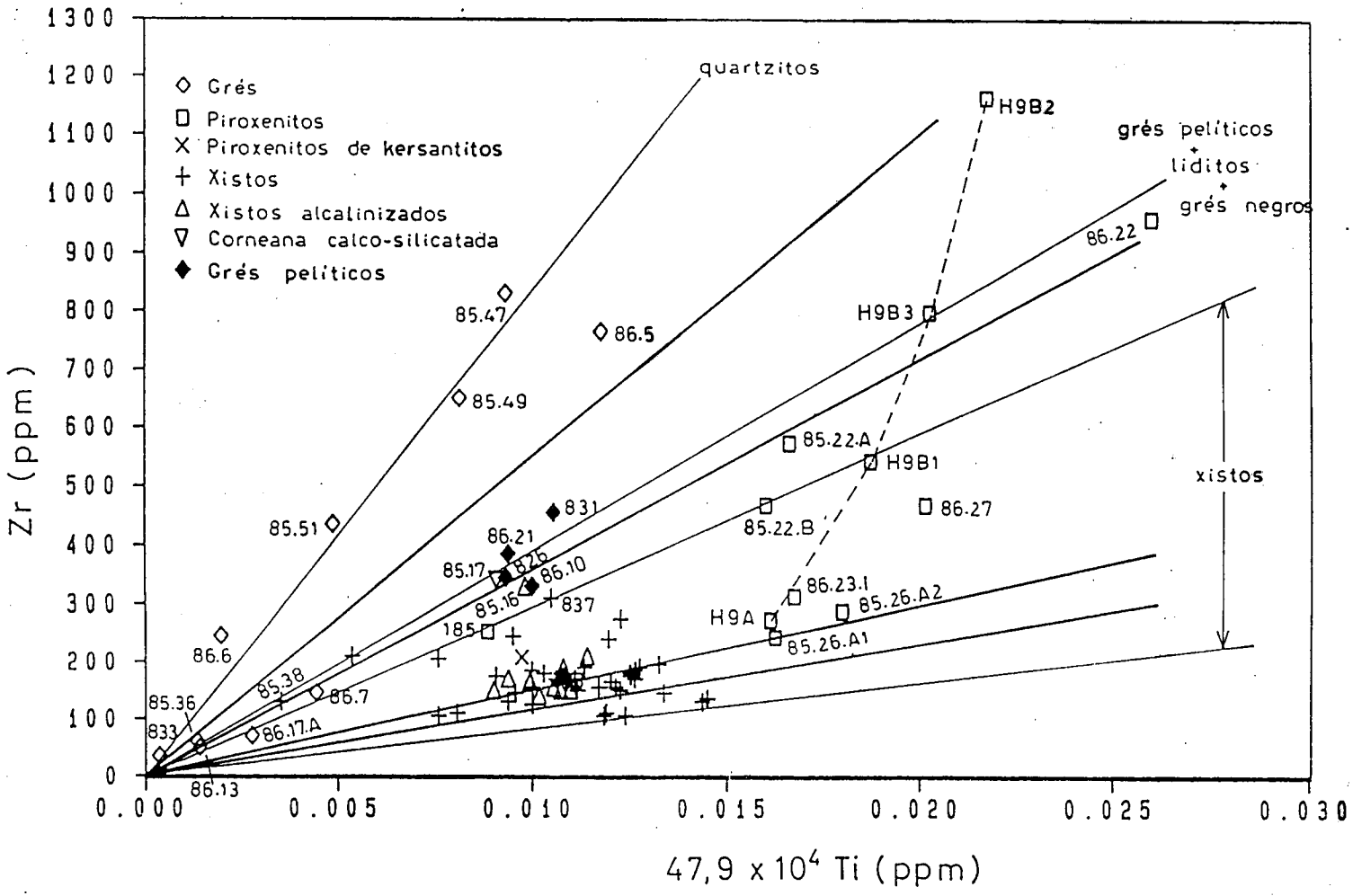


Fig. 3.11 - Relação Ti / Zr de diferentes litótipos da série metassedimentar nas áreas da secção geológica de Moinho de Azevedo e do Domo de Covas.

No sentido de caracterizarmos os efeitos produzidos pelos metamorfismos não metassomáticos, nas rochas da região, procedemos ao estudo petrográfico das amostras colhidas na série de Moinho de Azevedo e no Domo de Covas, que foram também submetidos a análise química.

A preponderância de rochas de carácter média a fortemente aluminoso, constitui um factor favorável ao acompanhamento pormenorizado das variações da incidência do metamorfismo ao longo da coluna estratigráfica.

4.1 Petrologia: Associações minerais e suas cronologias relativas

Os diferentes níveis pelíticos que estudamos petrograficamente, revelaram várias associações minerais, que independentemente de qualquer hierarquia podemos sumariar como segue:

- biotite + moscovite ± plagioclase (oligoclase)
- biotite + moscovite ± granada
- moscovite + biotite + andaluzite ± estaurolite ± granada
- moscovite + biotite + cordierite ± granada

Estas paragéneses são sempre acompanhadas de quartzo.

A ocorrência de plagioclase é extremamente reduzida no domínio estudado.

As associações minerais que acabamos de explicitar definem texturas metamórficas dos tipos lepidoblástica e granolepidoblástica e, particularmente nos níveis andaluzíticos e cordieríticos, também porfiroblástica.

Após S_o a anisotropia mais precoce observável nestas rochas é constituida pela xistosidade S_n, definida por biotite (biotite 1) e moscovite (moscovite 1) lamelares, intercrescidas. O quartzo e estas micas não estão ainda completamente separados.

A formação desta xistosidade é contemporânea de uma cordierite poicilítica, pinitizada, que se observa em blastos com forma de amendoa, que chegam a atingir 5 mm, foto 1 estampa 9.

A cordierite, conquanto que intensamente pinitizada, em certos

casos ainda conserva o seu carácter automórfico inicial.

Com o evoluir da deformação estas cordierites vêm a ser truncadas pela própria xistosidade (S_n), como consequência da posterior redistribuição da partição da deformação.

A homogeneidade de distribuição da cordierite, nas rochas de quimismo favorável, dentro da área estudada, mesmo em pontos distantes de qualquer rocha intrusiva, leva-nos a excluir a possibilidade de se tratar de uma génese por metamorfismo de contacto.

Seguidamente, a xistosidade S_n aparece, com muita frequência, truncada por blastos de biotite poicilítica corroída (biotite 2), foto 1 estampa 1. Os blastos de biotite poicilítica contêm, por vezes, fossilizados "rastos" da xistosidade S_n, foto 2 estampa 1, sob a forma de alinhamentos, constituidos por matéria orgânica e/ou por pequenos grãos de quartzo. A segunda biotite (biotite 2) é, obviamente, pós-xistosa (S_n), mas não obrigatoriamente pertencente a uma fase de deformação posterior a F_n. O facto de a biotite blástica (biotite 2) preservar em inclusões a xistosidade S_n, sem vestígios de crenulação, aliado à sua clara anterioridade em ordem a S_{n+1}, leva-nos a supôr que a sua blástese decorreu ainda durante F_n. Cremos, que a sua nucleação se ficou a dever à redistribuição espacial da deformação (redistribuition of the deformation partitioning) subsequente à formação da xistosidade S_n, já referida, Bell et all (1986), fotos 1 e 2 estampa 8.

É frequente observar-se a alteração das biotites em feldspato potássico e em clorite, que inclui agulhas de sagenite herdadas das próprias biotites, foto 1 Estampa e foto 2 estampa 2.

Mais tarde os blastos de biotite (biotite 2) surgem truncados por blastos de estaurolite e de granada. Vímo-los ainda residualmente, deformados e moldados pela xistosidade S_{n+1}, foto 1 e foto 2 estampa 6.

A xistosidade S_{n+1}, mal expressa, com excepção dos domínios pelíticos mais deformados, é materializada por lamelas poligonais de moscovite (moscovite 2) e de biotite (biotite 3), fortemente recristalizadas, e de matéria orgânica, quando a rocha a possui - caso de grande parte dos níveis Silúricos. A separação entre o quartzo e as micas é mais conseguida que em S_n.

A formação da xistosidade S_{n+1}, é contemporânea da blástese de porfirobastos de andaluzite poicilítica (andaluzite 1), que fossiliza, em poiciloblastos de matéria orgânica, ilmenite e quartzo, a xistosida-

de S_n, crenulada por F_{n+1}. Poiciliticos também na andaluzite 1 encontramos os blastos de biotite transversa (biotite 2), foto 1 estampa 3, foto 2 estampa 9 e foto 1 estampa 10.

Após a sua formação a andaluzite (andaluzite 1) é alvo de uma recristalização em bastões (andaluzite 2), menos poiciliticos que a andaluzite 1, que truncam a xistosidade S_{n+1}, fenómeno que pensamos estar na origem das bonitas quiastolites da unidade 4, observadas na secção geológica de Moinho de Azevedo. A recristalização em causa, secante sobre S_{n+1} é, sem dúvida, pós-xistosa, foto 2 estampa 3 e foto 2 estampa 13.

A identificação de uma superfície S_{n-1}, que tanto poderá corresponder à estratificação (S_o) como a uma foliação de uma fase F_{n-1}, de existência dúbvia, é muitas vezes ainda possível, nas paragéneses que comportam andaluzite porquanto o seu padrão de alteração conduz, curiosamente, à formação de bandas alternantes, frescas/sericitizadas, paralelas a essa superfície primitiva, foto 1 estampa 4.

A estaurolite, que conforme atrás referimos, trunca a biotite transversa (biotite 2), acompanha frequentemente a andaluzite, em formas esqueléticas, mas não deformadas, a preservar, tal como a andaluzite, a xistosidade S_n crenulada pela fase F_{n+1}. Também a podemos ver secante sobre a xistosidade S_n. É, portanto, de formação sin-F_{n+1}, foto 2 estampa 4, fotos 1 e 2 estampa 7, fotos 1 e 2 estampa 5, foto 2 estampa 10 e foto 1 estampa 11.

Inequivocamente secante sobre S_n e truncando não só as biotites blásticas, como também as amendoas de cordierite, podemos ver belas granadas poiciliticas pós-xistosas, que manifestam claramente rotação levógira sin-formacional. Estas granadas, helicíticas, são moldadas pelas micas de S_{n+1}, recristalizadas a partir de S_n. A formação da granada é, consequentemente, sincrónica da da andaluzite 1 e da estaurolite, fotos 1 e 2 estampa 12, foto 2 estampa 11 e foto 1 estampa 13.

Os níveis que possuem relações K_2O/Al_2O_3 superiores a 0.21 manifestam em F_{n+1} a paragénese estável composta por moscovite, biotite, quartzo, cordierite e granada, ao passo que os níveis com K_2O/Al_2O_3 inferiores a 0.21 revelam a associação moscovite, biotite, quartzo, andaluzite, granada, estaurolite. Tal comportamento fica a dever-se, em nosso entender, ao facto de a existência de um pouco mais de potássio na rocha privilegiar a formação, em F_{n+1}, de moscovite adicional em

detrimento da andaluzite, por força da saturação da alumina disponível.

As análises desta granada, efectuadas à microssonda Camebax, forneceram os seguintes resultados (moles %):

Almandina:	54.3 a 58.8
Piropo:	4.9 a 6.1
Espessartite:	28.3 a 34.7
Grossulária:	5.5 a 6.7
Andradite:	0.0 a 0.6
Uvaruvite:	0.0 a 0.0

Estes valores, que traduzem o carácter fortemente manganesiano da granada almandina, são consistentes com os apresentados em Dias (1987), para a mesma região e que a seguir se transcrevem:

Almandina:	48.0 a 65.0
Espessartite:	27.0 a 44.0
Grossulária	0.4 a 6.1

Em síntese, cronologicamente podemos estabelecer a seguinte sequência fenomenológica:

a) Durante a fase F_n

a1. desenvolvimento da xistosidade S_n;
a2. concomitante formação da paragénese estável:
biotite 1 + moscovite 1 + cordierite
a3. blástese da biotite 2 + <a2>

b) Durante a fase F_{n+1}

b1. desenvolvimento da xistosidade S_{n+1}
b2. concumitante formação das paragéneses estáveis função de K/Al:
moscovite 2 + biotite 3 + andaluzite 1 ± estaurolite ± granada
ou
moscovite 2 + biotite 3 + cordierite + granada

c) Tardiamente ou posteriormente a F_{n+1}

c1. recristalização da andaluzite 2

O símbolo <> traduz a existência de uma forma residual ou de uma forma estável oriunda de um estádio anterior.

Durante F_{n+1} a recristalização das micas moscovite 2 e biotite 3 é acompanhada de andaluzite 1 a que se podem associar a estaurolite e/ou a granada, consoante as subtilidades do quimismo dos níveis em questão. É sabido que valores de Fe/Mg ≥ 1 e K_2O % baixo favorecem a blástese da estaurolite.

A fig. 4.1 resume numa prespectiva mais ampla os principais fenómenos supra-referidos.

Dias (1987) refere a ocorrência tardia na região de uma cordierite amibóide secante sobre S_{n+1}, acompanhada de feldspato potássico, formada a expensas da biotite, da moscovite e da andaluzite. No estudo petrográfico que levamos a cabo sobre as rochas da série metassedimentar não detectamos a presença da aludida cordierite, nem do feldspato potássico, muito embora, tivessemos realizado ensaios microquímicos nesse sentido.

Estamos em crer que esta discrepância nas observações se deve à circunstância de estarmos na presença de um metamorfismo integrado, dito orogénico por Pereira (1989), isto é, num metamorfismo em que o gradiente regional sofre perturbações significativas, devidas à implantação próxima de granitóides, no contexto evolutivo de um orógeno. Esta conjuntura explica a ocorrência localizada de condições físicas circunstanciais sem significado geográfico geral. Por certo que o domínio geográfico restrito a que a nossa amostragem se refere, contribui para que a óptica a que os resultados que obtivemos sobre o metamorfismo da série nos conduziram, seja de significado específico.

4.2 As condições do metamorfismo

Não é nosso propósito levar a cabo um estudo minucioso do metamorfismo que afectou a série metassedimentar enquadrante do jazigo de Covas, mas sim promover o aprofundamento necessário e suficiente ao conhecimento genérico das condições em que aquele se processou e

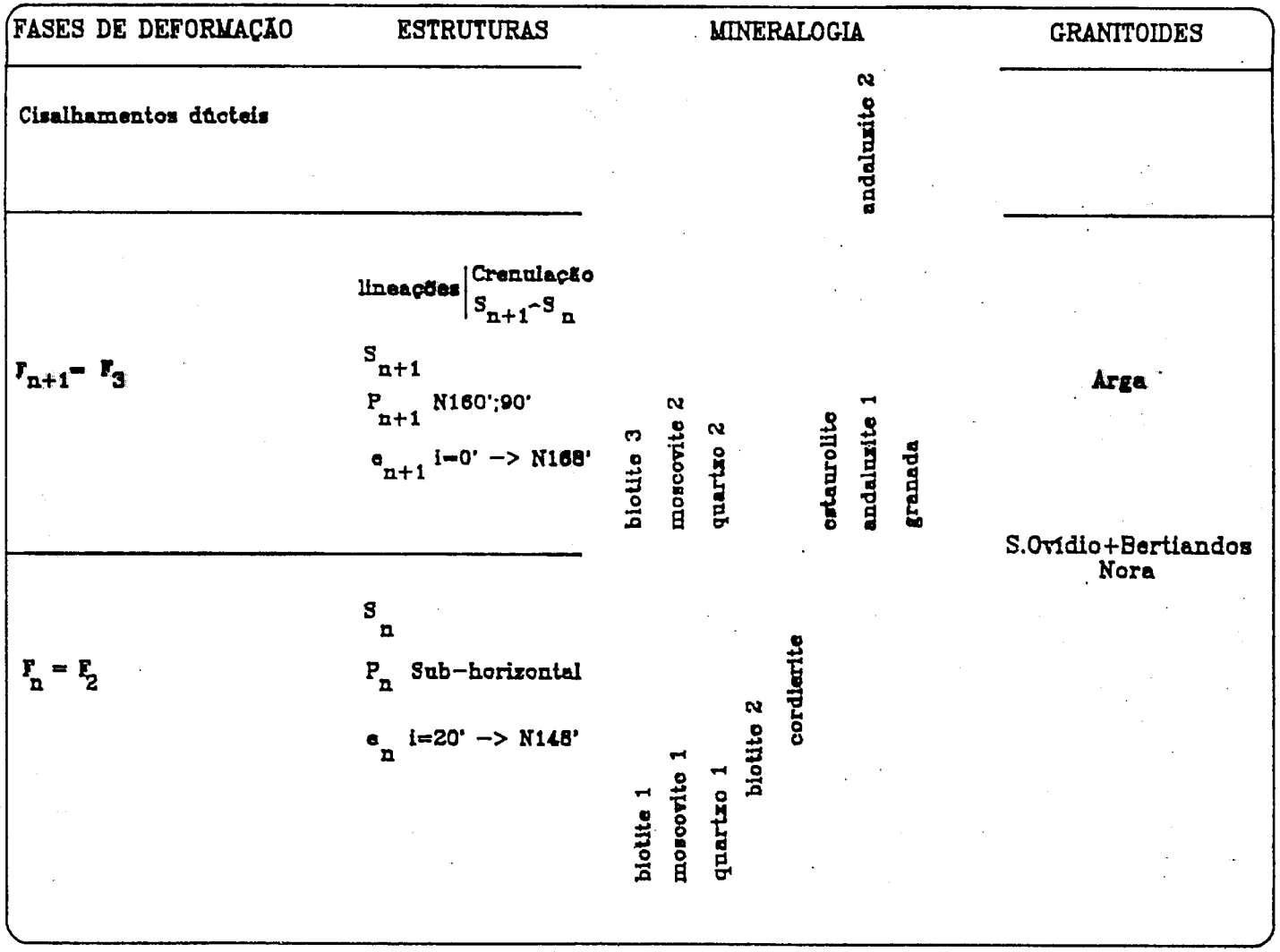


Fig. 4.1 - Síntese das deformações e transformações associadas ao metamorfismo integrado incidente sobre a região estudada. As fases de deformação F2 e F3 obedecem a Capdevila (1970), Ribeiro (1974) e Ferreira et al (1988). Os dados sobre granitóides provêm de Dias (1987).

sobretudo das eventuais implicações que as suas acções possam ter tido sobre as rochas metassomáticas, que constituem o alvo privilegiado deste trabalho de tese. Na verdade dada a intensidade das transformações que o metassomatismo induziu nas rochas metassedimentares, o seu reconhecimento não é possível por mero recurso ao estudo das paragéneses e estruturas derivadas do metamorfismo orogénico, sendo para o efeito necessário lançar mão de outras técnicas que oportunamente abordaremos.

Por tais razões não foram efectuadas análises dos minerais à microssonda, nem por qualquer outra via, com vista à determinação do grau metamórfico, o que obviamente limita fortemente as possibilidades de cálculo preciso daquelas condições. Todavia, podemos definir, com auxílio do conhecimento existente sobre a termodinâmica de algumas fases mineralógicas críticas, e das escassas análises de rastreio que fizemos, um domínio, relativamente circunscrito, no plano P-T, no qual o pico do metamorfismo ocorrido se deve inserir.

Antes porém, para compreendermos melhor as variações observadas nas expressões paragenéticas projectamos na fig. 4.2, sobre o diagrama molar AFM, Thompson (1976a), as rochas amostradas na série metassedimentar de Moinho de Azevedo. Muita embora as análises que efectuamos por Fluorescência de Raios X, nos tenham proporcionado os teores de ferro sob a forma de ferro total, a relação FeO/MgO na projecção AFM da fig. 4.2, deve ser muito próxima da relação FeO(total)/MgO, porquanto:

1º As unidades Silúricas da série são profusas em matéria orgânica, o que traduz o carácter fortemente redutor do contexto, sendo portanto de esperar que o ferro se manifeste sob a forma de Fe^{2+};

2º As granadas que ocorrem em toda a série possuem teores muitíssimos baixos em andradite. Thompson (1976b), defende que a razão Mg/Fe+Mg, (X_{Mg}), diminui pela ordem:

clorite>biotite>cloritóide>estaurolite>granada

Assim sendo, no balanço Fe-Mg, a fase mineralógica preferencial para o ferro será a granada. Posta a sua pobreza em Fe^{3+}, admitimos que o mesmo se passe com a rocha total. Portanto o diagrama referido é representativo da série.

O particular quimismo de que esta série é detentora é responsável

pela produção de paragéneses de ocorrência pouco frequente.

Com efeito não é vulgar a associação mineral:

andaluzite + moscovite + biotite + quartzo + estaurolite + granada.

Tão pouco são vulgares em séries metapelíticas as granadas

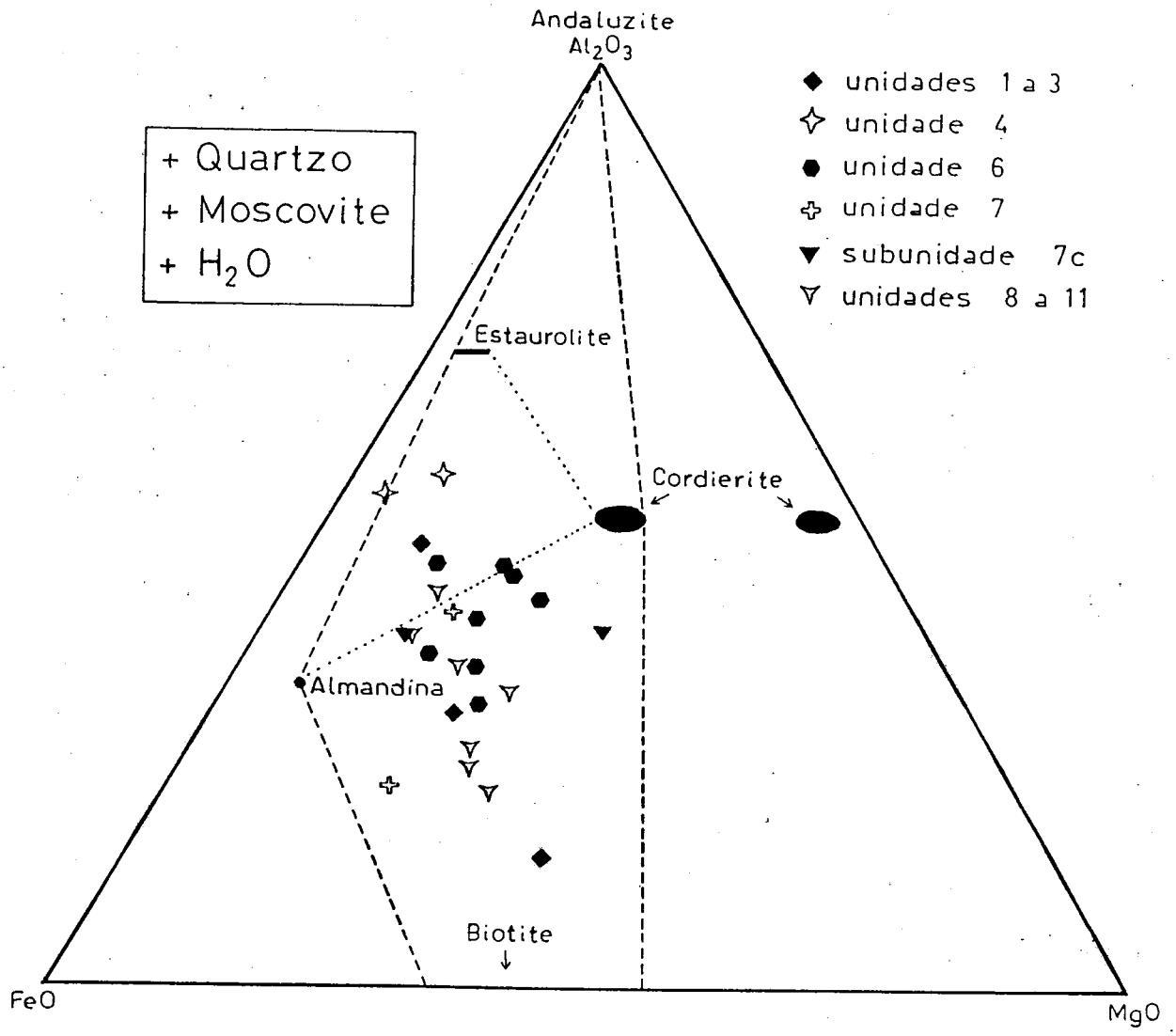


Fig. 4.2 - Diagrama molar AFM, representativo do biletraedro K_2O - Al_2O_3 - - FeO - MgO - MnO, onde foram projectadas as rochas pelíticas da série metassedimentar. Veja-se discussão das paragéneses no texto.

almandínicas de forte comparticipação espessartítica.

Porém, o facto de estarmos na presença de um sistema isoquímico em que a pressão e a temperatura são os factores físicos a considerar no

equilíbrio e que é definido por seis constituintes principais independentes, para além da água, a saber SiO_2, Al_2O_3, FeO, MgO, K_2O, e MnO, conduz-nos, à luz do preconizado pelas regra das fases em sistema fechado, (veja-se pag. 97), a um máximo de fases em equilíbrio igual a seis. A SiO_2 e a H_2O podem ser desprezadas na representação gráfica, porquanto, por um lado, a formação dos minerais paragenéticos não é afectada pelo teor de Si, em virtude da saturação do meio neste elemento, e por outro lado se presume que a $P_{total} \approx P_{H2O}$, conforme adiante discutiremos, Winkler (1976). Ora o tetraedro K_2O-Al_2O_3-FeO-MgO define um espaço tetra-dimensional incapaz de representar as seis fases possíveis, uma vez que somente comporta quatro fases, mais uma quinta, o quartzo. A representação espacial conveniente será, em nossa opinião, o duplo tetraedro K_2O-Al_2O_3-FeO-MgO-MnO, fig. 4.3. Dado que o CaO, que ocorre em teores extremamente baixos, não constitui uma fase determinante deste sistema, e com vista a uma mais correcta projecção das granadas, juntámo-lo ao vértice MnO. As nossas amostras projectar-se-ão então num espaço penta-dimensional que exclui somente a sílica e a água.

Para representarmos planarmente as nossas paragéneses, propomo-nos a, por analogia com o que Thompson (1976a), idealizou para o tetraedro K_2O-Al_2O_3-FeO-MgO, projectar o duplo tetraedro em questão sobre o plano AFM, usando a moscovite como ponto de vista, dada a sua omnipresença. Este procedimento é graficamente equivalente ao processo de cálculo preconizado por Thompson (1976a), pelo que a configuração do tetraedro AFM obtida é coincidente com a daquele autor. A fig. 4.2 representa essa projecção. As fases mineralógicas e as análises da nossa série, foram apostas ao triângulo AFM, fig. 4.2, após as correcções adequadas para o TiO_2 da biotite a partir das análises de rastreio.

Inúmeros trabalhos experimentais, têm nos últimos anos, permitido conhecer o posicionamento de várias equilíbrios atinentes às rochas pelíticas (entre outras), nos planos pressão-temperatura, pressão-composição e temperatura-composição. Alguns desses equilíbrios, sobretudo quando bem conhecidos, permitem conhecer as condições do primeiro aparecimento ou do desaparecimento de um mineral ou de uma paragénese, com o decurso da evolução metamórfica. A fig. 4.4, que discutiremos de seguida, representa segundo Winkler (1976), uma grelha petrogenética, no plano pressão(total)-temperatura, de alguns dos mais importantes

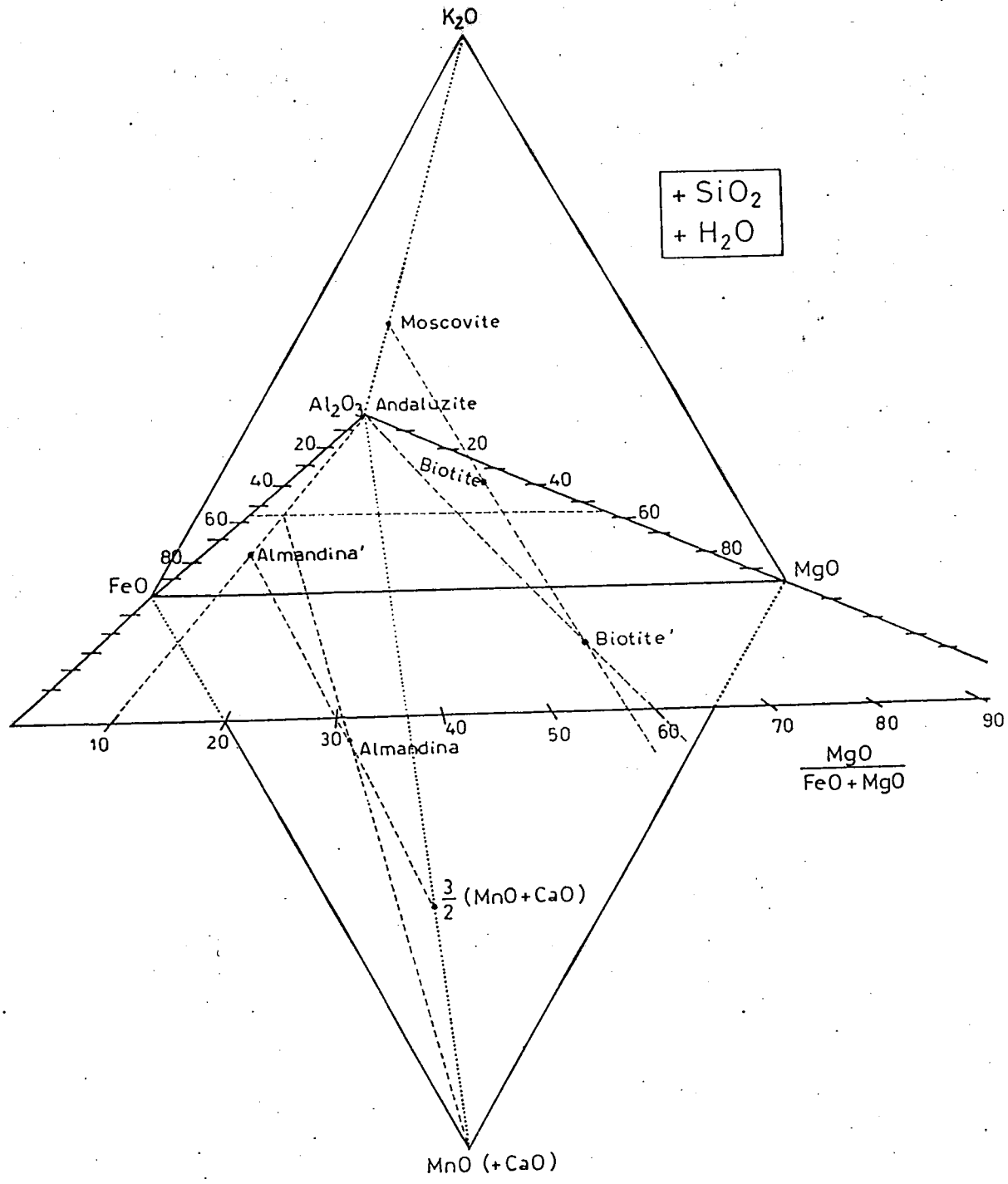


Fig. 4.3 - Projecção AFM derivada do biletraedro $K_2O - Al_2O_3 - FeO - MgO - MnO$ que deu origem à fig. 4.2 .

As fases marcadas com pelica são projectadas do interior do biletraedro sobre o plano AFM .

equilíbrios que interessam ao caso vertente.

A região estudada caracteriza-se por evidenciar a presença de minerais que traduzem condições de formação em condições termodinâmicas restritas. Estão neste caso a andaluzite, a estaurolite e a granada.

a) A andaluzite.

Na série em causa o único polimorfo de Al_2SiO_5 observável é a andaluzite, aliás proliferamente representada. Muito embora, os diferentes valores propostos por vários autores para os equilíbrios das inversões polimórficas entre as fases andaluzite, silimanite e distena sejam alvo de discórdia no tocante à precisão do seu uso como geobarómetros e geotermómetros, os trabalhos experimentais sobre esta matéria, Richardson et al (1968 e 1969), Althaus (1967 e 1968a,b), Holdaway (1971), permitem com segurança definir faixas, no plano pressão-temperatura correspondentes aos domínios de equilíbrio de cada um dos pares daquelas três fases. Holdaway (1971), parece ser o preferido de muitos investigadores pela consistência dos seus valores face às observações de terrenos e aos resultados obtidos com outros geobarómetros/geotermómetros. No entanto, os valores propostos por Holdaway não se ajustam às observações petrográficas de Covas.

Numa primeira aproximação, a inobservância de distena e de silimanite na nossa série, informa-nos, face ao quimismo prevalecente, que o metamorfismo da região não ultrapassou os 6 Kilobars de pressão nem os 700^{o} c. de temperatura.

Utilizando dados termodinâmicos mais recentes devidos a Halbach & Chatterjee (1984), Robie et al (1978), Winter & Ghose (1979), e Brace et al (1969), calculamos o equíbrio andaluzite-distena, que apusemos à fig.4.4.

No cálculo referido, processado com o auxílio do programa THERMO, de Perkins et al (1987), o equilíbrio foi determinado a partir da geração de uma tabela dos valores da contante de equilíbrio da reacção andaluzite=distena, no espaço pressão-temperatura, que serviu de base à determinação das pressões totais de equilíbrio para cada temperatura.

A partir de valores de referência conhecidos para a pressão (P_1), temperatura (T_1) e fracções molares de H_2O e/ou de CO_2 (X_1) calculamos a energia livre de Gibbs para todos os pontos P_2,T_2,X_2 através da

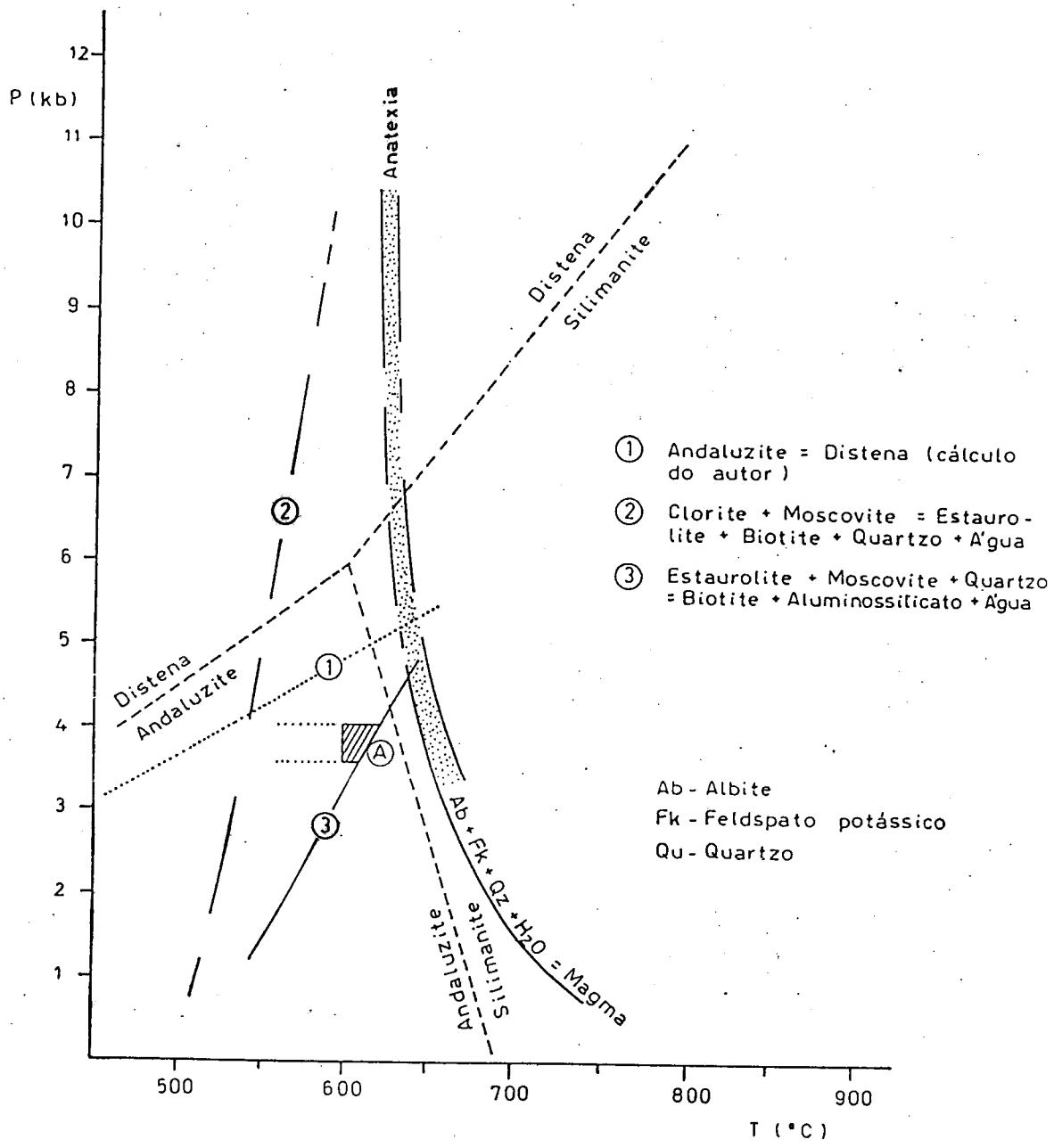


Fig. 4.4 - Grelha petrogenética para equilíbrios do grau médio de metamorfismo, em rochas pelíticas, adaptada a partir de Winkler (1976). Os equilíbrios entre os polimorfos de Al_2SiO_5 representam valores médios entre as propostas de Althaus (1967) e de Richardson et al. (1968, 1969). O domínio (A) representa o universo mais provável para a ocorrência do pico metamórfico da região estudada.

expressão

$$\Delta G_{P_2,T_2,X_2} = \Delta G_{P_1,T_1,X_1} + \Sigma \int_{P_1}^{P_2} V_i\,dP - \Sigma \nu_i \int_{T_1}^{T_2} S_i\,dT + \nu_{H_2O}\,\Delta G_{H_2O} + \nu_{CO_2} + \Delta G_{CO_2}$$

em que os somatórios são aplicados às fases sólidas e ν são os coeficientes da reacção. Para cada uma das fases sólidas

$$\int_{P_1}^{P_2} V\,dP = \int_{P_1}^{P_2} V^{o}_{298}\left(1+\frac{\%EX}{100}\right)\left(1-\frac{\%COMP}{100}\right)\,dP$$

$$\int_{T_1}^{T_2} S\,dT = \int_{T_1}^{T_2} \left[S^{o}_{298} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T}\,dT\right]\,dT$$

em que %EX e %COMP são respectivamente a expansão térmica percentual e a compressibilidade isotérmica percentual.

Para H_2O e CO_2

$$\Delta G_{H_2O} = RT\left[\ln f_{P_2,T_2,X_2} - \ln f_{P_1,T_1,X_1}\right]_{H_2O} + \left[\Delta G^{o}_{T_2} - \Delta G^{o}_{T_1}\right]_{H_2O}$$

$$\Delta G_{CO_2} = RT\left[\ln f_{P_2,T_2,X_2} - \ln f_{P_1,T_1,X_1}\right]_{CO_2} + \left[\Delta G^{o}_{T_2} - \Delta G^{o}_{T_1}\right]_{CO_2}$$

As funções para o cálculo da capacidade calorífica, C_p, da expansão térmica e da compressibilidade isotérmica têm as formas:

$$C_p = A + BT + CT^{-1/2} + DT^{-2}$$

$$\%EX = E(T-293) + F(T-293)^2$$

$$\%COMP = GP + HP^2$$

em que os símbolos A a H representam constantes.

Finalmente calculamos os valores das constantes de equilíbrio usando

$K = \exp(-\Delta G/RT)$ sendo R a constante dos gases perfeitos

Tendo presente que H_2O e CO_2 não intervêm na reacção, usando estes procedimentos chegamos ao seguinte resultado para o equilíbrio:

1 Andaluzite = 1 Distena

1 Al_2SiO_5 = 1 Al_2SiO_5

Dados termodinâmicos:

Nome	Gibbs	S_{298}	V_{298}	CP_1	CP_2	CP_3	CP_4
Andaluzite	-2616.99	93.22	51.53	196.969	19.156	-5.577	-42.705
Distena	-2618.70	83.76	44.09	181.138	27.067	-2.278	-48.565
Reacção		-9.46	-7.44	-15.831	7.911	3.299	-5.860

Nome	EXP_1	EXP_2	$COMP_1$	$COMP_2$
Andaluzite	2.2539	1.9533	.7500	.0000
Distena	2.5138	-.0417	.7900	-11.0000

Referência: P = .001KBar T = 25.C X CO_2 = .00 ΔG = -1.71KJ

No Equilíbrio:

Temperatura	Pressão
400.00	2.444
450.00	3.071
500.00	3.672
550.00	4.277
600.00	4.879
650.00	5.462
700.00	6.054
750.00	6.621
800.00	7.191

ΔG (Reacção, 25C, 1 Bar) = -1.71 KJoules

em que ΔG se expressa em KJoules, S em Joules/grau e V em Joules/bar e CPn e EXPn são constantes.

Se assumirmos como válido o resultado do equilíbrio que acabamos de calcular, bem como a inexistência de anatexia dos metassedimentos, a

pressão total na área estudada não deverá ter ultrapassado os 5 Kbar, Fig. 4.4.

b) estaurolite

A paragénese em equilíbrio, formada durante F_{n+1} comporta estaurolite estável, a julgar pelas suas relações petrográficas com os demais minerais aí presentes e pelo número de fases preconizado pela regra das fases.

Trabalhos experimentais provaram que a formação da estaurolite, bem como a da cordierite são practicamente independentes da pressão de água (P_{H2O}) Winkler (1976). Segundo este mesmo autor a reacção mais frequente nos metapelitos que conduz à formação da estaurolite é:

clorite + moscovite = estaurolite + biotite + quartzo + água

com, simplificadamente:

clorite - $((Fe,Mg)_7Al_2)(Al_2Si_4)O_{15}(OH)_{12}$
moscovite - $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$
estaurolite - $(Fe,Mg)_2Al_{26/3}Si_4O_{22}(OH)_2$
biotite - $K_3((Fe,Mg)_8Al)((Al_3(Al,Si_8))O_{30}(OH)_6$

O mesmo autor adianta ainda que a formação da estaurolite para um espectro de Mg/(Mg+Fe) cobrindo a generalidade das composições do domínio pelítico, se observa para pressões de água situadas entre 2 e 7 Kbar, a temperaturas que oscilam entre os $520^0 \pm 10^0$ e os $565^0 \pm 15^0$ C. curva 2, fig. 4.4. A formação da estaurolite, bem assim como a da cordierite em metapelitos definem o início do metamorfismo de médio grau, Winkler, (1976).

Concordamos com Dias (1987) em que uma vez que "o metamorfismo de F_{n+1} foi acompanhado de importante actividade plutónica, sem ocorrência de fusão parcial dos sedimentos do sector, será de esperar saturação de água". O valor da pressão total deve consequentemente ser próximo do da pressão de água.

Do exposto inferimos que o pico do metamorfismo da série metassedimentar que estudamos, ocorrido durante F_{n+1} excedeu pelo menos

os 520^{O}.

O aumento da temperatura é o factor determinante que conduz à desestabilização da estaurolite. Thompson & Norton (1968) in Winkler (1976), propõem para o efeito a reacção seguinte, que se verifica para metamorfismo de grau médio em que a moscovite e o quartzo são estáveis

estaurolite+moscovite+quartzo=aluminossilicato+almandina+biotite+água

com

almandina - $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$
aluminossilicato - Al_2SiO_5

Hoschek (1969) in Winkler (1976) provou que a instabilização da estaurolite com MgO/(MgO+FeO) compreendido entre 0.2 e 0.4 se verifica, por excesso, para uma P_{H2O} (pressão de água) de 2 Kbar à temperatura de $575^{O}\pm15^{O}$ C e para P_{H2O} de 5.5 Kbar a $675^{O}\pm15^{O}$ C. A curva 3 da fig. 4.4 traduz a reacção de destruição da estaurolite conforme ao equilíbrio

Estaurolite + Moscovite + Quartzo = Biotite + Aluminossilicato + água

Como anteriormente foi afirmado a estaurolite revela no nosso caso, um comportamento de mineral parageneticamente estável. Essa circunstância permite-nos concluir que o máximo de temperatura atingido pelos terrenos afectos não ultrapassou os 670^{O} C.

c) Granada

Como vimos atrás, as granadas almandínicas ocorrentes no sector possuem teores em espessartite situados entre os 28 e os 35 % (Mol).

Winkler (1976), indica que a formação de granadas com teores de espessartites da ordem dos 10%, implica que se ultrapassem os 500^{O} C a 4 Kbar ou os 600^{O} C a 5 Kbar. Adianta ainda aquele autor, que estas pressões deverão ser diminuidas de cerca de 2 Kbar se a granada contiver teores consideráveis de espessartite, como é o caso vertente.

Reputamos de razoável, nesta conjuntura pressupôr que a pressão total na nossa área deve ter oscilado entre os 3 e os 4 Kbar.

Ferry (1980), efectuou um estudo detalhado de vários geobarómetros

e geotermómetros em xistos pelíticos do Silúrico da região do Maine centro-sul, USA, cuja composição global e paragenética é muito próxima da que ocorre na região de Covas, excepto na medida em que os terrenos do Maine atingiram o grau elevado do metamorfismo (silimanite). A petrografia da região foi efectuada por Osberg (1968).

As granadas de Ferry possuem um quociente Fe/(Fe+Mg)≈0.9 e composição em espessartite variável entre $14<X_{Mn}<25$ (X_{Mn}=Mn/(Fe+Mg+Mn+Ca)). Ferry determinou pressões para os diferentes graus metamórficos, da ordem dos 3500±300 bar. As temperaturas indicadas por este autor para aquela que ele designa "zona da estaurolite-andaluzite", oscilam entre os 433° C e os 584° C, função da relação P_{H2O}-P_{total} e do geotermómetro utilizado.

É óbvio que os resultados do trabalho de Ferry somente nos podem fornecer valores indicativos, porém, dada a similitude de paragéneses e de composição das granadas, constitui um bom indiciador do domínio de estabilidade das nossas almandinas.

A paragénese moscovite, biotite, quartzo, cordierite, granada existente nos pelitos de Covas, estável em F_{n+1}, se $K_2O/Al_2O_3>0.21$, "ocorre invariavelmente na zona térmica mais elevada do metamorfismo de grau médio", Winkler (1976). Esta paragénese que é diagnóstica de uma zona especial de alta temperatura do metamorfismo de médio grau, foi, como o refere Winkler (1976), em nota infra-paginal, também observada por Osberg (1968) no Maine centro-sul acima referido.

Em suma:

Pelas razões atrás apontadas, somos da opinião que:

1. A estabilidade da andaluzite inserida nas paragéneses de F_{n+1}, e da granada almandina fortemente manganesiana, aliadas aos indicadores de que $P_{total}\approx P_{H2O}$, indiciam uma pressão situada entre os 3.5 e os 4 Kbar;
2. A ocorrência de estaurolite acompanhada de moscovite, equilibrada com biotite 3, granada e andaluzite 1, com a paragénese de F_{n+1} e também a da paragéneses moscovite, biotite, quartzo, cordierite, granada, sugerem-nos que a temperatura do pico metamórfico esteve compreendida entre 600° e 625° C.

Na fig. 4.4 demarcamos o domínio que reputamos de mais provável para as condições de ocorrência do pico metamórfico da série metassedimentar estudada.

CAPITULO V - CONJUNTURA TECTONICO-ESTRUTURAL

5.1 Generalidades

Os "skarns" mineralizados em tungsténio, no Distrito Mineiro de Covas, V.N. de Cerveira, que se formam a partir de mármores bandados e impuros, constituem conjuntamente com a série greso-pelítica, com que estão interestratificados, uma estrutura antiforme conhecida pelo Domo de Covas, cuja parte central já foi erodida. A expressão cartográfica desta estrutura desenha grosseiramente, uma coroa circular na qual se distribuem as explorações de "skarn", fig. 1.1.

Não existe ainda, um estudo tectónico-estrutural aprofundado da região do distrito mineiro de Covas, pelo menos, tanto quanto a complexidade e a multiplicidade dos fenómenos aí ocorridos, justificam. Vieram já, a público, no entanto, valiosos contributos neste domínio tais como os de Bayer (1968), Ribeiro (1974), Iglesias et al (1983), Bronkorst & Farinha (1979) e Dias & Boulier (1985) e Dias (1987).

Conquanto que o estudo supra citado, não constitua objectivo deste trabalho de tese, a interdisciplinaridade fenomenológica compele-nos a tentar compreender a geometria e a cronologia das deformações e as suas influências na estruturação da região e na evolução sofrida pelos processos metassomáticos.

A interpretação das deformações observáveis nas rochas competentes que abundam no território em estudo, apresenta, como principal dificuldade, a escassez de exposições ilustrativas de interferências entre as fases actuantes. Disso são exemplos os dados recolhidos em afloramentos do sinforma do Viso das Alhosas e nas áreas das explorações de Cerdeirinha, Valdarcas e Lapa Grande integrantes do Domo de Covas. Esses dados, tal como os restantes, foram projectados em estereogramas, em que se recorreu ao hemisfério inferior da rede de WULF, fig.5.1.A a 5.1.E. A análise destas figuras apenas nos permite:

- identificar, no flanco Oeste do sinforma do Viso das Alhosas, um episódio deformativo que produz dobras em "chevron", de estilo uniforme, com planos axiais $N168^{O};90^{O}$, bem agrupados, mas cujos eixos nos aparecem dispersos segundo uma direcção $N168^{O}$, fig. 5.1.A;

- constatar, nas dobras métricas em "chevron", de Cerdeirinha e Lapa Grande uma forte dispersão flabeliforme dos eixos e planos axiais,

Simbologia para figs.5.1.A a E.

- o sup. estratificação
- ● foliação F n
- ⊙ eixo dobras F n
- ▲ plano axial dobras F n+1
- ▲ eixo dobras F n+1
- ■ xistosidade F n+1
- ■ lineação F n+1

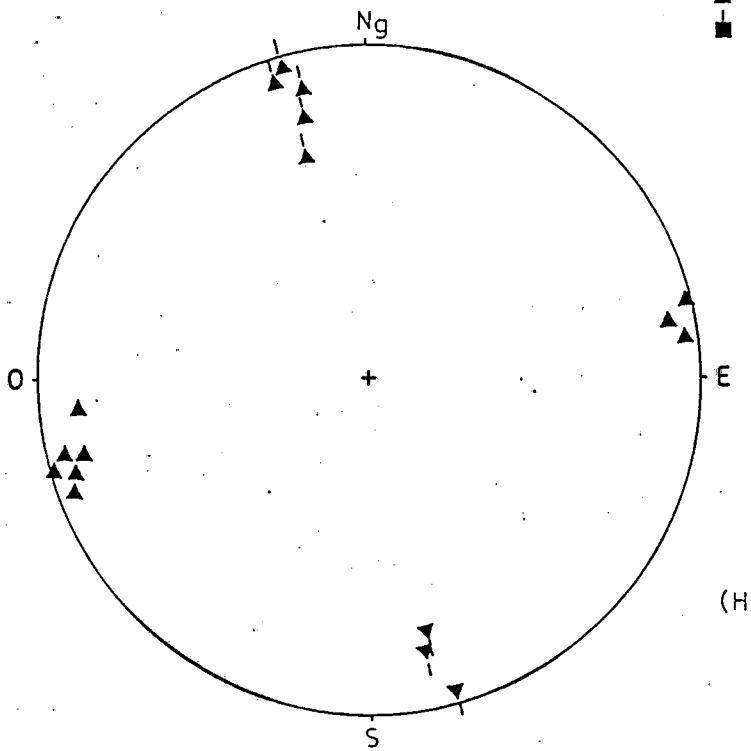


Fig.5.1.A-Dobras em "chevron" de F n+1 no flanco O do sinforma do Viso das Alhosas F n+1

REDE DE WULF
(Hemisfério inferior)

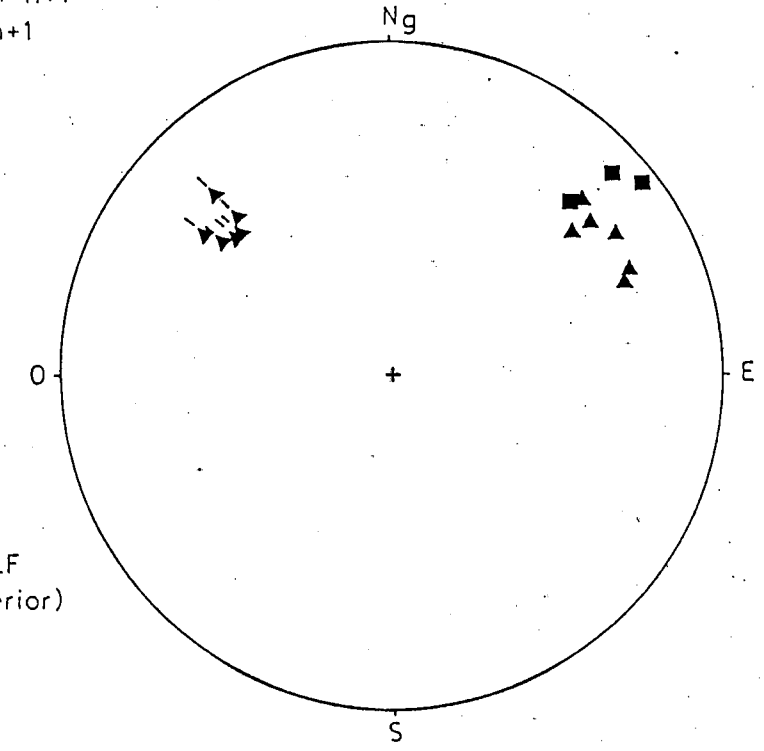
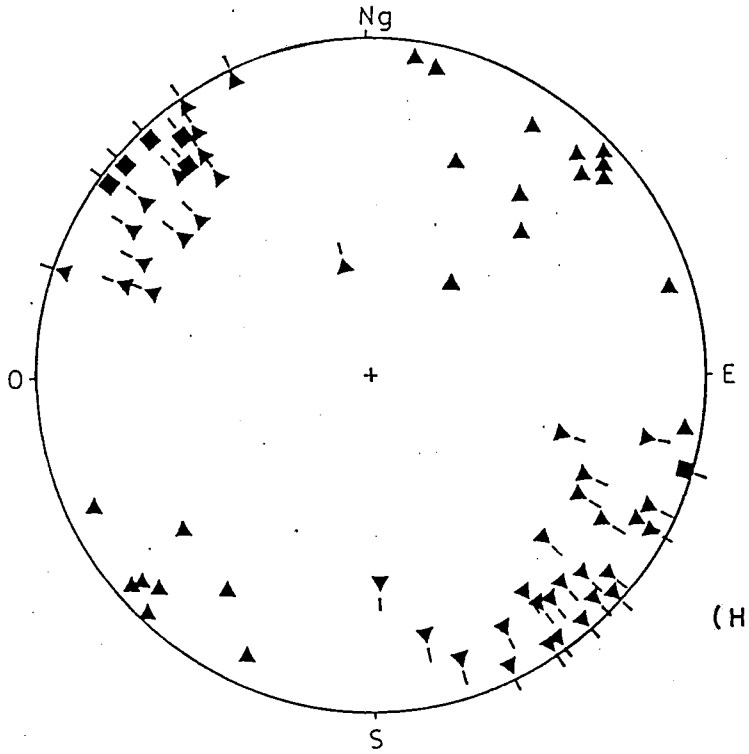


Fig.5.1.B-Dobras métricas simples de F n+1 do Viso das Alhosas.

Mesma simbologia que nas figs.5.1.A e 5.1.B.



REDE DE WULF
(Hemisfério inferior)

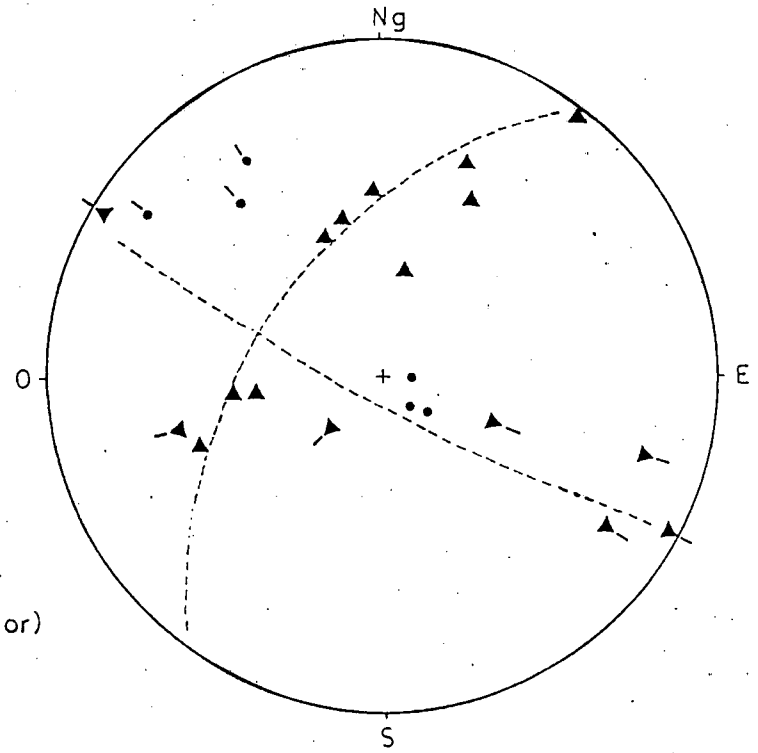


Fig.5.1.C-Dobras métricas em "chevron" de F n+1 das áreas de Cerdeirinha e Lapa Grande. Atente-se na geometria da dispersão dos elementos projectados.

Fig.5.1.D-Dobras F n e F n+1 aflorantes no flanco sul do Domo de Covas. Outro exemplo de dispersão.

Mesma simbologia que nas figs.5.1.A e 5.1.B.

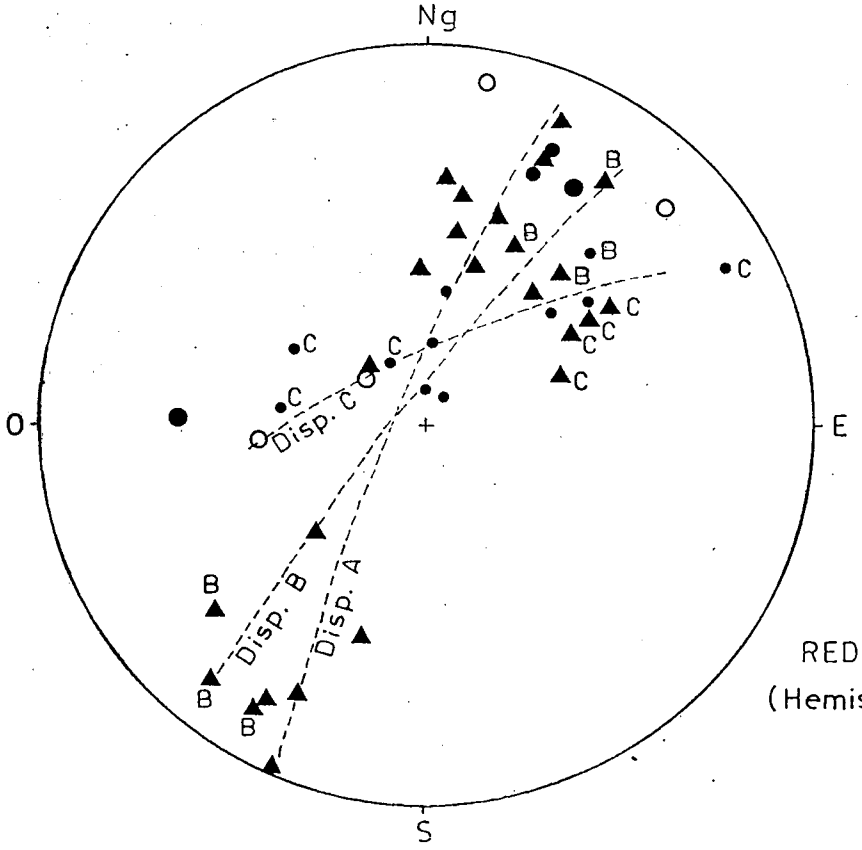


Fig.5.1.E-Dispersões observáveis a norte da exploração de Cerdeirinha em So e elementos geométricos de Fn e Fn+1, recolhidos em três afloramentos adjacentes designados por A, B e C. Os elementos do afloramento A são todos os não rotulados na figura.

fig. 5.1.C.

As assentadas pelíticas subjacentes aos quartzitos, bem expostas no flanco Sul do Domo de Covas, constituem um material previlegiado, onde são dadas a observar, em belos afloramentos, não só as diferentes fases intervenientes, como também claras interferências entre elas, figs 5.2 e 5.3.

Desta forma é possível identificar duas fases de deformação:

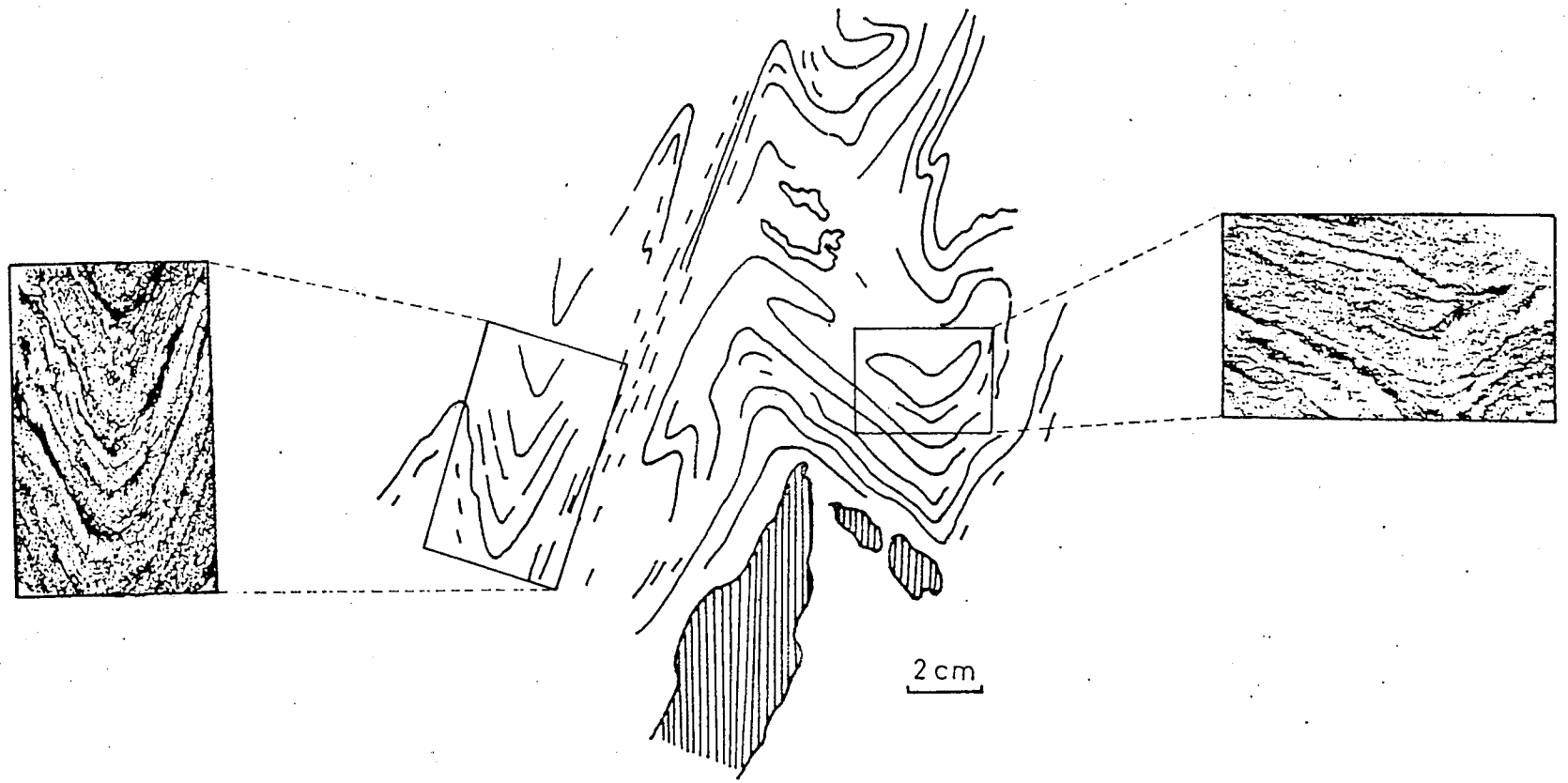


Fig. 5.2-Desenvolvimento de dobras em bainha (sheat folds) numa zona de cisalha dúctil, nos níveis pelíticos subjacentes aos quartzitos do flanco sul do Domo de Covas. Secção N 30°; 80° N

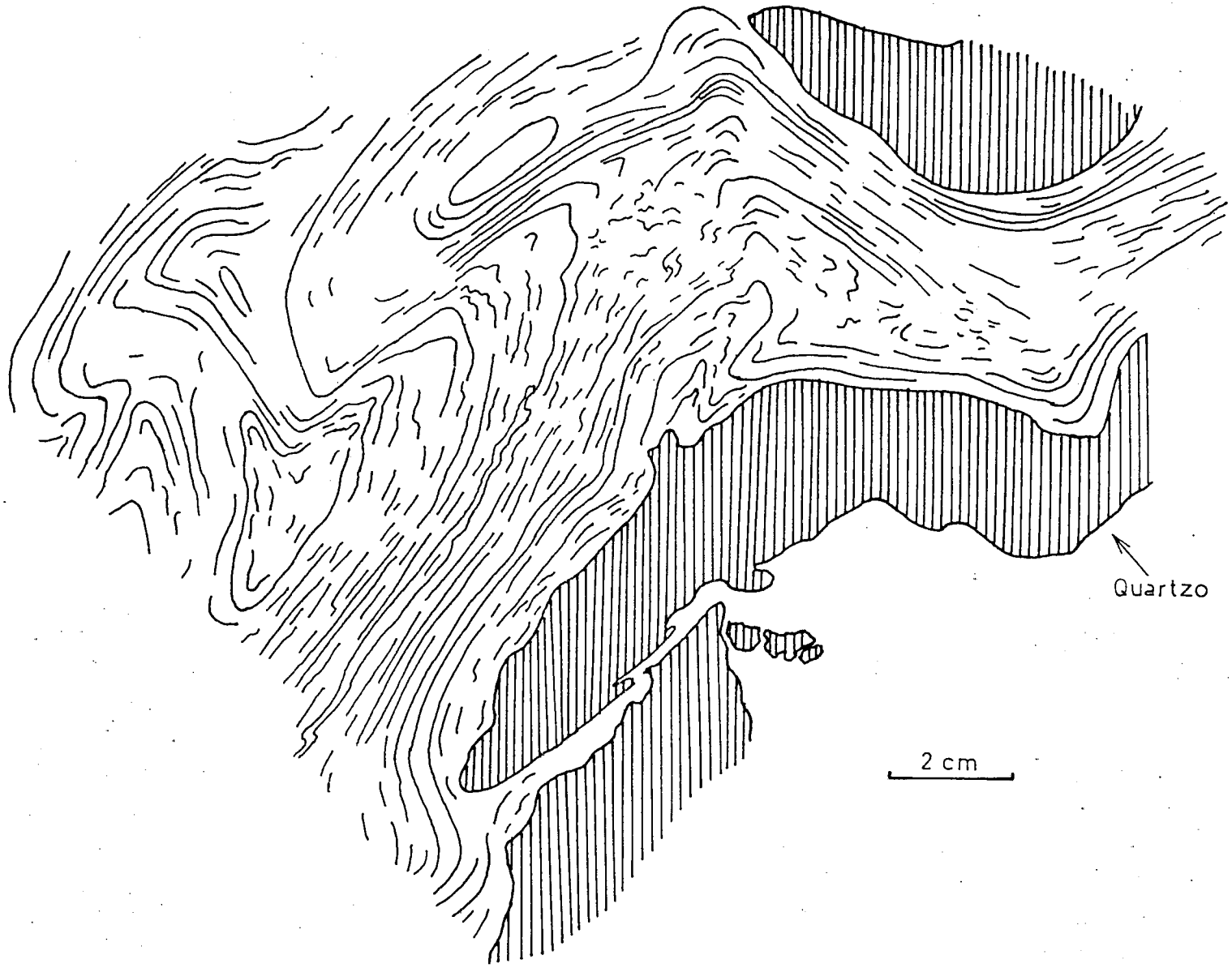


Fig.5.3 - Mesmo afloramento que fig.5.2. Exposição segundo uma secção N 60°, 70° N.

5.2 Fase F_n

Trata-se de uma fase precoce, que desenvolve, nos domínios mais deformados, xistosidade plano axial, que se exprime exclusivamente à escala do afloramento, e que é traduzida por dobras isoclinais deitadas, de plano axial sub-horizontal e eixo $i=20^{o}->N148^{o}$. Estes elementos geométricos são, via de regra, posteriormente dispersos, figs 5.1.D e 5.1.E.

5.3 Fase F_{n+1}

É a fase verdadeiramente determinante da estruturação do domínio em questão. Forma não só, dobramentos de amplitude regional, como também belas dobras métricas em "chevron", a que igualmente se associa uma crenulação decimétrica clara, figs 5.2 e 5.3.

O plano axial desta fase tem a atitude $N166^{o};90^{o}$ e o eixo dispõem-se segundo $i=0^{o}->N168^{o}$, elementos, que tal como os de F_n, foram alvo de dispersão subsequente, figs 5.1.C, 5.1.D e 5.1.E.

Muito frequentemente a xistosidade formada por F_n encontra-se completamente transposta pela de F_{n+1}.

A vergência das microdobras de F_{n+1} é variável como função da suas posições no seio da mega-estrutura.

No Domo de Covas podemos observar a existência de um cisalhamento dúctil de rumo NW-SE, tardi F_{n+1}, que se acompanha da formação de dobras em bainha (sheat folds) e de uma fraca xistosidade, fig. 5.2. As turmalinas localizadas nos leitos biotíticos dos micaxistos apresentam-se reorientadas pelo movimento cisalhativo, que é sub-paralelo aos eixos das dobras de F_{n+1}.

5.4 Estruturação do Domo de Covas

A ocorrência de dobras em bainha, Cobbold & Quinquins (1980), associada às dispersões flabeliformes sofridas pelas dobras de F_n e F_{n+1} (figs 5.1.C a 5.1.E) e ainda a singularidade da estrutura na região, levam a supôr, como causa comum, uma acção diapírica provocada pela implantação sub-superficial ao Domo de Covas, de uma massa magmática, não aflorante. Muito embora, a existência de uma tal massa

não tenha encontrado suporte geofísico, é de salientar a circunstância de o granito aflorante na margem direita do rio Coura, em frente à exploração de Fervença, mergulhar, sub-paralelamente à topografia, por baixo da citada exploração, no sentido do interior do Domo de Covas. Com efeito, a sondagem nº 17 do Serviço de Fomento Mineiro, de coordenadas P=-47520,45 M=+243065,68 do sistema Hayford-Gauss, encontrou granito sob o Domo de Covas à profundidade de 150 metros. Aliás, Dias (1987), reconhece, não só que os antiformas de F_{n+1} constituem locais favoráveis para a implantação de granitóides, como também, no caso do muito próximo maciço de Arga, uma colocação de tipo diapírica, acompanhada de importante intumescimento.

Os atributos revelados pelo Domo de Covas, que alberga a mineralização em estudo, sugerem que a sua formação foi o resultado de uma domação diapírica, tardi F_{n+1}, de um antiforma mais precoce, da mesma fase.

As características observadas, permitem identificar as deformações F_n e F_{n+1} da área do Domo de Covas, respectivamente com as fases F_n e F_{n+1}, apontadas para a região de Ponte de Lima (Arga incluída) adjacente, a Sul, por Dias (1987).

Esta autora, faz corresponder respectivamente as fases F_n e F_{n+1} da região de Ponte de Lima com as fases f_2 e f_3 de Ribeiro (1974), Noronha et al (1979) e Ferreira et al (1988).

A suave dispersão segundo a direcção aproximada Norte-Sul, pode, em nossa opinião, ser devida a um abaulamento tardi-Hercínico, de plano axial reconstruído $N90^{0}; 90^{0}$ e eixo $i=0^{0}->N90^{0}$.

CAPITULO VI - AS ROCHAS INTRUSIVAS ESTRATIFORMES DA AREA DO JAZIGO

6.1 Descrição e caracterização

Na área de exploração a céu aberto de Cerdeirinha observa-se em vários locais, uma rocha melanocrata, filonar, estratiforme, subconcordante com o encaixante, cuja espessura oscila entre 0.5 e 1 metro.

Muito embora a tendência seja marcadamente subconcordante, evidenciando um forte controle estrutural na sua colocação, estes filões manifestam pontualmente diferentes relações geométricas não só com os níveis metassedimentares, como também com os "skarns" e com os aplito-pegmatitos e granitos aí aflorantes. Na terminação Norte da exploração, o filão apresenta-se no topo de um granito alterado com fácies de terreno tipo Covas, e disposto paralelamente a uma assentada integrada por um filão quartzoso, níveis xistentos e um "skarn". Na porção Este deste afloramento, o filão termina-se bruscamente de encontro a um nível pelítico e engloba residualmente no seu interior relíquias não só do pelito referido como também de um delgado filão quartzoso, fig. 6.1.

Nas proximidades da entrada da galeria Este de Cerdeirinha, a mesma rocha estirada, com terminação lateral em bisel ("boudinada"), tem um atitude sub-horizontal truncando literalmente quer um corpo aplito-pegmatitico, quer um "skarn" com paragéneses dos estádios IVa e b de metassomatose, e seus anteriores, como definimos no capítulo 10, fotos 1 e 2, estampa 32. No interior do filão vemos ainda encraves do aplito-pegmatito.

Os contactos entre o litótipo filonar e os "skarns" e entre os aplito-pegmatitos e os "skarns" constituem vias privilegiadas de circulação de fluídos. Face à reduzida porosidade do filão, que o torna difícil de percolar, o estádio metassomático atingido pelos "skarns" adjacentes não deve ser utilizado para datar a colocação do corpo em causa.

A interface entre o filão e os veios feldspáticos apresenta-se bastante irregular, vendo-se inclusões da biotite e dos feldspatos zonados filonares no seio do quartzo daqueles veios. Nestas circunstâncias verifica-se também no seio do filão o desenvolvimento de agregados biotíticos de segregação, que atribuimos ao efeito de contacto.

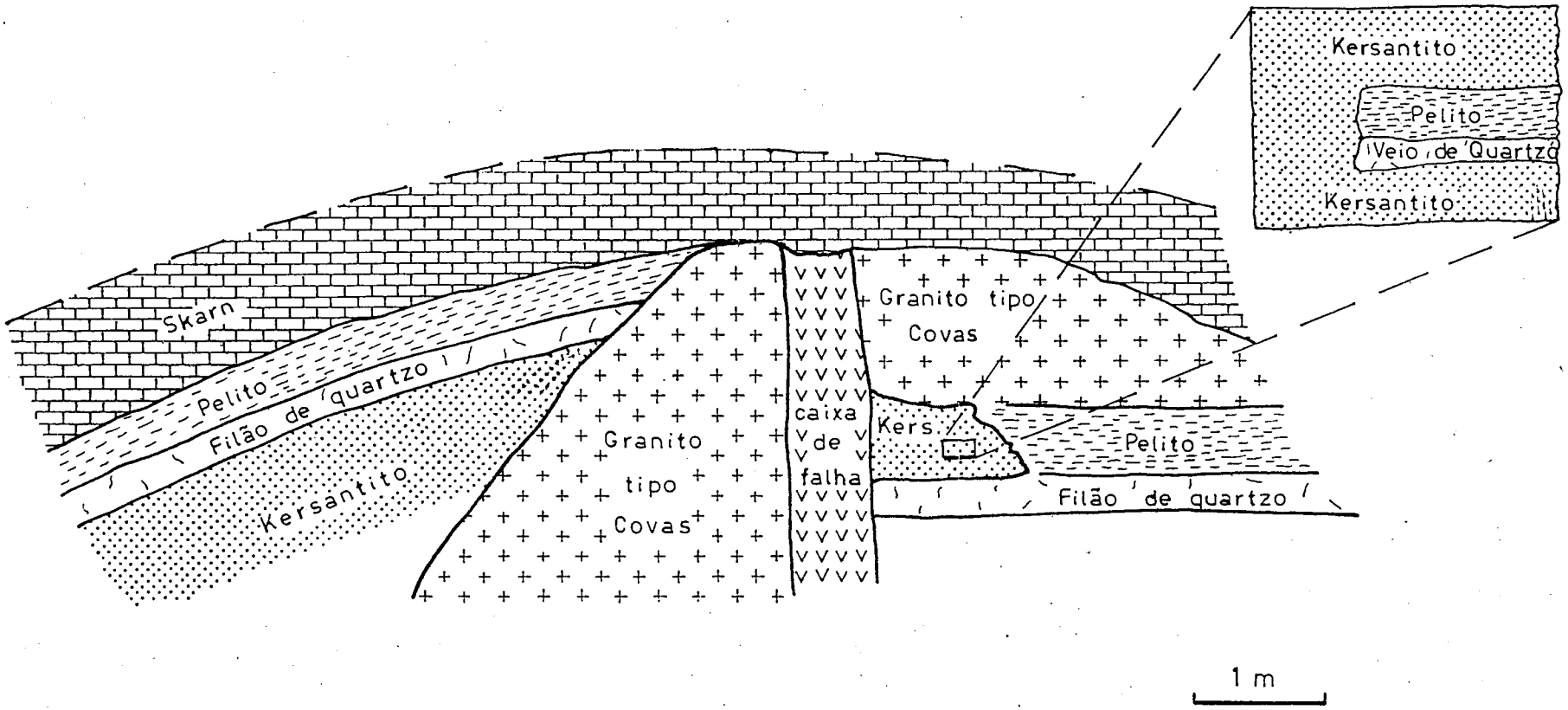


Fig. 6.1 - Esboço da secção vertical, de orientação E - W, no extremo Norte da exploração de Cerdeirinha, onde se observa o filão kersantítico.

O contacto directo entre o filão e os piroxenitos derivados de materiais greso-pelíticos, efectua-se frequentemente através de estreitas franjas microcristalinas que representam zonas de congelamento associadas à instalação do filão. Este revela orientação, marcada predominantemente pelas suas biotites, paralela ao contacto com o piroxenito e secante à orientação do último. Inferimos pela posterioridade do filão relativamente ao piroxenito, tanto mais que não são visíveis efeitos metamórficos na bordadura desta fácies, como seria de esperar se a transformação metassomática que conduz à sua formação ainda se não tivesse operado.

Em conformidade, a evidência microscópica e de terreno apontam no sentido de que a instalação do filão se tenha processado num tempo antecedente à implantação do granito tipo Covas e dos veios feldspáticos filonares, e posterior à colocação dos aplito-pegmatitos.

Em conclusão: a idade do filão situa-se entre o estádio II de metassomatose e a colocação do granito tipo Covas.

Macroscopicamente a rocha revela uma matriz de gão fino, de onde se salientam palhetas milimétricas de biotite, que, na ausência de deformação, manifestam orientações aleatórias.

Ao microscópio pudemos constatar tratar-se de uma rocha com textura microgranular com tendência porfirítica, cuja matriz bastante fina é composta por plagioclase e quartzo, de cariz pró-paneuédrico, contendo zircão e rútilo acessórios. Contra esta matriz contrastam duas gerações de biotites: uma composta por discretos e profusos cristais de biotite; outra, que é definida por fenocristais de biotite, cuja corrosão não esconde o seu bem patente euedrismo, e que pontualmente formam unidades glomero porfiríticas, foto 2, estampa 17. Um quartzo orbicular raro, acompanhado esporadicamente de plagioclase, de dimensões análogas aos glomeros de biotite, foi também observado. As características que acabamos de referir emprestam à rocha um carácter lamprofírico, foto 1 estampa 17 e foto 1 estampa 18.

A plagioclase evidencia uma zonação contínua em cristais, cujos núcleos, frequentemente sericitizados, revelaram à microssonda electrónica, composições ricas em "molécula anortítica", tais como a labradorite $An_{54}Ab_{45}FK_1$, e cujas bordaduras chegaram a composições como a da oligoclase $An_{28}Ab_{71}FK_1$, foto 2 estampa 18. Várias foram as amostras

que colhemos e que analizamos que possuiam plagioclases com zonação contínua inversa, i.e. cujos bordos eram enriquecidos em cálcio e empobrecidos em sódio e potássio, relativamente aos respectivos núcleos. Estes casos, na verdade muito frequentes, e a exigirem precauções redobradas na amostragem, dizem respeito a situações em que a proximidade de corpos aplito-pegmatíticos ou de "skarns" levanta fortes suspeitas de os filões terem sofrido acções metassomáticas, de várias intensidades, especialmente do tipo difusivo. Efectivamente, como veremos adiante, quando abordarmos os "skarns", tais suspeitas são amplamente confirmadas. As próprias biotites dão origem, se o metassomatismo for mais intenso, a uma anfíbola do tipo horneblenda actinolítica, em zona com uma cumingtonite. Deixaremos, porém o tratamento dos diferentes gradientes de transformação destes filões para essa ocasião.

A biotite supra-citada foi, de igual modo, analizada à microssonda electrónica. O estudo comparado dos filões de diferentes graus de transformação metassomática, baseado nestes resultados analíticos, permitiu-nos concluir da insensibilidade da relação $(Fe_t+Mg)/K$ da biotite face à actuação metassomática supra-referida. Com os mesmos resultados analíticos usando as fácies filonares mais "puras", calculamos para a biotite a formula estrutural aproximada

$$K_{1,79}Mg_{2,75}Fe_{1,83}Si_{5,75}Al_{2,40}O_{20}(F_{1,03}OH_{2,97})$$

cujo peso molecular é 855,211 gr.

Não dispusemos de meios técnicos para determinar a relação Fe^{2+}/Fe^{3+} destas biotites. No sentido de contornarmos esta limitação, procedemos ao cálculo da fórmula estrutural da biotite para diferentes hipóteses de repartição Fe^{2+}/Fe^{3+}. Os valores correlativamente obtidos para a razão $(Mg+Fe_t)/(Mg+Fe_t+K)$, são os seguintes:

	$(Mg+Fe_t)/(Mg+Fe_t+K)$
$Fe^{2+}/Fe^{3+}=1$	0,7233
$Fe_t=Fe^{2+}$	0,7279
$Fe_t=Fe^{3+}$	0,7189

Estes resultados provam que a relação $(Mg+Fe_t)/(Mg+Fe_t+K)$ das biotites é praticamente independente da relação Fe^{2+}/Fe^{3+}, ou seja in-

dependente do estado de oxidação do ferro.

6.2 Cálculo das proporções aproximadas, em peso, dos principais minerais paragenéticos

A granulometria da matriz dos filões em estudo constitui um forte óbice à determinação da composição modal da rocha, como desejaríamos.

Nesta conformidade, determinaremos a composição mineralógica da rocha, em peso e em volume, a partir dos resultados analíticos de rocha total, que efectuamos por Fluorescência de Raios X.

Tendo em consideração que os teores de minerais acessórios são extremamente baixos (≤ 1%), podemos sem erro significativo admitir face à composição mineralógica da rocha, que o ferro, o magnésio e o potássio da rocha se encontram exclusivamente alojados na biotites, ao passo que o cálcio, bem como o sódio, se hospedam na plagioclase.

O diagrama triangular Mg-K-(Ca+Na), fig. 6.2, em que projectamos conjuntamente a composição das biotites e de rocha total, demonstra-nos a exiguidade de feldspato potássico, nesta rocha, uma vez que a quase totalidade do potássio é utilizado pela biotite. O mesmo diagrama, onde fizemos também figurar algumas fácies incipientemente metassomatizadas da mesma rocha, mostra um relativo enriquecimento em CaO e concumitante perda de K_2O. Estudaremos mais detalhadamente este fenómeno, quando abordarmos as rochas metassomatizadas.

Uma vez aceite esta hipótese realista, o número de moles de biotite (bi_r), contida em 100 gramas de rocha, é proporcional ao número de moles de Magnésio na rochas e à fracção molar de Magnésio na biotite.

$$bi_r = 0.071/2.75 = 0.0258181 \text{ moles}$$

O número de moles de albite contida, nos mesmos 100 gramas de rocha (Ab) é, dada a fracção molar de Sódio na albite, igual ao número de moles de Sódio na rocha

$$Ab = Na = 0.076 \text{ moles}$$

Analogamente o número de moles de anortite (An), contida em cada 100 gramas de rocha (An), é igual ao número de moles de cálcio na rocha.

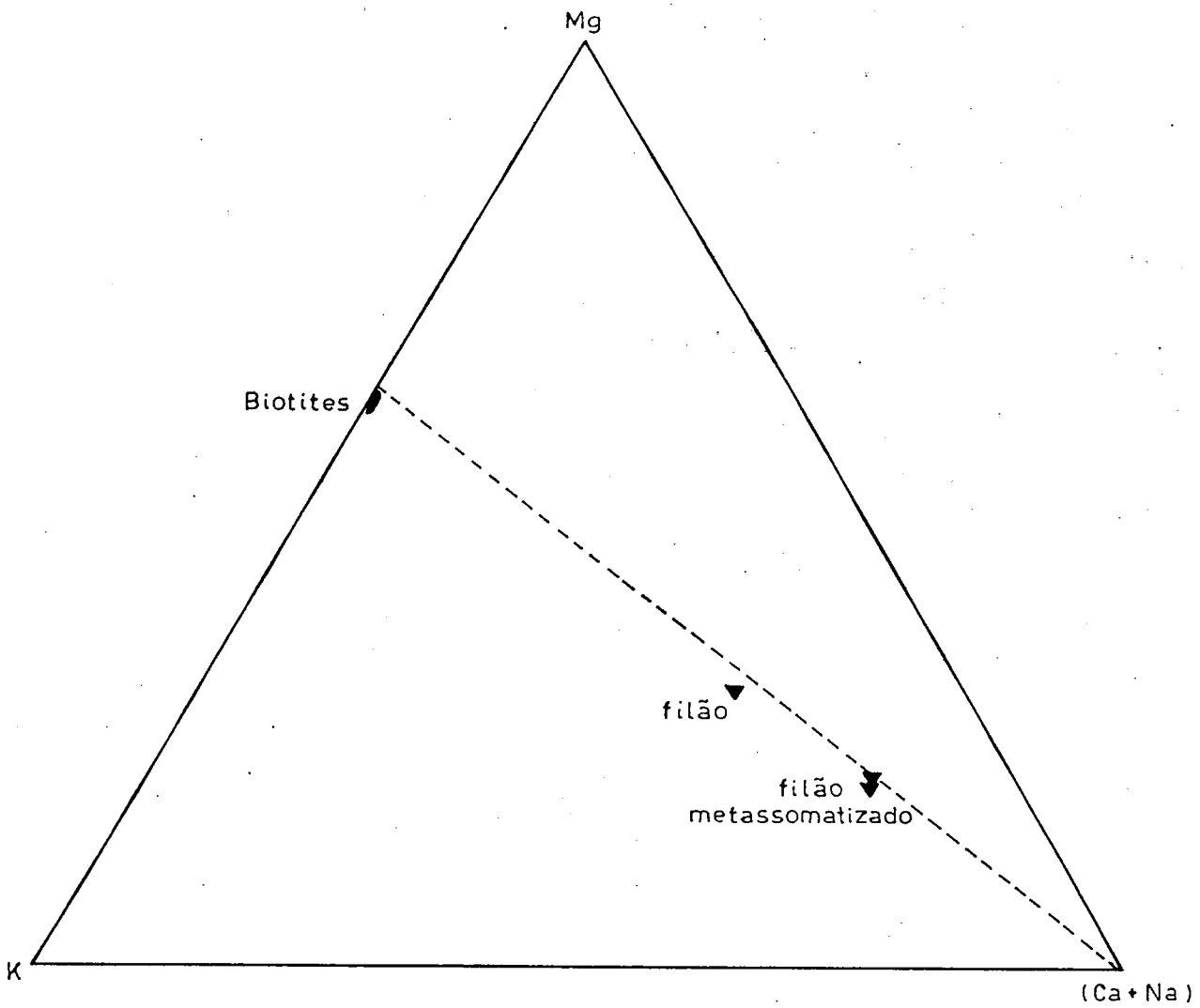


Fig. 6.2 - Diagrama K - Mg - (Ca + Na), em número de moles, do filão kersantítico aflorante na exploração de Cerdeirinha. Detalhes no texto.

$$An = Ca = 0.042 \text{ moles}$$

consequentemente o número de moles de plagioclase contida, em cada 100 gramas de rocha é 0.076 + 0.042 = 0.118 moles.

O feldspato potássico existente na rocha é contituído com o potássio excedente depois de formada a biotite.

$$K_{bi} = bi_r \times XK_{bi} = 0.0258181 \times 1.79 = 0.0462 \text{ moles}$$
$$K_{fK} = K_r - K_{bi} = 0.0503 - 0.0462 = 0.00408 \text{ moles}$$
$$FK_r = K_{fK} = 0.00408 \text{ moles}$$

Em que:

K_{bi} - número de moles de potássio na biotite;
XK_{bi} - fracção molar do potássio na biotite;
K_{fK} - número de moles de potássio no feldspato potássico;
K_r - número de moles de potássio na rocha;
FK_r - número de moles de feldspato potássico na rocha;

Considerando desprezáveis as quantidades dos minerais acessórios, zircão e rútilo, ou mais simplesmente considerando-as contadas como quartzo, teremos aproximadamente as seguintes percentagens em peso, na rocha:

plagioclase = (0.076 x 262.194) + (0.042 x 278.184) = 31.61 %
biotite = 0.0258181 x 855.211 = 22.08 %
feldspato potássico = 0.00408 x 278.304 = 1.135 %

e para o quartzo, calculado por diferença

quartzo = 100 - 31.61 - 22.08 - 1.14 = 45.17 %

sendo, respectivamente, 262.194 gr, 278.184 gr, 278.304 gr e 855.211 gr os pesos moleculares da albite, da anortite, do feldspato potássico e da biotite.

O diagrama da fig. 6.3, representa as proporções em peso das principais fases paragenéticas, atrás descritas.

6.3 Cálculo das proporções volumétricas aproximadas dos minerais paragenéticos

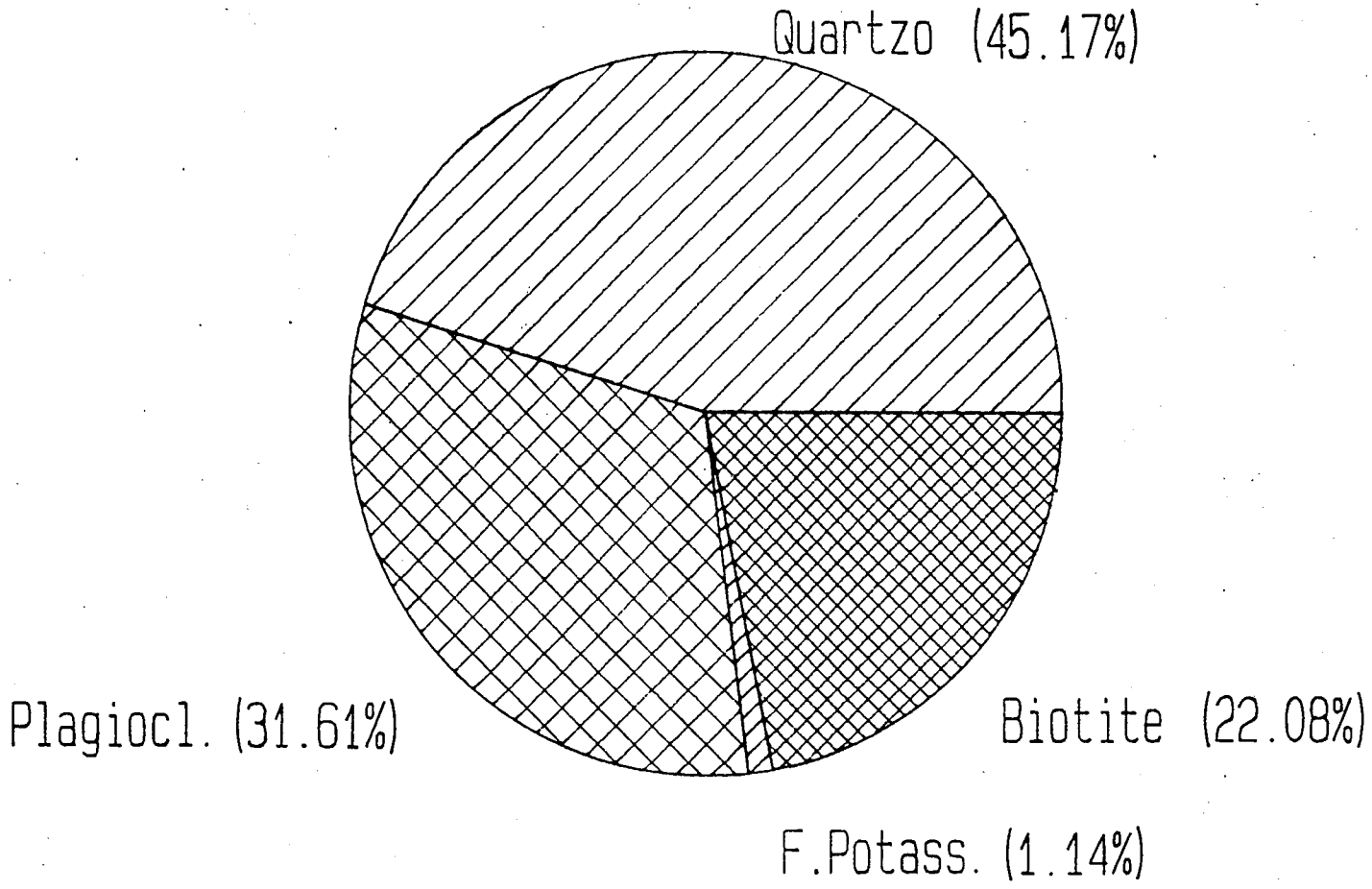


Fig. 6.3 - Composição normativa, calculada pelo autor, do filão kersantítico aflorante na exploração de Cerdeirinha. Os resultados estão expressos em peso percentual.

Para o efeito vamos admitir as densidade de 2.65 para o quartzo, de 2.9 a 3.3, consoante a relação Fe^{2+}/Fe^{3+} para a biotite, de 2.59 para o feldspato potássico e de 2.66 para a plagioclase.

Em consonância, obtemos os volumes:

quartzo = 45.17/2.65 = 17.04 cm^3
plagioclase = 31.61/2.66 = 11.88 cm^3
feldspato potássico = 1.14/2.59 = 0.44 cm^3
biotite variável de 22.08/2.9 a 22.08/3.3 i.e. de 7.61 a 6.69 cm^3, conforme a relação Fe^{2+}/Fe^{3+}

recalculando para 100, teremos finalmente, ainda em função deste quociente na rocha, fig. 6.4:

quartzo de 46.09 a 47.27 %
plagioclase de 32.13 a 32.95 %
feldspato potássico de 1.19 a 1.22 %
biotite de 18.56 a 20.58 %

Procedemos, também ao cálculo da norma CIPW desta rocha. Os resultados que obtivemos foram os que seguem, fig. 6.5:

Quartzo = 32.16	Anortite = 9.39	Albite = 19.97
Ortoclase = 14.00	Corindo = 7.68	Hiperstena Mg = 7.15
Hematite = 4.22	Ilmenite = 0.17	Rútilo = 0.59
	Apatite = 0.76	

A correspondente formula paramétrica da classificação CIPW-Lacroix é

$$(P.Q.R.S.[H.K.L.M]) = (I)II.3'.2(3).3(4).[(2)3.1.1.1]$$

6.4 Classificação da rocha

Numa primeira tentativa para classificarmos esta rocha filonar, recorremos à classificação CIPW-Lacroix (1933). Em conformidade com os parâmetros normativos atrás calculados e segundo este autor deveríamos

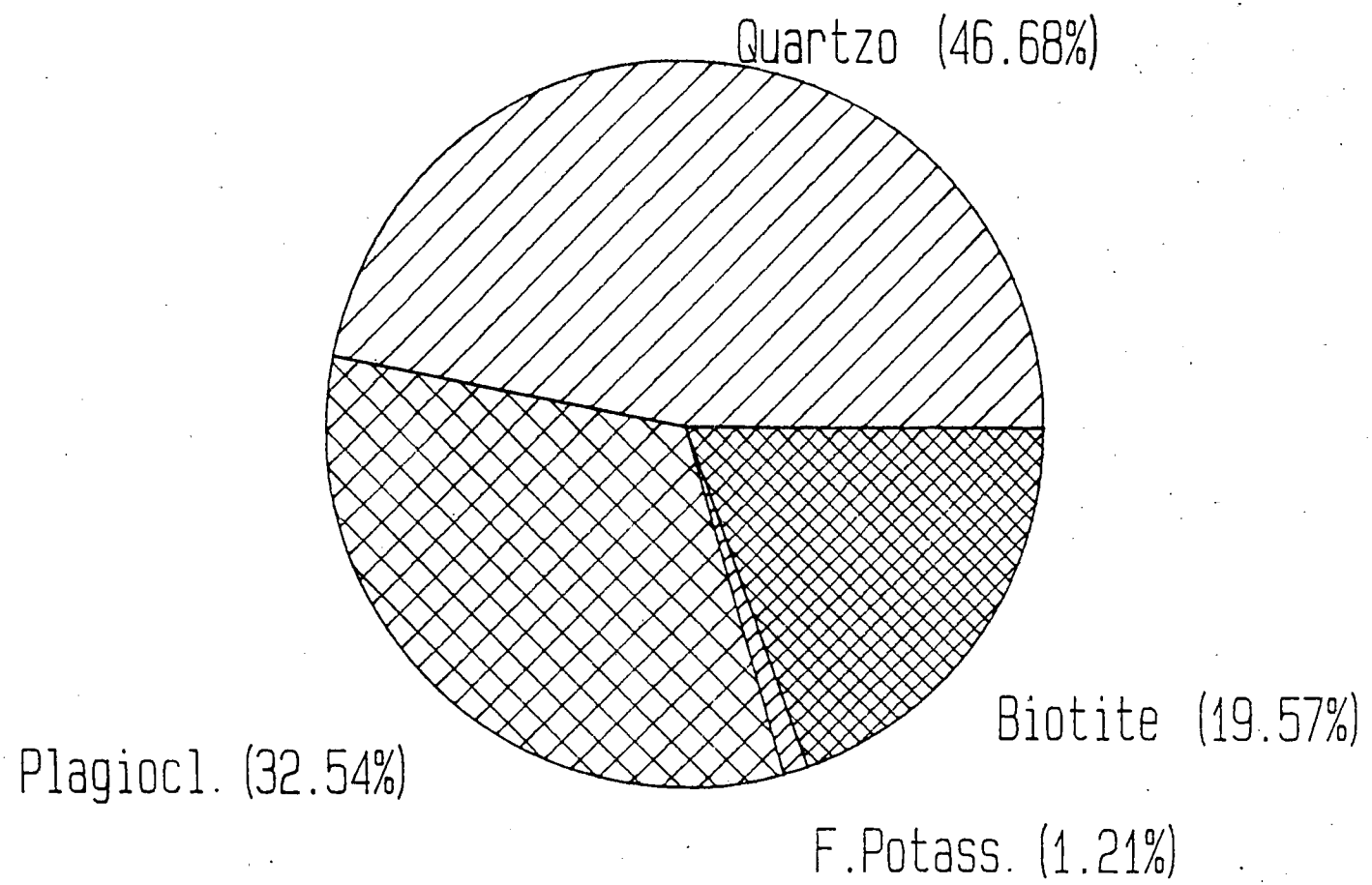


Fig. 6.4 - Composição modal, calculada pelo autor, do filão kersantítico aflorante na exploração de Cerdeirinha. Os resultados estão expressos em volume percentual.

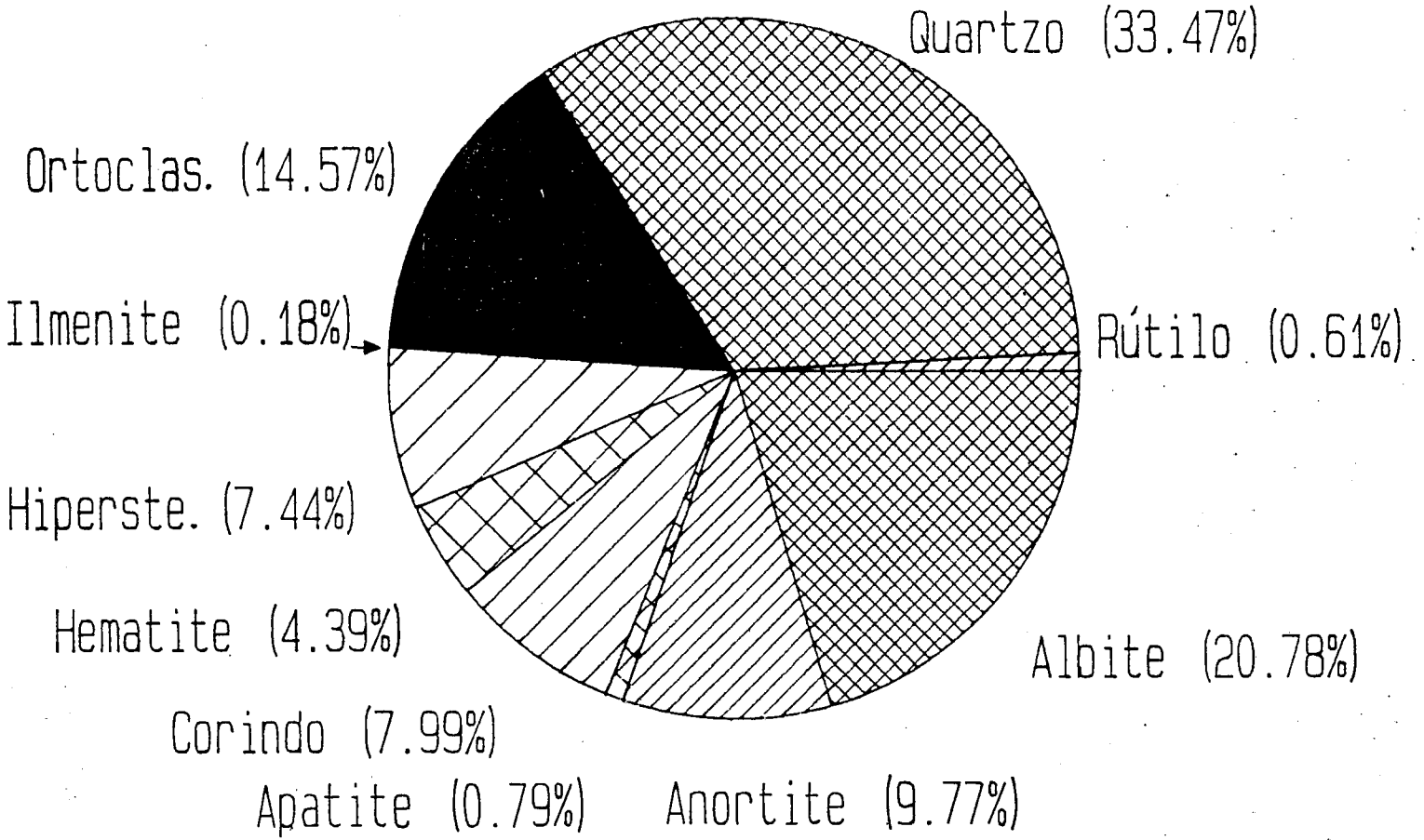


Fig. 6.5 - Composição normativa CIPW do filão kersantítico aflorante na exploração de Cerdeirinha. Fórmula paramétrica: (I) II. 3'. 2(3). 3 (4). [(2) 3.1.1.1] .

estar na presença de uma rocha da família B (granitos calco-alcalinos), especificamente de um microgranito monzonítico. É obvio que a rocha em questão não é um microgranito monzonítico, porquanto, para além das dissemelhanças texturais e de um teor em sílica demasiado elevado, praticamente não possui feldspato potássico. Como vimos, o potássio reside essencialmente na biotite. Trata-se de uma rocha de quimismo especial, Nockolds (1954). Tal afirmação é amplamente corroborada pelos diagramas das figuras 6.6, 6.7, 6.8, 6.9 e 6.10, que representam o posicionamento da rocha filonar nas classificações modais de Johannsen (1931), Streckeisen (1967), normativa de Hietanen (1963) e química de Debon et Le Fort (1983). Com efeito a rocha ora se projecta no domínio dos trondhjemitos, ora dos tonalitos, ora dos tonalitos quártzicos, ora ainda em domínios que normalmente não correspondentem a rochas ígneas convencionais, figs 6.9 e 6.10. É claro que uma disparidade tão marcada não se fica a dever a diferenças nos critérios das classificações utilizadas, mas sim ao quimismo, efectivamente especial da rocha. Conquanto que químicamente a rocha se aparente aos dioritos quártzicos, mais propriamente aos tonalitos, o seu teor em quartzo é demasiado alto. Todavia o carácter mais marcante e decisivo na classificação da rocha é, sem dúvida, a sua textura claramente lamprofírica.

Tendo em consideração, não só a natureza textural, como também as composições mineralógica e química, consideramos esta rocha como um "Kersantito", nas acepções de Jung & Brusse (1963) e de Streckeisen (1967). Este último autor, classifica as rochas lamprofíricas, em função das mineralogias observadas, como segue:

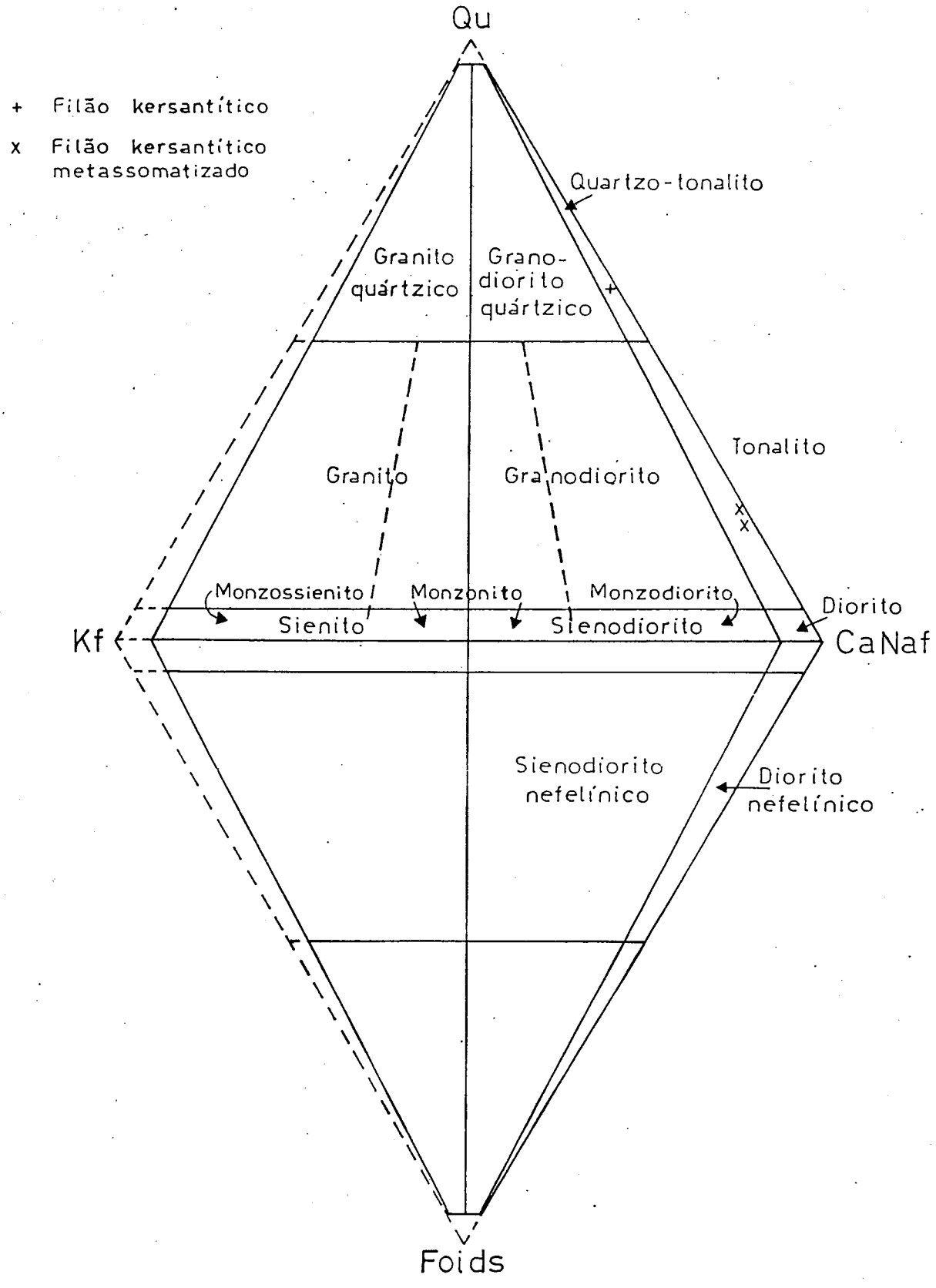


Fig. 6.6 - Projecção do filão kersantítico de Cerdeirinha no triângulo Kf - Qu - CaNaf da classificação modal de Johannsen (1931)

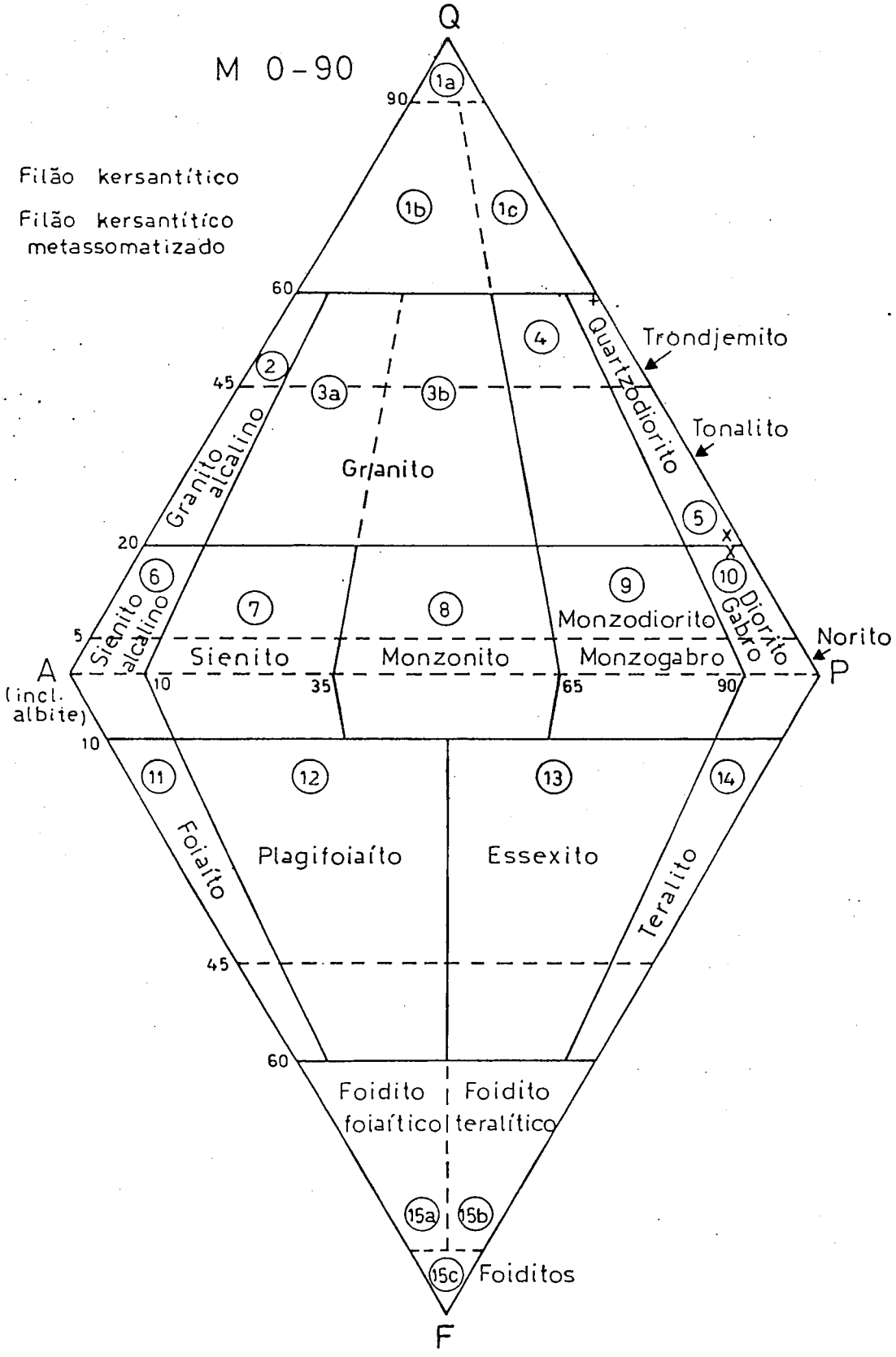


Fig. 6.7 - Projecção do filão kersantítico de Cerdeirinha, no triângulo A-Q-P da classificação modal de Streckeisen (1967).

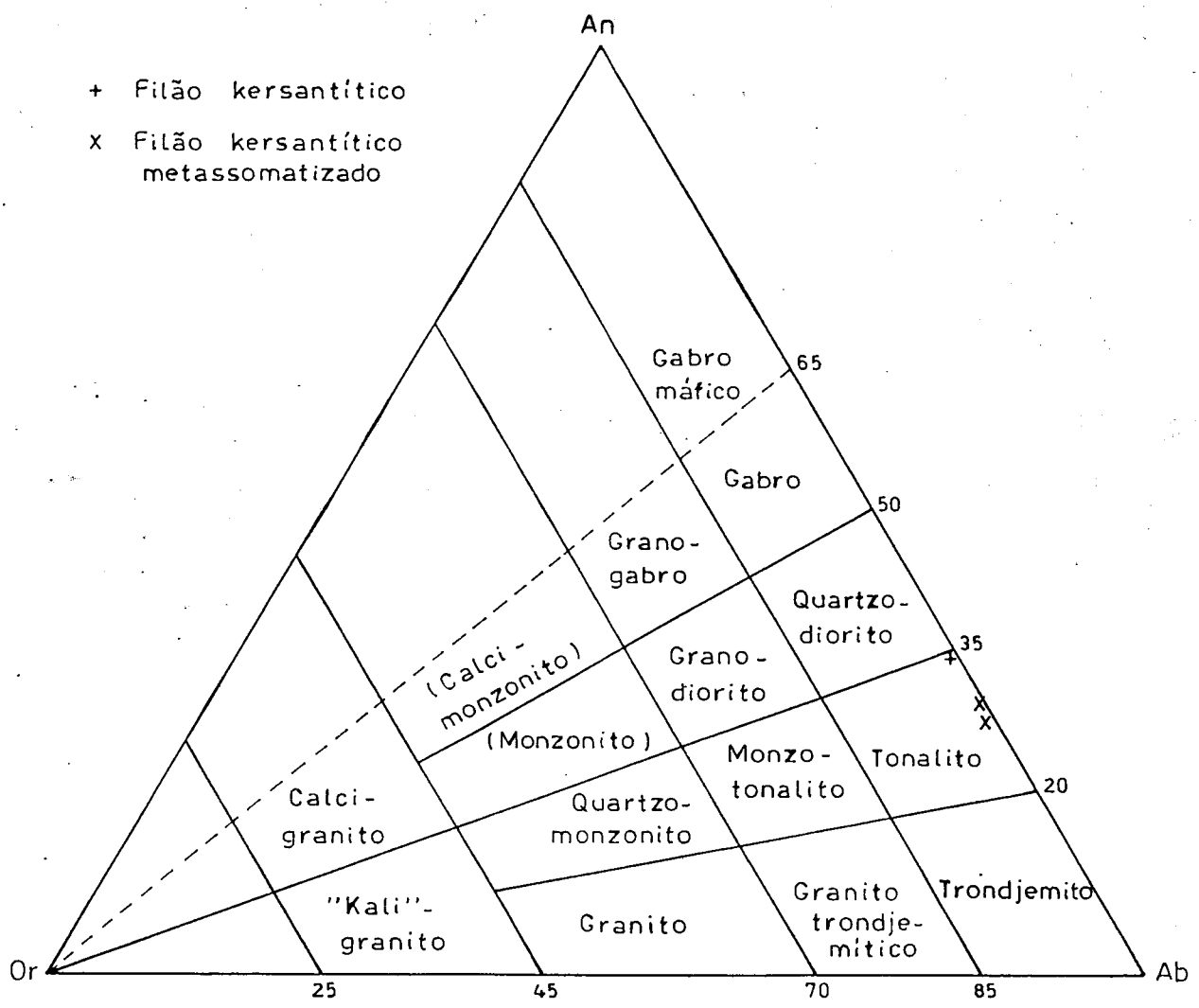


Fig. 6.8 - Projecção do kersantito de Cerdeirinha no diagrama normativo Or - An - Ab de Hietanen (1963).

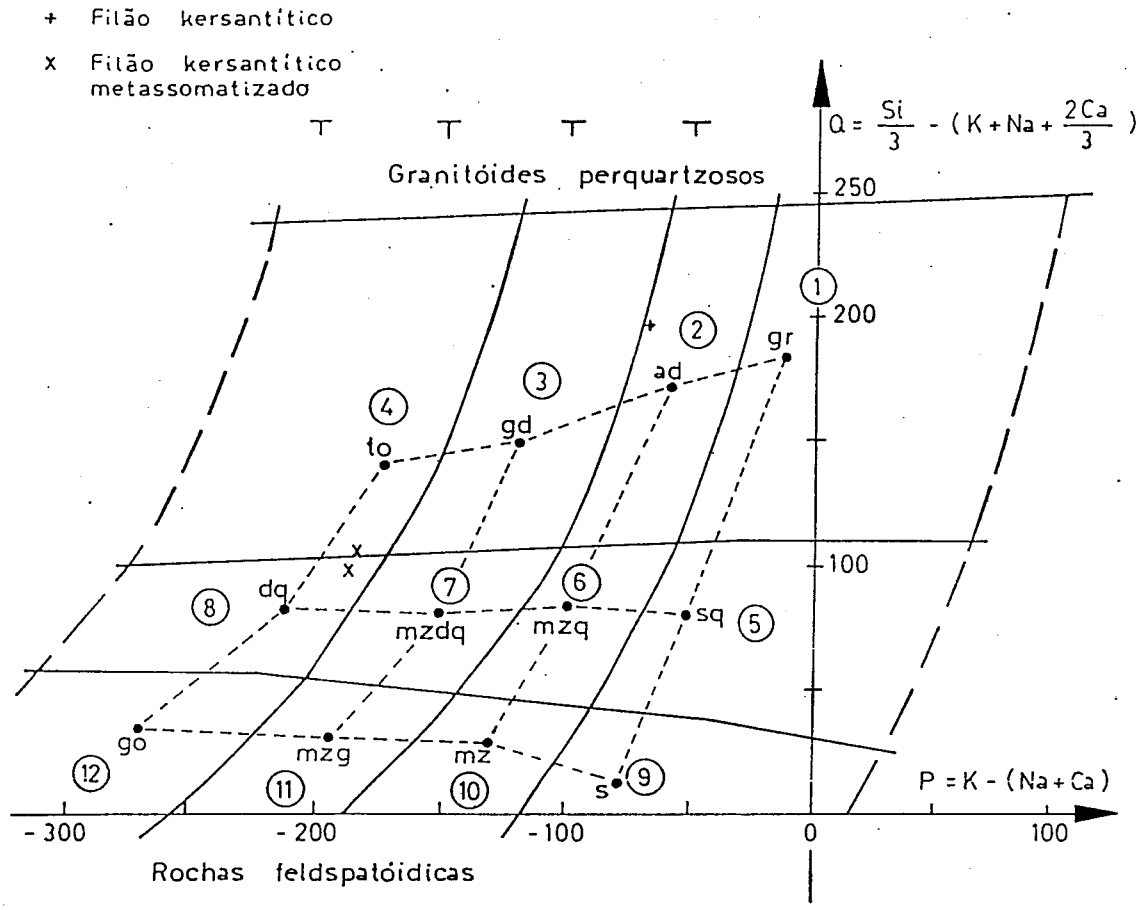


Fig. 6.9 - Projecção do filão kersantítico de Cerdeirinha no diagrama P - Q de Debon et Le Fort (1983).

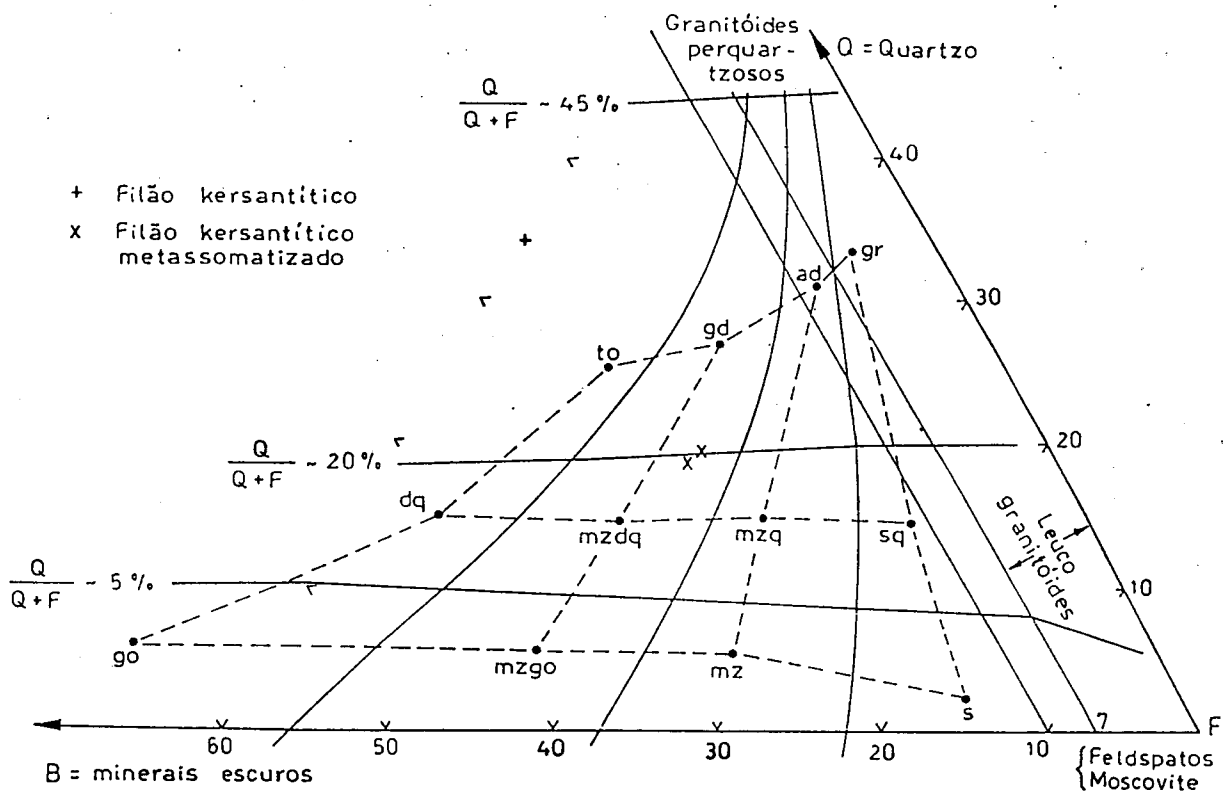


Fig.6.10 - Projecção do filão kersantítico de Cerdeirinha no triângulo B-Q-F de Debon et Le Fort (1983).

Minerais claros	Minerais máficos		
	Biotite ±diop.aug. (±olivina)	Horneblenda ±diop.aug. (±olivina)	Anfíbola barquevicítica ± augite-titanífera ± olivina
Ortoclase	Minete	Vogesito	
Plagiocl.	**Kersantito**	Espessartito	Camptonito
Sem Feldspatos			Monchiquito(c/olivina) Furchito(s/olivina)

Fonteilles (1978) demonstra, de uma forma clara, a importância e a necessidade da existência de uma fase hidratada, intersticial, para que possam ser alcançados os equilíbrios químicos nos meios naturais. É neste âmbito, que o mesmo autor define também o conceito de "metassomatose". Escreve ele: "Todas as trocas de matéria ou transportes químicos operados na crusta terrestre, a uma escala superior à do grão mineral individual, implicam a presença ou de um magma ou de uma fase fluída hidratada. No segundo caso, as trocas ao nível da trama sólida, excluindo os fenómenos de hidratação e carbonatação-descarbonatação..., são designadas pelo termo geral de metassomatose".

7.1 Origem dos fluídos metassomáticos

Uma grande parte dos processos metassomáticos decorre com intervenção de uma fase fluída abundante, fortemente hidratada. Esta fase fluída, contem dissolvidos elementos químicos em quantidades variáveis, que intervêm decisivamente nos equilíbrios com as rochas sólidas, com que reagem. Por facilidade de linguagem, utilizaremos frequentemente, neste trabalho, o termo "água" ou preferencialmente o termo "fluído", para nos referirmos a esta fase fluída hidratada.

"A priori", podemos considerar três origens possíveis para os fluídos hidratados intervenientes no metassomatismo:

- água gerada pelo metamorfismo regional;
- água de cristalização magmática;
- água de infiltração.

7.1.1 Eventualidade do contributo do metamorfismo regional na génese dos fluídos metassomáticos

São de há muito conhecidos os fenómenos de progressiva desidratação e perda de CO_2 por parte dos terrenos afectados por metamorfismo regional. Vários foram os autores que pretenderam ver nesta desidratação uma das possíveis fontes das águas responsáveis por acções metassomáticas e de mineralização. Laffite (1957) in Fonteilles (1978) defende mesmo, que estas águas provenientes do metamorfismo

regional progressivo poderiam promover transportes consideráveis e o preenchimento de fracturas com simultânea mineralização. Fonteilles (1978) contesta tal possibilidade, advogando, que, tendo em consideração que a libertação de água aludida, somente se observa na fatia de terrenos, em que em cada momento ocorrem as reacções de desidratação, será necessário para produzir a água suficiente, não só invocar um estado térmico não estacionário no decurso do metamorfismo, mas também uma rápida ascensão das isógradas na crusta.

Fonteilles (1968) baseando-se:

1. Na frequente ocorrência de associações paragenéticas em desequilíbrio e na existência de minerais em reliquia, nas áreas situadas para além das isógradas representativas das mais altas temperaturas de um dado domínio metamorfizado;

2. Na comparação entre a duração de um episódio metamórfico e o tempo estimado para a consumação de um estádio térmico estacionário;

3. Na geometria condicionada das isógradas localizadas nas imediações dos contacto entre socos graníticos ou gnáissicos e coberturas metassedimentares, fenómeno que Fonteilles & Guitard (1968) in Fonteilles (1968) tinham designado por "efeito de soco",

demonstra que a evidência aponta no sentido de que o estádio térmico não permanece estacionário no decurso do metamorfismo regional.

Porém, o facto de se rejeitar o estado térmico estacionário não implica, que a velocidade de deslocação das isotérmicas tenha de ser elevada. Ainda segundo o mesmo autor, os resultados de cálculo termodinâmico, e a apreciação das espessuras de terrenos em que as reacções decorridas nas proximidades das isógradas são incompletas, indicam que a subida das isotérmicas na crusta é, com efeito, lenta.

Consequentemente a velocidade de deslocação dos fluídos atinentes a este processo, é baixa, permitindo o equilíbrio químico permamente com o encaixante.

Nesta conjuntura não são, portanto, admissíveis fenómenos metassomáticos. Os veios de exsudação invocados por Laffite (1957) in Fonteilles (1978), provocados por brusca queda de pressão associada a episódios deformativos, poderão constituir a única situação em que os fluídos associados ao metamorfismo regional desempenham um papel

preponderante na génese de concentrações minerais, ou na transformação intensa de litótipos com que contactam.

Na generalidade das situações parece de excluir a possibilidade de que o metamorfismo regional, possa ser a causa, ou uma das causas próximas dos fenómenos metassomáticos.

Fonteilles (1978) corrobora a opinião da improdutibilidade da "água" dos terrenos metamórficos com uma observação complementar relativa ao fenómeno da anatexia. Com efeito este fenómeno, consumidor de quantidades apreciáveis de água, não poderia processar-se com os teores deste composto disponíveis naqueles terrenos, para as condições termodinâmicas correspondentes (± 1%). A existência de granitos fracturais peri-anatéticos que implicam uma pressão de água superior à menor das componentes da pressão confinante, é incompatível com a queda de pressão de água imposta pelo fenómeno anatético, salvo se outra fonte importante de água existir. Postas as condições de porosidade e permeabilidade destas regiões, não resta outra alternativa senão invocarmos a ascensão de água infra crustal/mantélica para que a anatexia possa ter lugar.

Os estudos isotópicos que sucessivamente vêm sendo efectuados por diferentes investigadores confirma a origem profunda destas águas, Fonteilles, (1978).

7.1.2 Eventualidade do contributo da cristalização magmática na génese dos fluidos metassomáticos

É genericamente admitido que a cristalização de magmas, mediana a fortemente hidratados, conduz à libertação de água em quantidades significativas, sobretudo se se tratar de corpos magmáticos de dimensões apreciáveis. No processo evolutivo de cristalização, inicialmente quase restrito às fases anidras, as limitações de espaço provocam uma crescente pressão de água. Se, o que se julga ocorrer com frequência, a pressão de água igualar a mínima das componentes da pressão confinante, observar-se-á rotura rochosa com o consequente aumento de permeabilidade e simultâneo escape da fase fluida hidratada. Embora este não seja o único processo capaz de conduzir à evasão da fase hidratada, é pelo menos, o único capaz de gerar do interior do próprio sistema, meios de o conseguir, pelo que desempenha, sem dúvida, um

papel de relevo. A referida fase hidratada, geralmente equilibrada com o magma a pressões e temperaturas super-críticas, revela-se capaz de mobilizar consigo os elementos que, função dos coeficientes de partilha para aquelas condições termodinâmicas, a ela se associam. Este processo de concentração e eventual subsequente fuga de água, pode repetir-se durante a "vida" de um magma até à exaustão da fase viscosa, para distintos quadros termodinâmicos e portanto distintas composições da fase hidratada. O escape desta fase hidratada, pretensamente em equilíbrio com o magma, é vital para que, uma vez sucedida a saturação, o magma possa continuar a diferenciar. São estes sucessivos estados de diferenciação magmática que podem conferir às respectivas fases hidratadas composições conducentes a jazigos metassomáticos e filonares com distintas mineralizações. Jahns & Burnham, (1969) estabelecem um interessante modelo de derivação e cristalização de pegmatitos graníticos, que sintetiza, de um modo claro, os principais eventos da cristalização magmática e bem assim das correspondentes fases hidratadas associadas.

7.1.3 Eventualidade do contributo das águas de infiltração na génese dos fluídos metassomáticos

A identificação da origem das águas metassomáticas e especificamente a distinção entre uma origem magmática, meteórica ou mista, em cada caso concreto das formações de "skarns", não é fácil de obter por mero recurso à petrografia.

Nos últimos anos, o estudo dos isótopos estáveis de alguns elementos químicos de vários jazigos e/ou contextos investigados, tem-se revelado o meio mais eficaz na busca das proveniências dos fluídos envolvidos. Os princípios gerais da geoquímica isotópica encontram-se sintetizados, para o oxigénio e para o hidrogénio em Sheppard (1977), e para o carbono e enxofre em Ohmoto (1972) in Fonteilles (não public).

Fonteilles, M., em trabalho não publicado, procedeu à revisão do contributo dos estudos isotópicos para o conhecimento da origem dos fluídos metassomáticos. As conclusões, que resumiremos na sequência, baseiam-se nesse documento.

Genericamente os pares mais utilizados são D/H, $^{18}O/^{16}O$, $^{13}C/^{12}C$ e $^{34}S/^{32}S$. Lamentavelmente, por razões de vária ordem, estes pares veem

substancialmente reduzida a sua aplicabilidade ao caso dos "skarns". Com efeito:

- $^{13}C/^{12}C$ - não se observam variações de $\partial^{13}C$ no contacto dos "skarns" em muitos casos de metassomatismo de cálcarios puros, salvo se houver carbonatos de neoformação;
  - as variações de $\partial^{13}C$ são de interpretação dúbia em "skarns" oriundos de mármores impuros, invocando alguns autores descarbonatação pré-metassomática;
  - as variações de ^{13}C observáveis em "skarns" formados a partir de dolomites parecem ser as únicas dignas de crédito;
- D/H - como as paragéneses primárias dos "skarns", de alta temperatura, comportam na sua quase globalidade unicamente minerais anidros, a utilidade deste par, neste domínio, é nula.

- A restringir ainda mais o alcance da utilização de D/H, acresce, não só a delicadeza da apreciação dos dados isotópicos das águas magmáticas, como também a sobreposição, pelo menos parcial, dos domínios de variação deste parâmetro para as águas magmáticas, metamórficas e meteóricas.

- São conhecidos, contudo, alguns trabalhos de aplicação, para estádios térmicos de metassomatose mais baixos (paragéneses hidratadas).

- $^{34}S/^{32}S$ - Um pouco de modo semelhante ao que se passa com o par D/H, geralmente o $^{34}S/^{32}S$ não ocorre nos "skarns" no principal estádio de infiltração, mas sim num episódio hidrotermal termicamente inferior, retromórfico das paragéneses primárias. As restrições apontadas para o par D/H, também são aqui válidas;
- $^{18}O/^{16}O$ - Este par, dissiminado tanto em silicatos, como em carbonatos é aquele que fornece aos "skarns" resultados em maior número, e mais fidedignos;
  - para cada jazigo, os valores de $\partial^{18}O$ revelam-se bem agrupados e característicos, e com notoriedade nos casos em que os "skarns" se desenvolvem sobre mais que um material original;
  - os resultados de $\partial^{18}O$ obtidos em paragéneses primárias, por diversos autores indicam que:
    1. na maioria dos casos, as águas são compatíveis com uma origem magmática;

2. numa minoria de casos, mal documentada, é excluída a origem magmática;

3. as comparações das composições isotópicas de "skarns" mineralizados e estéreis em tungsténio, duma mesma área sugerem que os "skarns" mineralizados se associam a fluídos magmáticos e os não mineralizados a outros fluídos, que não aqueles. Nos domínios em que $\partial^{34}S$ é aplicável aos "skarns" os resultados corroboram esta ideia ao apelarem a uma origem profunda para o enxofre;

As variações calculadas para $\partial^{18}O$ e ∂D aos distintos estados evolutivos dos "skarns", nos respectivos casos aplicáveis, apontam no sentido da progressiva introdução de águas meteóricas em sistemas, que inicialmente, são dominados por águas magmáticas.

7.2 A natureza do fenómeno metassomático

A influência determinante da existência de uma fase fluída hidratada, mais ou menos abundante, na viabilização dos fenómenos metassomáticos, é hoje reconhecida pela maioria dos autores.

Contudo, nem sempre esta fase fluída actua da mesma forma no transporte de matéria. Podemos considerar duas situações:

a) A fase fluída é estática, i.e. a fase fluída banha toda a trama sólida, sem que, todavia, esteja animada de qualquer movimento. É a metassomatose por difusão ou reacção.

Vários mecanismos têm sido invocados como possíveis causas deste fenómeno, Fonteilles (1978):

- a componente vertical do campo gravítico;
- diferenças de potencial eléctrico;
- variações de pressão, Bell & Rubenack (1986);
- diferenças de temperatura;
- diferenças de potencial químico.

As duas primeiras das cinco possíveis causas apontadas, ou nunca foram convincentemente comprovadas na prática, ou se referem a um número restrito de casos, Fonteilles (1978).

Bell & Rubenack (1986) defendem que, a coexistência, nas rochas de

metamorfismo regional, de dois tipos de deformação derivados (cisalha e encurtamento progressivos), conduz a gradientes da taxa de deformação entre as zonas sujeitas a este processo. Criam-se, assim, gradientes na densidade de deslocação, que geram as diferenças de potenciais químicos controladoras da dissolução e transferências em solução por difusão e percolação locais. No nosso âmbito, a importância do trabalho de Bell & Rubenack (1986) reside em mostrar que as diferenças de tensão associadas à distribuição espacial da deformação, podem gerar diferenças de potenciais químicos e difusão em meio aquoso, a curtas distâncias.

A termodifusão, embora possível, implica fortes gradientes térmicos, só existentes, em contextos naturais, nas imediações de corpos intrusivos. Nestas condições, o acréscimo de pressão fluída, provocado pela elevação de tensão, conduz à rotura rochosa, aumentando a permeabilidade e consequentemente, induzindo movimentações acentuadas na fase aquosa. Os efeitos destas movimentações, sobrepõem-se à difusão eventualmente ocorrente, Fonteilles (1978).

Como este autor, somos da opinião que, se as diferenças de potenciais químicos entre os meios envolvidos, não forem a única causa de difusão, são, pelo menos, a causa próxima mais frequente e importante.

b) a fase fluída movimenta-se em relação à trama sólida. Neste caso a possibilidade de ocorrência de metassomatose de difusão é função da relação entre a velocidade de percolação do fluído e a velocidade média de difusão dos constituintes. Segundo Fonteilles (1978), podem ocorrer três situações diferentes:

1. se a velocidade de percolação for significativamente menor que a velocidade média de difusão, o metassomatismo observado será do tipo difusivo. É possível que se observe um espessamento crescente da zona de reacção, no sentido de montante para juzante;

2. se as duas velocidades aludidas, forem da mesma ordem de grandeza, a difusão acentuará a dissimetria indicada, a ponto de unicamente ser visível reacção do lado de um dos meios envolvidos;

3. se a velocidade de escoamento do fluído for manifestamente superior à velocidade média de difusão, os efeitos difusivos, se acontecerem, serão mascarados por completo pela reacção entre o fluído percolante e trama sólida. É o <u>metassomatismo por percolação ou infiltração</u>.

7.3 O modelo teórico de Korzhinskii

7.3.1 A hipótese fundamental

A interpretação coerente e realista dos processos metassomáticos só foi possível a partir do estabelecimento da **teoria da metassomatose** por **Korzhinskii** (1970) que foi posteriormente revista e comentada por **Fonteilles** (1978), a quem genericamente seguiremos.

O desenvolvimento desta teoria assenta sobre uma ideia pilar: a hipótese do equilíbrio químico local. Sobre ela Korzhinskii escreve: *"Globalmente os processos metassomáticos são irreversíveis. Contudo, tal circunstância não impede que se atinjam algumas relações de equilíbrio. Se a velocidade de percolação das soluções ou de difusão dos constituintes, for suficientemente lenta, em relação à velocidade com que se desenvolvem os equilíbrios entre os minerais e as soluções intersticiais, pode estabelecer-se um equilíbrio local em cada pequeno domínio de um sistema que, no seu conjunto não está em equilíbrio. No metassomatismo de difusão observa-se uma aproximação ao equilíbrio químico local em cada volume elementar. No metassomatismo por infiltração as reacções irreversíveis efectuam-se em frentes de substituição nítidas, enquanto que as soluções entre frentes estão em equilíbrio com os minerais da rocha. Nesta situação podemos falar de equilíbrio em mosaico, como caso particular do equilíbrio químico local."*

Reflectindo sobre a hipótese fundamental de Korzhinskii, Fonteilles (1978) subdivide o conteúdo daquele conceito em dois outros postulados, mais precisos:

1. "Num sistema aberto uniforme, é possível, utilizando métodos convenientes, exprimir o equilíbrio termodinâmico entre o sistema e o meio circundante";

2. "Num sistema aberto contínuo é possível definir um equilíbrio químico em mosaico, que, desde que nos limitemos à escala adequada, se exprimirá como no caso anterior."

Este autor demonstra ainda, que, se por um lado não existe qualquer dificuldade em exprimir o equilíbrio termodinâmico, entre um sistema aberto uniforme e o meio circundante, o mesmo não se pode afirmar em relação ao segundo caso, já que não dispomos de qualquer método directo de provar que se alcançou o equilíbrio químico no material

rochoso. A única forma de testar a hipótese fundamental de Korzhinskii consiste na própria coerência lógica interna do modelo e, também, no ajuste das observações geológicas ao próprio modelo.

O comportamento dos constituintes num sistema aberto, difere obviamente do comportamento em sistema fechado. Para o tratamento das transformações decorridas em sistema aberto, foi necessário proceder à definição dos seguintes conceitos:

- **constituinte perfeitamente móvel**: constituinte cujo potencial químico (actividade ou fugacidade) é fixado do exterior do sistema Korzhinskii (1970);
- **constituinte inerte**: constituinte cujo potencial químico é fixado do interior do sistema, mesmo que a sua quantidade varie com o tempo Korzhinskii (1970);
- **constituinte perfeitamente inerte**: todo o constituinte que não intervem em qualquer reacção, e cuja quantidade no sistema não varia, sendo, no entanto, a sua concentração função das concentrações dos demais constituintes, Fonteilles (1978).

7.3.2 A regra das fases de Korzhinskii

A regra das fases de Gibbs, preconiza que a variância de um sistema satisfaz a relação

$$\nu + \varphi = c + f \quad \text{(eq.1)}$$ em que:

ν - é a variância do sistema, ou seja, o número máximo de condições exteriores que se pode impôr ao sistema, sem que varie o número de fases associadas;

φ - número de fases do sistema;

c - número de constituintes independentes;

f - número de factores físicos a considerar no equilíbrio.

Nas situações geológicas, em que decorrem os processos metamórficos, o número de graus de liberdade do sistema compreende a soma de duas entidades distintas:

- o número de variáveis de estado determinadas do exterior do

sistema (e);

- o número de graus de liberdade, para um certo número de condições fixadas do exterior do sistema, sem que o número de fases associadas se altere (v).

Se o metamorfismo for isoquímico - caso do metamorfismo regional, se exceptuarmos as variações de CO_2 e H_2O - como a pressão e a temperatura são impostas do exterior do sistema, logo contabilizadas em v, teremos que

$$v + \varphi = c \quad \text{(eq.2)} \qquad \textbf{Regra das fases de Goldschmid}$$

Porém, se o sistema for aberto, como é o caso das transformações metassomáticas, o número de constituintes é a soma dos constituintes perfeitamente móveis (m) com os constituintes inertes (i) segundo a terminologia de Korzhinskii, i.é.

$$c = m + i \quad \text{(eq.3)}$$

e então a regra das fases de Gibbs assumirá a forma

$$e + v + \varphi = f + m + i \quad \text{(eq.4)}$$

mas, uma vez que os potenciais químicos dos contituintes perfeitamente móveis são determinados do exterior do sistema, as variáveis imposta ao sistema do seu exterior são

$$e = m + f \quad \text{(eq.5)}$$

portanto

$$v + \varphi = i \quad \text{(eq.6)}$$

relação que traduz a regra das fases de korzhinskii, que se pode enunciar como segue: **O maior número possivel de fases em equilibrio num sistema aberto, uma vez fixados arbitrariamente os factores fisicos do seu exterior, iguala o número de constituintes inertes desse sistema.**

Posto que, como veremos, a metassomatose tende a fazer passar

sucessivamente, os constituintes inertes a perfeitamente móveis, a consequência mais importante da regra das fases de Korzhinskii, é a redução progressiva do número de fases.

7.3.3 Modelização da metassomatose por percolação ou infiltração

Quando a solução aquosa, presumidamente abundante e agressiva, penetra no sistema contituído pela rocha sólida e pelas fases fluídas intersticiais coexistentes, tende a fazer passar ao estado perfeitamente móvel um número crescente de constituintes inertes, já que as reacções descontínuas encetadas "in loco" o irão empobrecer nos constituintes cujos potenciais químicos iniciais forem inferiores ao que ele próprio tenta impôr, e enriquecê-lo naqueles constituintes cujos potenciais químicos iniciais forem superiores àquele valor.

Surgirá, desta forma, um sistema de zonas paragenéticas justapostas (**a coluna metassomática**), em que o fluído, a montante impõe a sua composição à rocha sólida, e a juzante se adapta à composição do material rochoso presente.

Como já atrás ficou expresso, em citação de Korzhinskii, as diferentes zonas da coluna metassomática, no seio de cada qual reina o equilíbrio químico - pelo menos o equilíbrio químico em mosaico - estão separadas entre si, por superfícies que materealizam os únicos lugares geométricos possíveis onde decorrem as reacções: **são as frentes metassomáticas.**

O modelo de Korzhinskii contempla, porém, dois tipos de frentes metassomáticas:

a) - as frentes sem variação do número de fases, ditas **frentes de reacção**, que podem ser:

- **abruptas**, em que há variação brusca na constituição paragenética ou na composição das soluções sólidas;
- **difusas**, em que há variação gradual naquelas composições;

b) - as frentes em que há variação do número de fases. Podem corresponder a situações em que:

- um constituinte passa do estado inerte ao estado perfeitamente móvel, como por exemplo nas **frentes de dissolução** de um mineral;
- um mineral precipita a partir da solução;

De juzante para montante, o fluído aumenta a sua agressividade.

Este comportamento do fluído é acompanhado por uma diminuição progressiva do número de fases mineralógicas presentes em cada zona, senda muita clara a tendência para a monomineralidade, de tal modo que, à entrada do sistema, quando todos os constituintes tiverem passado ao estado perfeitamente móvel, teremos o próprio fluído.

O conhecimento profundo dos fenómenos ocorridos no interior de uma coluna metassomática, passa pelo estudo das trocas de material entre o fluído e as fases sólidas, da velocidade com que o fluído percola (de acordo com a lei de Darcy) através dos espaços porosos e ainda das velocidades de avanço das frentes metassomáticas.

Hofmann (1972) aborda as equações de balanço mássico e de transporte metassomáticos, à luz da teoria cromatográfica, para o processo de percolação e muito especialmente para o caso das frentes de reacção.

Pela clareza da exposição, para ela remetemos o leitor interessado em acompanhar as deduções matemáticas, cujos resultados abaixo utilizaremos.

7.3.3.1 Balanço mássico na metassomatose de percolação

Como o sublinhou Korzhinskii, os balanços mássicos na metassomatose exprimem o princípio da conservação da matéria: "a quantidade de cada constituinte que é fixada pela rocha, é obrigatoriamente a mesma que lhe é fornecida pela fluído, aquando da sua passagem".

Sem estabelecermos, à partida, qualquer limitação quanto à existência ou inexistência de equilíbrio químico, à velocidade de circulação do fluído e à composição das fases intervenientes, demonstra-se que o balanço de material, excluídos quaisquer outros tipos de transporte (inclusivé por difusão), obedece a:

- se as concentrações variarem continuamente (diferenciáveis), fig.7.1,

$$A \cdot \left[\frac{\partial C_{ir}}{\partial V}\right]_X + \left[\frac{\partial C_{if}}{\partial x}\right]_V = 0 \qquad \text{(eq.7)} \qquad \text{frente difusa}$$

ou se, como Korzhinskii, considerarmos desprezável a porosidade

$$A \cdot \left[\frac{\partial C_{is}}{\partial V}\right]_X + \left[\frac{\partial C_{if}}{\partial x}\right]_V = 0 \qquad \text{(eq.8)}$$

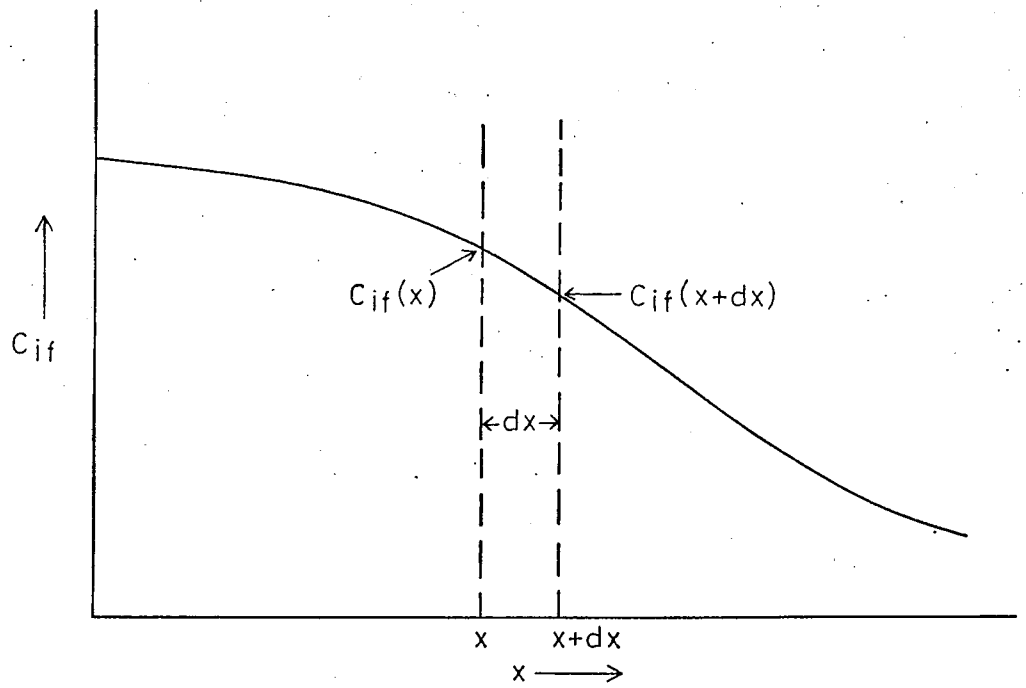


Fig. 7.1 - Balanço de material com variação contínua das concentrações dos constituintes. Extraído de Hofmann (1972).

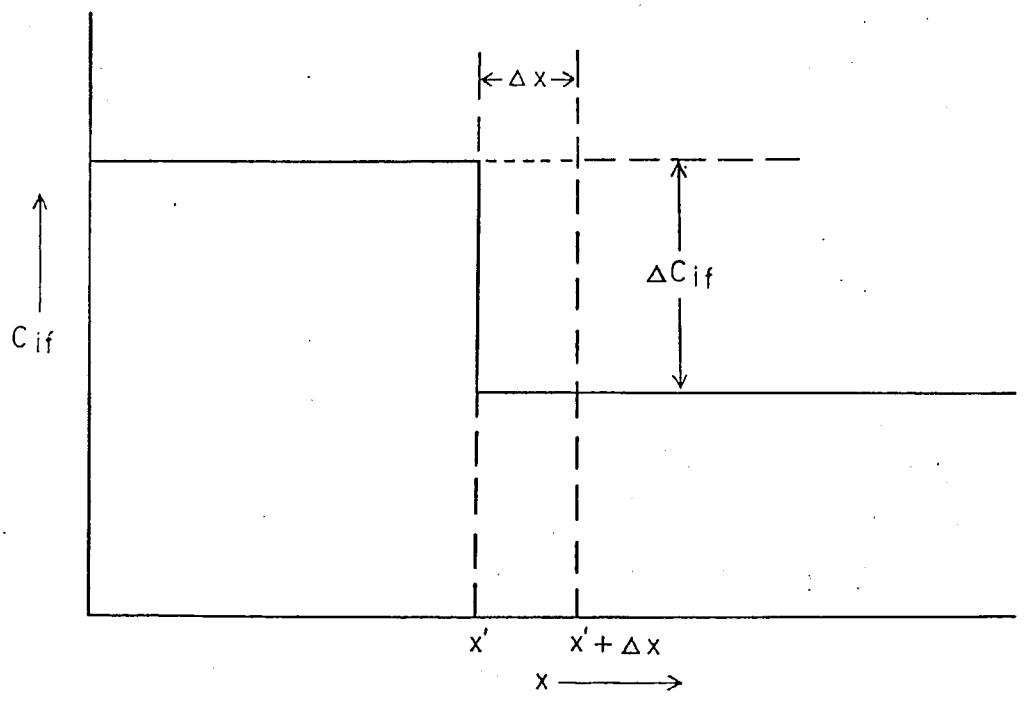


Fig. 7.2 - Balanço de material com variação discreta das concentrações dos constituintes. Extraído de Hofmann (1972).

- no caso de as concentrações dos constituintes variarem descontinuamente, fig. 7.2

$$A \cdot \left[\frac{\Delta x}{\Delta V}\right] = \left[\frac{\Delta C_{if}}{\Delta C_{ir}}\right] \qquad \text{(eq.9)} \qquad \text{frente abrupta}$$

sendo:

A - área da secção transversa normal à direcção de fluxo

C_{ir} - concentração do componente i na rocha, entendida como conjunto da fase sólida e do fluído poroso em contacto com ela

C_{is} - concentração do componente i na fase sólida, desprezada a porosidade

C_{if} - concentração do componente i na fase fluída

V - volume de fluído que atravessou a secção A

x - distância, na direcção do fluxo, entre um dado ponto e a origem da coluna metassomática.

7.3.3.2 Equações do transporte por percolação

7.3.3.2.1 Sistemas com simples troca binária de iões

As equações de transporte obtêm-se a partir das equações de balanço mássico, admitindo a observância do equilíbrio químico local.

Para descrever o equilíbrio de um constituinte i, entre a fase sólida e o fluído, num sistema de mono-soluto, criou-se a função $C_{is}=f(C_{if})$, designada por **isotérmica**. Se pretendermos considerar o volume de vazios, a expressão será $C_{ir} = f(C_{if})$.

Para descrever a mudança de posição espacial, ao longo de x, de uma descontinuidade de concentração ou de um determinado valor de concentração, por unidade de volume de fluído, que cruze a coluna metassomática, usaremos o termo dx/dV, que se designa por **taxa de avanço relativo**.

A velocidade real (V_r) de avanço de uma frente de substituição (ou reacção) de um só constituinte, é dada por

$$V_r = A.\beta.V_f.\left[\frac{dx}{dv}\right]_{C_{if}} \qquad \text{(eq.10)} \qquad \text{em que}$$

B é a porosidade da rocha e V_f é a velocidade de escoamento do fluído.

O termo $\left[\frac{dx}{dV}\right]_{C_{if}}$ representa a progressão, na coluna metassomática de um valor fixo de concentração, segundo um gradiente determinado, e é dado por

$$\left[\frac{dx}{dV}\right]_{C_{if}} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dC_{if}}{dC_{ir}} \qquad \text{(eq.11)}$$

7.3.3.2.2 Sistemas que comportam vários constituintes

Se o sistema considerado passar a integrar vários constituintes (situação mais próxima da realidade), a expressão eq.10 permanece válida, mudando somente o termo $\left[\frac{dx}{dV}\right]_{C_{if}}$ já que a isotérmica deixará de ter a forma

$C_{ir} = f(C_{if})$ para assumir $C_{ir} = f(C_{1f}, C_{2f}, \ldots, C_{nf})$ (eq.12)

em conformidade, sendo contínuas as variações dos constituintes, teremos

$$\left[\frac{dx}{dV}\right]_{C_{if}} = 1/den \qquad \text{(eq.13)}$$

sendo

$$den = \left\| A \cdot \sum_{j=1}^{n} \left| \left[\frac{\partial C_{ir}}{\partial C_{jf}}\right]_{C_{kf}} \cdot \left[\frac{\partial C_{jf}}{\partial C_{if}}\right]_{x,V} \right| \right\| \qquad \text{(eq.13A)}$$

$k \neq j$

equivalente a

$$\left[\frac{dx}{dV}\right]_{C_{1f} \ldots C_{nf}} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dC_{1f}}{dC_{1r}} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dC_{2f}}{dC_{2r}} = \ldots = \frac{1}{A} \cdot \frac{dC_{nf}}{dC_{nr}} \qquad \text{(eq.14)}$$

se admitirmos que se instala na coluna metassomática um "perfil de

concentrações estáveis", Hofmann (1972).

Se as variações das concentrações dos contituintes forem descontínuas, chegaremos, analogamente a

$$\frac{dx}{dV} = \frac{1}{A} \cdot \frac{\Delta C_{1f}}{\Delta C_{1r}} = \ldots = \frac{1}{A} \cdot \frac{\Delta C_{nf}}{\Delta C_{nr}} \qquad \text{(eq.15)}$$

e $$V_r = A.\beta.V_f \cdot \left[\frac{dx}{dV}\right]_{C_{1f}.C_{nf}} \qquad \text{(eq.16)}$$

Pela análise das expressões anteriores, verificamos que a velocidade de avanço de uma frente metassomática de reacção, é proporcional ao quociente das variações das concentrações dos constituintes, de um e de outro lado da frente, i.é.

$\frac{\Delta C_{nf}}{\Delta C_{nr}}$ ou $\frac{dC_{nf}}{dC_{nr}}$ ou, se a porosidade for desprezável $\frac{\Delta C_{nf}}{\Delta C_{ns}}$ ou $\frac{dC_{nf}}{dC_{ns}}$

De modo análogo, verificamos que as concentrações dos elementos são tais que mantêm nas frentes iguais valores para as razões das concentrações no fluído e na rocha sólida, i.é:

$\frac{\Delta C_{nf}}{\Delta C_{ns}}$ ou $\frac{dC_{nf}}{dC_{ns}}$. Exceptuam-se, obviamente, os elementos cujas concentrações se mantêm inalteradas durante a deslocação da frente.

A natureza e a velocidade de avanço das frentes metassomáticas de infiltração, podem, também, ser obtidas a partir da representação gráfica das respectivas isotérmicas.

Hofmann (1972), considera para o efeito, o caso de um sistema com um constituinte perfeitamente móvel, "i", e um outro constituinte inerte, "z". O fluído, com concentração constante, C^2_{if} penetra no sistema inicialmente equilibrado com um fluído intersticial de concentração C . Impunhamos que $C^2_{if} > C^1_{if}$. O equilíbrio deste sistema pode

traduzir-se pela isotérmica: $C_{is} = f(C_{if})$, que se encontra representado nas (figs. 7.3 e 7.4).

Hofmann, admite que a perturbação inicial do processo metassomático gera alguma difusão.

A taxa relativa de avanço de uma dada concentração (C_{is}, C_{if}), numa frente metassomática difusa, é, como vimos, proporcional a dC_{if}/dC_{is}, tangente à isotérmica, ou seja a $1/(dC_{is}/dC_{if})$.

Por seu turno, a velocidade relativa de avanço de uma frente abrupta, é dada pelo declive da corda que liga a concentração inicial à concentração final, porquanto

$$\frac{\Delta C_{if}}{\Delta C_{is}} = (C^2_{if} - C^1_{if}) \; / \; (C^2_{is} - C^1_{is}) \qquad \text{(eq.17)}$$

Nesta conformidade, a forma da isotérmica permite-nos determinar se haverá lugar a uma frente difusa ou a uma frente abrupta.

a) Se a isotérmica for convexa em relação às C_{if} (fig. 7.3), o seu declive diminui à medida que as concentrações aumentam. Como a velocidade da frente é proporcional ao declive, a frente, à medida que avança, torna-se progressivamente mais difusa. Deve ter-se especial cuidado no sentido de não mal interpretar a expressão "frente difusa", já que ela não pretende significar que existam fenómenos de difusão, mas sim que a frente corresponde a uma zona, mais ou menos larga, entre cada par de paragéneses e não a uma simples superfície. Nem de outro modo poderia ser, porquanto, por hipótese admitimos que, à excepção da fraca difusão associada à perturbação do início do processo metassomático, a única forma de transporte de material seria a percolação.

b) Se, todavia, a isotérmica tiver a concavidade voltada para o eixo das C_{if} (fig. 7.4), ao aumento das concentrações corresponderá um simultâneo aumento de declive, e portanto da velocidade da frente. O facto de as maiores concentrações progredirem, neste caso, mais rapidamente que as concentrações mais fracas, conduz a que as primeiras alcancem rapidamente as segundas. Este processo tem como consequência o crescente estreitamento da frente, transformando-se esta rapidamente, numa superfície abrupta, que representa uma descontinuidade no espaço das concentrações.

O desenvolvimento de frentes abruptas pressupõe que o equilíbrio

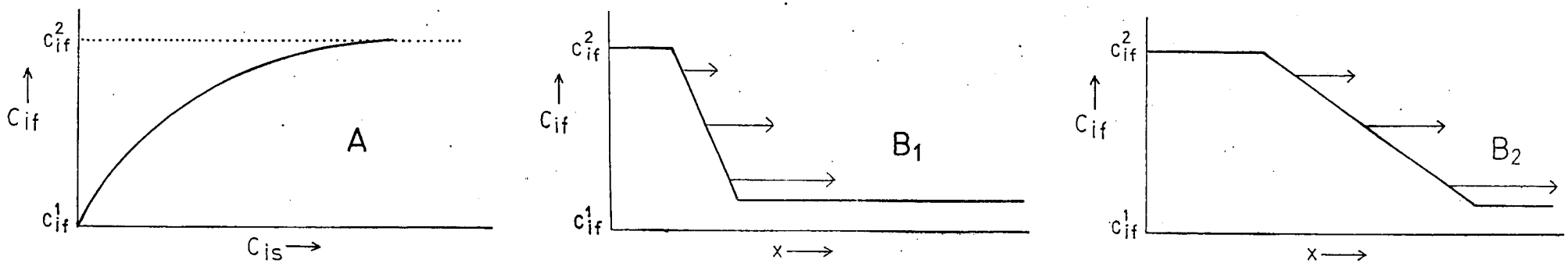


Fig. 7.3 - Formação de uma frente difusa. A - Isotérmica convexa.
B_1 - Pequena difusão característica dos momentos iniciais.
B_2 - Com o decorrer do tempo acentua-se o carácter difuso da frente.
O comprimento das flechas é proporcional à velocidade de avanço da frente metassomática.
Extraído de Hofmann (1972).

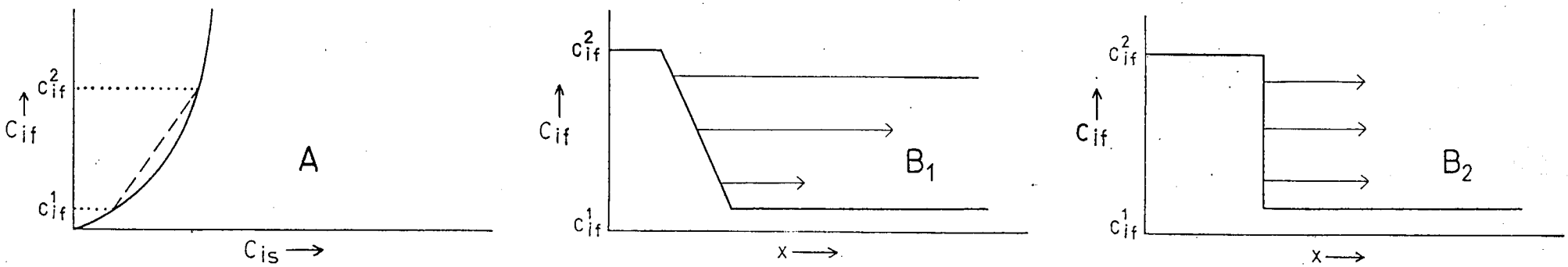


Fig. 7.4 - Formação de uma frente abrupta. A - Isotérmica côncava. A velocidade da frente é proporcional ao declive do segmento tracejado.
B_1 - Pequena difusão devida à perturbação dos momentos iniciais do processo.
B_2 - Formação posterior da frente abrupta.
Extraído de Hofmann (1972).

químico local seja atingido. Se o equilíbrio químico local não for completo, as frentes tenderão a apresentar um carácter algo difusó. As isotérmicas terão, nesse caso uma forma em "S", (Figs 7.5 e 7.6). Dada a parcial sobreposição da porção abrupta da isotérmica em "S", sobre a porção difusa, o cálculo da velocidade da frente faz-se mais facilmente de modo gráfico, como preconiza Hofmann.

Como já ficou anteriormente expresso, Korzhinskii supõe, no decurso das suas deduções, que a porosidade do meio é desprezável, i.é $\beta=0$.

Na verdade, as observações de campo sugerem fortemente em muitos casos estudados por diversos autores, de que Covas é um exemplo, não só, que as porosidades das rochas originais eram pelo menos suficientes para o desenvolvimento do processo percolativo, como também, que, na evolução histórica de rochas submetidas a vários episódios metassomáticos, ocorreram variações brutais de porosidade, bem patentes em manifestações mineralógico-texturais, tais como espécies minerais geódicas e outras a que nos referiremos oportunamente.

Não havendo variação do número de fases, a modelização das frentes de reacção, atrás abordada, não colide com o pressuposto por Korzhinskii, quanto à assunção de porosidade nula, porquanto mesmo que esta varie, os resultados alcançados são idênticos, sendo unicamente necessário, nessas circunstâncias, considerar um parâmetro que contemple as oscilações da porosidade.

Fonteilles (1978) analisa cuidadosamente as implicações mais importantes das variações de porosidade num processo metassomático.

Segundo ele, a porosidade de uma rocha submetida a uma metassomatose, pode variar fortemente nos seguintes casos:

7.3.3.3 Implicações da variação da porosidade

7.3.3.3.1 Aumento da porosidade

a) Uma ou mais das espécies minerais da rocha sólida, são dissolvidas pela solução. É o que acontece com a passagem progressiva dos constituintes inertes a perfeitamente móveis. Se a fase mineralógica hospedeira do constituinte em questão, for muito abundante, podem gerar-se verdadeiras cavidades geódicas, como são exemplos os "skarns"

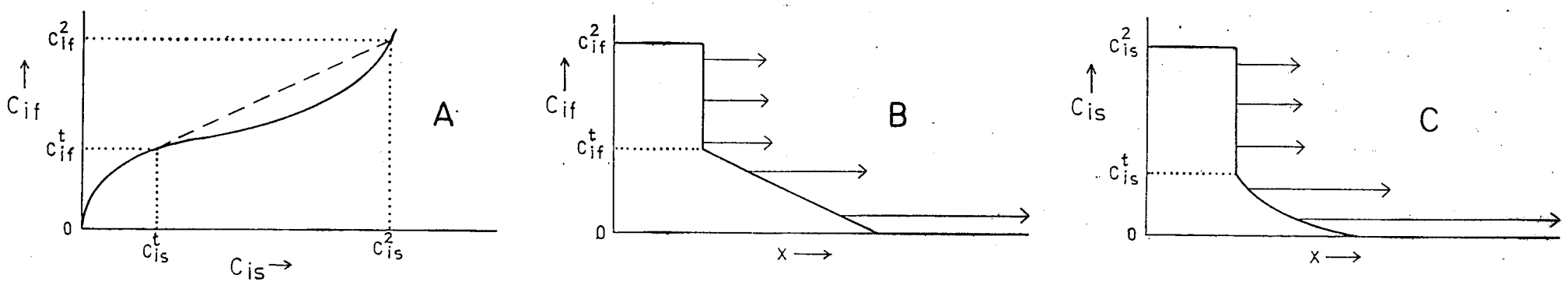


Fig. 7.5 - A - Formação de uma isotérmica em "S".
B - Variação das concentrações do constituinte "i" no fluído, ao longo da coluna.
C - Variação das concentrações do constituinte "i" nas fases sólidas, ao longo da coluna.
Os pontos C^t_{is} e C^t_{if} representam a mudança de frente abrupta para difusa ou vice-versa e obedecem a $\frac{\Delta C_{if}}{\Delta C_{is}} = \frac{d C_{if}}{d C_{is}}$. Extraído de Hoffman (1972).

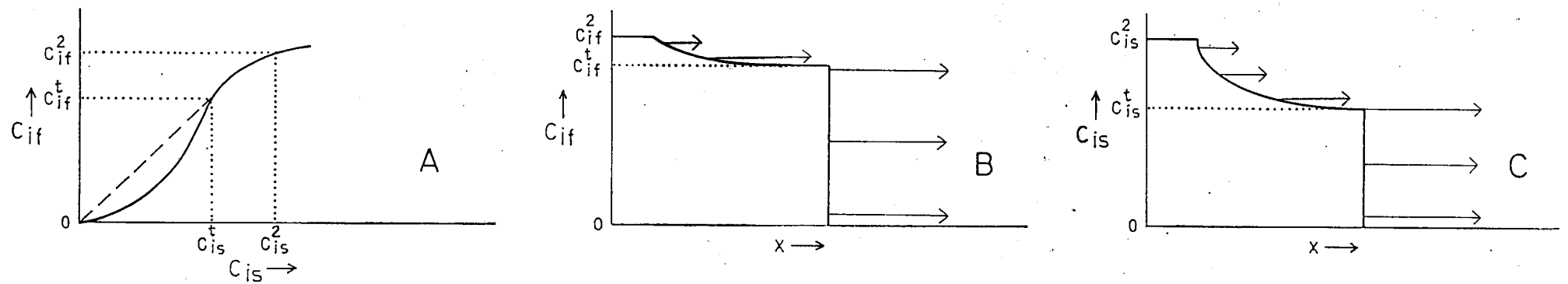


Fig. 7.6 - Mesma legenda que a da fig. 7.5.

do estádio II, tratados mais adiante.

b) Uma frente de reacção, sem variação do número de fases, pode materializar uma transformação com variação volumétrica significativamente negativa. Basta, para isso, que se forme uma fase com densidade suficientemente maior que as sua(s) antecessora(s). Situação corrente deste tipo é que a surge em Covas com a formação de granatitos e idocrasitos.

7.3.3.3.2 Diminuição da porosidade

a) A precipitação de espécies minerais, a partir da solução, conduz inevitavelmente a uma redução, mais ou menos drástica, da porosidade do meio.

b) O desenvolvimento de uma frente de reacção, que conduza ao aparecimento de fases mineralógicas menos densas que as suas predecessoras, pode provocar, também, diminuição da porosidade da rocha.

Uma consequência notável da diminuição da porosidade, que nos interessa reter desde já, é a possibilidade do bloqueio da permeabilidade de uma rocha em qualquer etapa de um processo metassomático, mesmo que precoce.

7.3.3.4 A dissolução dos minerais

A velocidade de avanço de uma frente de dissolução de um mineral (m) pode ser descrita por uma expressão do tipo da eq.11.
Sendo C_{jm} a concentração do constituinte "j" no mineral em curso de dissolução, demonstra-se que se $C_{js} \gg C_{if}$, a velocidade de avanço da frente será

$$\left[\frac{dx}{dV}\right]_{frente} = - \frac{\Delta C_{if}}{C_{jm}\,\Delta\beta} \qquad \text{(eq.16)}$$

que é uma medida do grau da sub-saturação inicial da solução, no constituinte j.

7.3.3.5 A precipitação dos minerais

A precipitação de uma fase mineralógica, durante um processo metassomático, verifica-se quando o fluído atinge o ponto de saturação nesse mineral. Para valores determinados da pressão fluída (P_f) a concentração de saturação de um mineral é mais facilmente alcançada se esse mineral já existir inicialmente na rocha. A distribuição homogénea das variações da P_f, que ocorre no seio de uma rocha comum, dá lugar a um suave gradiente de P_f, quando nela se instala uma percolação. Este gradiente de pressão, que é mesmo o motor do processo, e que obedece à condição $P_f<P_s$, pode permitir que se alcancem valores da P_f determinantes de uma saturação, que sem aquele gradiente se não atingiria.

Por outro lado, a P_f pode sofrer variações bruscas se se verificar alteração repentina da porosidade/permeabilidade do meio. Assim sendo, a variação da P_f associada à saturação, pode ser:

a) finita, se houver variação prévia da porosidade;

b) infinitésimal, se não houver variação prévia do porosidade.

No caso a), se ao longo da coluna metassomática, se observar qualquer aumento repentino da permeabilidade, a P_f sofrerá correlativamente uma variação negativa, brusca e finita. Esta queda da P_f fará com que os minerais em que o fluído está saturado, se dissolvam a montante e precipitem no local em que ocorre aumento da permeabilidade. Esta precipitação, por seu turno, acarretará diminuição da porosidade e consequentemente da permeabilidade, que, assim, leva a um aumento da P_f, até atingir os níveis reinantes a montante desse ponto. Este mecanismo cria uma frente de precipitação, coincidente com a superfície de inflexão da permeabilidade, que se desloca ao longo da coluna e cuja velocidade de avanço é também fornecida pela eq.18. O número de fases mineralógicas ocorrentes é perfeitamente compatível com o preconizado pela regra das fases de Korzhinskii.

No caso b) não ocorre variação brusca da P_f, supondo-se a permeabilidade sensivelmente constante antes do início da precipitação. Esta precipitação principia quando o decréscimo da P_f, regido pelo seu gradiente, conduz a $P_f=P_{f\ sat}$. A precipitação ocorre até que a diminuição da porosidade, que ela própria provoca, implique que $P_f>P_{f\ sat}$, o que obviamente é mais demorado que no caso a). A partir desse momento, o mecanismo desloca-se para juzante, sem que tal constitua, no entanto, necessariamente uma frente.

Deste modo podemos assistir ao aparecimento de minerais precipita-

dos entre duas frentes metassomáticas, que contrariam o número de fases previsto pela regra das fases de Korzhinskii. Em sistema aberto, estes minerais não podem ser contabilizados no sistema. Segue-se que, localmente, é possível nestas circunstâncias, a existência de uma fase sólida suplementar em relação ao número de constituintes inertes.

7.3.3.6 O comportamento dos parâmetros intensivos no metassomatismo de infiltração

Os parâmetros intensivos a considerar são:

a) a temperatura;
b) a pressão sólida;
c) a pressão fluída;
d) os potenciais químicos.

a) A temperatura (T)

No processo de infiltração o transporte térmico é efectuado por intermédio da fase fluída. Sendo sabido que o fluído interveniente é extremamente abundante em cada episódio, e que a velocidade de percolação é manifestamente superior à velocidade a que se processam as reacções, facilmente aceitamos que o equilíbrio térmico seja rapidamente alcançado e reflicta a estabilidade da fonte de calor, i.é. o fluído. Consequentemente, posta a constância térmica de que os abundantes fluídos metassomáticos são dotados, não são de esperar variações de temperatura significativas no decurso de um episódio de infiltração.

b) A pressão sólida (P_S)

Num dado ponto da crusta a pressão sólida é função da pressão litostática, provocada pela carga dos terrenos suprajacentes, e das pressões dirigidas consequentes da actuação tectónica.

No lapso de tempo relativo à ocorrência de um episódio metassomático concreto, as variações das pressões dirigidas atinentes ao tectonismo, são irrelevantes. Deste modo a pressão sólida depende unicamen-

te, para cada episódio metassomático, do valor da pressão litostática, e como esta é unicamente função da profundidade, podemos, sem risco, admitir que a pressão sólida não varia significativamente no decurso dessa etapa.

Todavia, qualquer ou ambas das componentes da pressão, dirigida ou litostática, podem diferir (e é de esperar que difiram) para os distintos episódios percolativos a que um mesmo material rochoso é submetido.

c) A pressão fluída (P_f)

Os fluídos coexistentes no seio de qualquer contexto geológico indiferenciado, podem assumir duas relações distintas para com a trama sólida, que nos interessa salientar:

1. $P_f \geq P_s$

Esta situação, que decorre de um aumento da P_f, e que pode ser provocada, quer por uma acção tectónica de carácter meramente mecânico, quer pela influência térmica associada ao magmatismo, cria condições, neste segundo caso, para que o fluído, por si só, induza uma fracturação, que em face dos gradientes de pressão assim criados, em relação às áreas circum-vizinhas, serve de conduta à sua circulação subsquente.

Enquanto que $P_f \geq P_s$ e o gradiente estabelecido se mantiver, o fluído poderá circular livremente nas fracturas, estando apto a deslocar-se até pontos mais ou menos distantes daquele de que é oriundo e, eventualmente, vir a contactar com meios sólidos em ordem aos quais é quimicamente reactivo. No entanto, porque existe um gradiente de Pf e $P_f \geq P_s$, o fluído circula a uma velocidade muito superior àquela a que as reacções químicas se podem desenvolver. Consequentemente, não haverá metassomatismo de infiltração, podendo unicamente, observar-se difusão limitada a uma faixa muito estreita de um e outro dos lados anexos às fracturas.

A circulação do fluído, pode, no entanto, vir a ser interrompida desde que ocorra colapso da fractura, quer porque se ultrapasse o limite $P_f = P_s$, quer porque haja oclusão das fracturas por precipitação de uma ou mais espécies minerais.

2. $P_f < P_s$

Não podendo continuar a circular e mantendo-se o gradiente de

pressão, o fluído infiltrar-se-á no seio do meio rochoso adjacente , se as condições de permeabilidade deste assim o permitirem. A percolação atingida deste modo, permitirá que o fluído banhe toda a trama sólida rochosa, contacte demoradamente com ela e, se houver desequilíbrio químico fluído-rocha, encete uma reacção generalizada, constituindo um processo metassomático de infiltração.

Neste fenómeno teremos à entrada do sistema valores da P_f muito próximos dos da P_s, ou seja $P_f \approx P_s$, mantendo-se, contudo, um diferencial imprescindível à persistência do gradiente que é o motor do processo. A juzante é o meio rochoso que finalmente impõe a P_f, com $P_f < P_s$.

d) Os potenciais químicos

Embora possam ser extremamente variáveis e exercer efeitos cruzados, o estudo dos potenciais químicos, no âmbito do modelo matemático de Korzhinskii, permite que nos limitemos à quantificação das respectivas variações de um e outro dos lados das frentes metassomáticas, supostas que são a observância do equilíbrio químico local e a aplicabilidade da regra das fases.

7.3.4 Modelização da metassomatose por difusão ou contacto

O motor do processo difusivo é, como já se viu anteriormente, o gradiente de potenciais químicos gerado pela confrontação de dois meios incompatíveis. Logicamente, não são de admitir descontinuidades ou variações abruptas dos potenciais químicos neste processo, mas não obrigatoriamente das concentrações, Fonteilles M., com.pes.

Em 1970, Korzhinskii estabelece na TEORIA DA ZONAÇAO METASSOMATICA, um modelo que contempla o metassomatismo, não só por infiltração, como também por difusão.

Para o estabelecimento do modelo em causa, aquele autor pressupõe:

- que o transporte dos componentes por difusão, se efectua somente segundo uma direcção, conquanto que sejam admitidos ambos os sentidos;
- que não ocorre movimento das soluções intersticiais em relação à trama sólida;
- que a difusão de cada componente é independente da dos restantes;

- que o equilíbrio termodinâmico local é satisfeito;
- que a porosidade é fina, uniforme e desprezável;
- que no processo não intervêm gradientes térmicos significativos.

Nestas condições, Korzhinskii, partindo da 1ª lei de Fick, que permite determinar a quantidade de um constituinte, q_i, que na unidade de tempo, t, difunde na direcção de x, através da secção transversa de área unitária, i.é.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = -D_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} \qquad \text{(eq.19)}$$

sendo D_i o coeficiente de difusão do constituinte, i.
demonstra, que num meio com n constituintes, obteremos um sistema de n equações de (2n+2) variáveis: a,...,n; $c_a,...,c_n$; x; t, do tipo

$$\frac{\partial i_m}{\partial t} = D_i \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (i=a...n) \qquad \text{(eq.20)}$$

sendo i_m a quantidade do constituinte i nas fases mineralógicas.

Na sequência, Korzhinskii, mostra que, em difusão, a velocidade de avanço de uma frente de substituição, com variação contínua das concentrações, é inversamente proporcional à raiz quadrada do tempo e inversamente proporcional à distância, x, já que

$$\left[\frac{dx}{dt}\right]_{a...n} = \frac{x}{2t} = \frac{w}{2\sqrt{t}} = \frac{w^2}{2x} \qquad \text{(eq.21) sendo } w = \frac{x}{\sqrt{t}}$$

Se, todavia, a frente respeitar a variações descontínuas das concentrações, será analogamente

$$\frac{w}{2} = -D_i \cdot \frac{\Delta(dC_i/dw)}{\Delta i} \qquad \text{(eq.22)}$$

O decréscimo da velocidade da frente, à medida que consideramos pontos sucessivamente mais afastados do contacto entre os dois meios em

desequilíbrio, é mais sensível à variação de espaço que à variação de tempo.

Por outro lado, em virtude de x ser inversamente proporcional a $\sqrt{t}$, as sucessivas zonas metassomáticas, ao longo de x, diminuem progressivamente de espessura como função do tempo, i.é. as zonas são tanto mais estreitas quanto mais distantes do contacto entre os dois meios envolvidos.

Estas duas características deste tipo de metassomatose, são responsáveis pela modesta expressão cartográfica (decimétrica) dos "skarns" de difusão.

Em difusão, a variação espacial das actividades dos constituintes, ao longo de x, partindo do contacto entre os dois meios reagentes, de que são originários, traduz-se sempre, em função do tempo, segundo um gradiente negativo. Tal circunstância reveste-se do maior interesse porquanto é impeditiva que as actividades referidas atinjam valores superiores às dos meios de que os constituintes são oriundos, logo impeditiva que atinjam a saturação. Consequentemente a formação de minerais precipitados no metassomatismo difusivo, não é possível.

Tendo presente não só a reduzida expressão volumétrica destes metassomatitos, como também a impossibilidade de formação de minerais precipitados, a importância económica dos "skarns" de difusão fica drasticamente limitada. Por esse motivo não aprofundaremos mais este fenómeno, que aliás, pode ser seguido em pormenor em Fonteilles (1978).

CAPITULO VIII - OS "SKARNS"

Várias têm sido, nos últimos anos, as tentativas para uniformizar os critérios de classificação dos "skarns". Todavia, a proliferação de distintas ocorrências geológicas, associada ao actual estado evolutivo dos conhecimentos sobre este domínio, concorre para a inexistência de uma terminologia correlativa universalmente aceite.

A própria definição de "skarn" enferma ainda de uma necessidade de clarificação urgente. O percurso histórico atinente ao termo, até 1970, pode ser seguido em Burt (1982).

Impõe-se, pois, que delineemos, de seguida as acepções em que os imprescindíveis vocábulos são aplicados, neste trabalho.

A indefinição reinante, supra citada, compele-nos, cremos prudentemente, a que a tradução do conceito "skarn" não seja feita antes de estar uniformizada a respectiva terminologia. Por isso usaremos aqui a forma "skarn".

8.1 Conceito de "skarn". Caracterização

Geneticamente os "skarns"são rochas silicatadas, formadas por reacção directa, ou por intermédio de uma fase fluída, entre dois meios quimicamente incompatíveis, um ácido e outro básico (acepção química), Fonteilles, M. (não publicado).

O meio ácido com o qual, ou à custa do qual, a reacção se produz, pode ser uma rocha siliciosa, sílico-feldspática ou sílico-aluminosa. O aspecto fundamental reside na necessidade da presença de quartzo e/ou feldspato potássico ou plagioclase ácida, moscovite ou de silicatos de alumínio.

O meio básico com o qual, ou à custa do qual, a reacção se desenvolve, pode petrograficamente ser um meio carbonatado (ex:calcário, dolomito), um meio sulfatado (ex.anidrite), um meio calco-silicatado (gnaisse calco-silicatado), um meio básico (ex.metabasito, xisto verde) ou mesmo um meio ultra-basico (ex.peridotito). Por razões históricas), as rochas metassomáticas formadas a baixa temperatura, a partir de rochas ultra-básicas, recebem a designação de rodingitos.

Embora alguns autores insistam em atribuir aos "skarns" um certo exotismo, estes nem sempre são rochas de fácil identificação, contudo

possuem características geométricas e composicionais que, globalmente, permitem ao geólogo avisado a seu reconhecimento seguro.

De entre essas características são de destacar:

a) Frequentemente os "skarns" possuem limites geométricos discordantes relativamente às estruturas sedimentares e/ou tectónicas das rochas de que derivam e/ou contactam. Por si só, esta característica revela-se de pouco ou nenhum valor:

a1. no caso dos "skarns" difusivos, sempre dotados de expressão reduzida;

a2. no caso dos "skarns" de infiltração em rochas primárias, textural e composicionalmente isotrópicas;

a3. no caso dos "skarns" de infiltração em rochas primárias dotadas de anisotropia geométrica em que o controle textural/estrutural da permeabilidade induz frentes paralelas às superfícies de anisotropia.

Por outro lado não é de esperar confusão entre as expressões geométricas dos "skarns" com as relações intrusivas criadas pelos corpos magmáticos já que as estruturas anisotrópicas supra referidas (sedimentares e tectónicas) são muito frequentemente fossilizadas pelos "skarns". É o caso de Covas, como veremos oportunamente.

b) As composições químicas das rochas metassomáticas são, em muitíssimos casos, distintas das das rochas sedimentares, magmáticas e mesmo metamórficas, de que derivam. É distintiva a abundância de elementos menores e elementos traço nos "skarns" de infiltração, que constituem, com elevada frequência, jazigos minerais de justificado interesse económico (W,Sn,Zn,Au,Ag,etc).

c) A característica, talvez mais marcante, dos "skarns", de há muito reconhecida, é a zonalidade traduzida:

1) Nos "skarns" de infiltração, por domínios paragenéticos internamente homogéneos e supostamente em equilíbrio, mas distintos entre si, separados por frentes metassomáticas; no computo global das zonas, os potenciais químicos têm variações discretas. Aquela zonalidade é especialmente visível se a rocha original for composicionalmente homogénea, Korzhinskii (1970), Fonteilles, (1978).

2) Nos "skarns" de difusão, por uma zonação mineralógica menos nítida e mais ou menos complexa, em que as composições químicas globais

manifestam no espaço, variações contínuas entre os dois meios em confrontação, inicialmente em desequilíbrio.

d) Um outro aspecto, não menos saliente, dos "skarns" de infiltração é a forte tendência para a monomineralidade das paragéneses constituintes das zonas metassomáticas, carácter que se acentua progressivamente no sentido de juzante para montante, com o decréscimo do número de fases mineralógicas por paragénese;

e) nos "skarns" de infiltração é patente a nitidez e o paralelismo das frentes metassomáticas sincrónicas, onde ocorrem fenómenos de substituição mineralógica, mais ou menos evidentes;

f) Nos "skarns" de percolação, existem ainda várias manifestações texturais que evidenciam crescimento mineralógico na presença de uma fase hidratada abundante: minerais idiomórficos, ocorrência de geodes, porosidades (reais ou fósseis) consideráveis, crescimento fibro radiado, perpendicular às frentes, de alguns minerais (ex: volastonite, idocrase).

8.2 Classificação e Nomenclatura

Neste trabalho de tese adoptaremos como base a classificação e a numenclatura definidas por Fonteilles, M. em documento não publicado, intitulado "Os Skarns".

São vários os critérios de que podemos lançar mão para classificar as rochas metassomáticas. De entre eles, merecem, pelo seu uso enraizado, os seguintes:

a) - Natureza do fenómeno físico que regula o transporte em solução dos elementos químicos: "skarns" de difusão ou reacção e "skarns" de infiltração ou percolação;

b) - Natureza do material rochoso original sobre o qual se desenvolve o metassomatismo: "endoskarns" e "exoskarns";

c) - Quimismo da mineralogia predominante: "skarns" calcários, "skarns" magnesianos e "skarns" ferríferos;

d) - Mineralogia predominante: granatitos, piroxenitos, volastonitos, idocrasitos, etc.;

e) - Cronologia dos principais minerais paragenéticos relativamente à consolidação magmática: "skarns" do estado magmático e "skarns"

pós-magmáticos;

f) - Coloração da rocha metassomática: "skarns" claros e "skarns" escuros;

a) Natureza do fenómeno físico que regula o transporte dos elementos químicos em solução

Consoante a natureza do transporte dominante, assim teremos "skarns" de difusão (reacção) e "skarns" de infiltração (percolação). No capítulo 7, pag. 94 e seguintes, descrevemos já os dois processos considerados, pelo que nos limitaremos agora a estabelecer a distinção entre os "skarns" formados por um e outro dos processos.

Abaixo encontram-se resumidas as características mais salientes de cada um dos tipos, Fonteilles (não publicado).

"skarns" de difusão

1. "skarns" estritamente limitados ao contacto dos meios reagentes;
   Espessura regularmente fraca (centimétrica a decimétrica);
2. Composições sempre quantitativamente intermédias entre as dos dois meios reagentes. Inexistência de elementos estranhos aos dois meios citados. Nunca ocorrem mineralizações;
3. Zonação pouco marcada.
   Tendência monomineral rara.
   Frentes pouco nítidas.
4. Sem porosidade apreciável.

"skarns" de infiltração

1. "skarns" não necessariamente limitados ao contacto dos meios reagentes;
   São possíveis variações consideráveis de espessura (de zero a várias dezenas de metros);
2. As composições não são necessariamente intermédias entre as dos meios sólidos ocorrentes, muito embora possam reflectir as suas comparticipações; Possibilidade de formação de jazigos economicamente viáveis;

3. Zonação bem definida;

Tendência monomineral clara;

Frentes nítidas, se o material original for composicionalmente homogéneo;

4. Pode ocorrer forte porosidade com formação de miarolas, geodes, etc.

Tendência de alguns minérais para o ideomorfismo;

Preenchimento de espaços vazios por minerais precipitados;

Texturas fibro-radiadas (ex:volastonite);

São frequentes os minerais de grande porte.

b) Natureza do material rochoso original sobre o qual se desenvolveu o metassomatismo

A natureza original do material metassomatizado foi dos primeiros, se não o primeiro (e por certo o mais controverso), dos critérios usados na classificação dos "skarns".

Classicamente aplicava-se a designação de "exoskarn" aos calcários ou mármores metassomatizados, sendo o termo "endoskarn" reservado para o resultado da transformação metassomática das rochas intrusivas.

Outros autores defendem, divergentemente, que:

1. O termo "endoskarn" deve ser aplicado ao caso da metassomatose de qualquer rocha aluminosa, independentemente da sua natureza petrográfica. Aqui incluiriam, obviamente, os metassomatitos de "shales" de muitas rochas vulcânicas;

2. Outros autores, pretendem que as rochas aluminosas referidas sejam denominadas por "silicate skarn";

3. Outros ainda, chamam "skarnóide" aos produtos metassomáticos das rochas aluminosas sedimentares, Einaudi & Burt (1982).

Fonteilles (não publicado) utiliza "endoskarn" para se referir aos "skarns" formados sobre um meio ácido, e "exoskarn" para designar os "skarns" formados sobre um meio básico.

Esta terminologia apesar de aludir a uma inegável clarificação da noção de "skarn", utiliza um parâmetro químico-mineralógico, como base de nomenclatura, que se substitui ao critério litológico, a nosso ver mais consensual, expedito e objectivo, no actual propósito.

Com efeito, seguindo esta nova acepção, proposta para o conceito de "endoskarn" ver-nos-iamos forçados a nele incluir, simultâneamente,

transformações metassomáticas de rochas tais como granitos, gnaisse, quartzitos (meta e para), grauvaques, riólitos, etc, e a dele excluir os "skarns" desenvolvidos sobre gabros, anfibolitos, peridotitos, meta-tufitos básicos, etc.

Complementarmente, deveríamos chamar "exoskarns" aos "skarns" desenvolvidos a expensas dos metatufitos básicos, xistos verdes, mármores e dunitos, excluindo desta designação os "skarns" provenientes de argilitos, micaxistos e grauvaques.

Por não encontrarmos na bibliografia uma proposta conciliadora que vá de encontro ao que prescrevemos, nesta óptica, para a classificação e nomenclatura das rochas metassomatizadas, propomos, para este trabalho a seguinte terminologia:

1. Desde que seja viável o reconhecimento da ascendência magmática ou metamórfica/sedimentar da rocha original, quer pela pela traça química quer pela ocorrência de estruturas ou texturas preservadas, deveremos usar os termos:

"endoskarn" se a rocha original for de carácter magmático, independentemente do seu quimismo;

"exoskarn" se aquela rocha for de carácter metamórfico ou sedimentar, também independentemente do seu quimismo;

2. Sempre que seja complementarmente possível o reconhecimento mais preciso da natureza litológica/petrográfica, da rocha que sofre metassomatismo, o metassomatito resultante deve ter a designação de "endoskarn" ou "exoskarn", com a especificação da rocha original (ex: "exoskarn" sobre mármore, "endoskarn" sobre pegmatito).

Esta nova significação reorganizada, atribuída aos termos "endoskarn" e "exoskarn", para além de não desvirtuar muitas das aplicações clássicas que lhes foram dadas, liberta-as de todas as perniciosas amarras da conotação química, que não sejam as que derivam directamente do natural balizamento dos grandes grupos litológicos por eles (conceitos) invocados.

Um outro conceito que tem sido alvo de uma utilização não sistematizada, é o de "skarnóide". Somos da opinião, como aliás muitos "skarnologistas", que este termo deve respeitar a sua raiz etimológica e consequentemente designar as rochas "semelhantes aos skarns", i.e. as rochas que, embora sem evidenciarem uma clara origem metassomática,

revelam circunstancialmente uma composição mineralógica afim à dos "skarns". Regra geral estas rochas derivam de tufos calcários, grés, calco-shales, margas e outras rochas, mais ou menos carbonatadas, que são posteriormente submetidas a metamorfismo regional isoquímico. Tais são os casos, por exemplo, dos quartzitos calco-silicatados e das corneanas calco-silicatadas. Muitas destas rochas, pelo seu quimismo, podem vir a transformar-se em verdadeiros "skarns" e eventualmente a serem mineralizadas, se forem afectadas por soluções metassomáticas. Esta circunstância concorreu, não raras vezes para o mau emprego do termo "skarnóide".

c) Quimismo da mineralogia predominante

Frequentemente, a escola Russa, distingue nos "exoskarns", "skarns" calcários de "skarns" magnesianos em função do quimismo da mineralogia predominante. Fonteilles (não publicado), acrescenta um terceiro grupo: os "skarns" manganesíferos e faz referência a um quarto: os "skarns" ferríferos. O simples facto de o critério de nomenclatura aqui escolhido, ser o químico, bastará para optarmos pela substituição da expressão "skarns" calcários por "skarns" cálcicos. Cite-se, de passagem, que certos autores ao aplicarem esta terminologia usam abusiva e indistintamente os termos "skarn" calcário e "skarn" cálcico.

Na verdade, o que se passa é que os autores acima referidos, tentam, mais uma vez, estabelecer uma ponte entre o quimismo das paragéneses dos "skarns" e a natureza da rocha inicial.

Se para o caso dos "skarns" magnesianos, a ligação com os dolomitos, nos parece legítima, uma vez que o magnésio é um elemento dificilmente transportado pelas soluções, já o mesmo se não passa com os "skarns" ferríferos, ou mesmo os manganesíferos, posto que estes dois elementos podem ser facilmente fornecidos, em abundância, pelas fases fluídas.

Assim, somos do parecer que o critério de classificação vertente, deve aludir unicamente ao quimismo das paragéneses dos "skarns", a bem da clareza da nomenclatura.

Posta a biunivocidade das situações, a natureza da rocha original, que é alvo de um outro critério, já tratado, e o comportamento móvel ou

perfeitamente inerte dos elementos químicos intervenientes na formação dos "skarns", devem constituir outras tantas ópticas de observação e estudo dos metassomatitos.

d) Mineralogia predominante .

Com uma certa frequência, assiste-se à utilização, mesmo na bibliografia especializada, de uma terminologia baseada na ocorrência de certos minerais em predominância distintiva.

Tais são os casos dos "skarns" em que predominam as clinopiroxenas, as granadas, a volastonite e a idocrase, respectivamente designados por piroxenitos, granatitos, volastonititos e idocrasitos.

Muito embora tais designações sejam úteis numa primeira classificação de terreno ou de amostra de mão e possuam intrinsecamente uma certa objectividade, o facto de se prestarem a confusão com outros tipos rochosos, de origens distintas, aconselha, se não ao seu abandono, pelo menos ao seu uso regrado e prudente, sendo neste caso devidamente especificado o contexto significativo em questão.

e) Cronologia dos principais minerais paragenéticos relativamente à consolidação magmática.

A formação da maioria dos "skarns" metalíferos, em contactos graníticos, verifica-se para temperaturas da ordem dos 450^{o} a 500^{o} C. São, portanto, claramente "skarns" pós-magmáticos, Fonteilles (não publicado).

Há, todavia, "skarns" que patenteiam mineralogias que apontam para temperaturas de formação mais elevadas. É o caso de "skarns" com melilite, mervinite, monticelite, etc. As temperaturas de formação destes "skarns" são necessariamente mais elevadas e da ordem das temperaturas magmáticas.

"A possibilidade de desenvolvimento de "skarns" por reacção entre um encaixante e um magma granítico não é, portanto, de rejeitar, à priori. Este tipo de reacção é proliferamente descrito na literatura Russa e, embora com menor frequência, na literatura Ocidental.", Fonteilles (não publicado).

Estes seriam os "skarns" do estado magmático.

Os autores Russos Pertsev, (1971), Chabinin, (1973) in Fonteilles (não publicado) afirmam que os skarns dos estado magmático se formam por reacção entre uma fase fluída libertada a partir de um liquido silicatado próximo, de composição granítica, e mármores dolomíticos.

Os "skarns" magnesianos do estado magmático, como são designados pelos autores Russos, são geralmente transformados, a temperaturas mais baixas, por fluídos hidrotermais, em "skarns" cálcicos.

Autores Ocidentais como Burnanham, (1959) e Tiley, (1949 e 1951), in Fonteilles (não public.) descrevem, também, situações análogas no "exoskarn" e/ou no "endoskarn", de prováveis "skarns" do estado magmático.

Se dúvidas subsistissem quanto à existência de skarns do estado magmático, elas dissipar-se-iam com Pertsev, (1974) in Fonteilles (não public.), que demonstra, por cálculo, que os equilíbrios mineralógicos observados num skarn cálcico, num contacto calcário-granito, não podem existir a temperaturas inferiores a 750^{0} e a fCO_2<200 bar.

f) Coloração das rochas metassomáticas

Uma classificação simplista, se bem que prática e útil em muitas circunstâncias, consiste em dividir os "skarns" em "skarns" claros e "skarns" escuros, em função da coloração expressa por estas rochas. O uso tradicional deste termos estabeleceu uma forte relação de identificação entre os "skarns" escuros e os skarns ferríferos, já que, sempre que o ferro é fornecido pelas soluções metassomatizantes em reacções que se desenvolvem sobre rochas claras, existe um forte contraste cromático nas sucessivas fácies das colunas metassomáticas. Por via de regra, se a composição dos fluídos não se modificar com o decurso do tempo, e se não houver sobreposição espacial de diferentes episódios metassomáticos, os "skarns" escuros situar-se-ão a montante e os "skarns" claros a juzante.

CAPITULO IX - AS ROCHAS NAO METASSOMATIZADAS DA AREA MINERALIZADA

Tal como previamente afirmamos, o Domo de Covas foi palco de intensas acções de carácter metassomático e hidrotermal. Uma das consequências desses fenómenos foi, para além da mineralização dos níveis calcários, uma transformação mais ou menos pronunciada das composições petrográficas e químicas das assentadas metassedimentares encaixantes e dos aplito-pegmatitos locais.

Nessas modificações foram, sem dúvida, as alcalinizações e as silicificações que predominaram.

Na área mineralizada encontramos não só as rochas metassedimentares da série, aqui frequentemente feldspatizadas, como também, mármores residuais, rochas intrusivas estratiformes, aplito-pegmatitos, e rochas derivadas da intensa transformação metassomática daquelas, isto é, "skarns", senso lato, com várias origens.

Ficou, também atrás expresso, que uma das principais necessidades, se não dificuldades, do conhecimento do balanço de material afecto aos processos metassomáticos, reside no conhecimento concreto das rochas originais que sofreram transformação. Em boa verdade, salvo nas situações em que subsistem relíquias dos materiais primitivos, ou em alguns casos muito simples de metassomatose, a identificação da natureza das rochas iniciais, constitui um problema delicado.

Quer tenhamos a pretensão de estabelecer uma caracterização quantitativa dos fluídos intervenientes, quer nos queiramos limitar ao seu conhecimento semi-quantitativo ou mesmo qualitativo, o balanço mássico, mesmo que expedito, é de capital importância, porquanto nos permite formular aquela caracterização.

Nesta conformidade a correcta metodologia de abordagem destes litótipos deve subordinar-se a parâmetros que permitam visualizar as trocas de material envolvidas em cada um dos processos metassomáticos ocorrentes. Estamos convictos que a orgânica emprestada às páginas que se vão seguir é a que melhor persegue estes objectivos.

9.1 ROCHAS NAO METASSOMATIZADAS OU COM METASSOMATISMO INCIPIENTE

9.1.1 Os Mármores

Apesar da intensa transformação sofrida pelas rochas carbonatadas do Domo de Covas, são inúmeras as relíquias de mármore, pouco ou nada metassomatizados, que se encontram no seio dos "skarns", pondo a nu a insuficiência dos fluídos actuantes para transformar toda a massa cálcica.

Estas relíquias manifestam-se com formas variadas, quase sempre com um alongamento paralelo à estrutura bandada dos mármores. As frentes metassomáticas que, precisamente por força do controle exercido por esta estrutura, sobre a permeabilidade, assumem frequentemente uma atitude interdigitada concordante, foto 1 estampa 17, prestam-se a confusão, sobretudo aos menos avisados, na sua distinção relativamente aos contactos litológicos. As dimensões das relíquias vão desde corpos com escassos milímetros ou centímetros até vários metros de comprimento, como é o caso da relíquia exposta ao fundo da galeria principal do nível 3 da mina de Valdarcas, fig. 1.14.

Os mármores do Domo de Covas são compostos por uma matriz carbonatada fortemente dominante, constituída por calcite e dolomite, e por uma fracção residual gresо-pelítica metassedimentar subalterna, formada por biotite, plagioclase, pirite, matéria orgânica e quartzo. As proporções entre CaO, Fe_2O_3 total (abaixo designado simplesmente por Fe_2O_3) e MgO dos mármores de Valdarcas e de Cerdeirinha, ilustradas no diagrama $CaO/Fe_2O_3/MgO$, fig. 9.1, demonstram que a fase mineralogicamente dominante, não só na matriz, como também na rocha total, é sem dúvida a calcite. Na verdade a relação $CaO/(CaO+MgO+Fe_2O_3)$ é sempre superior a 85%. A mesma figura informa-nos da existência de uma correlação linear entre estes três parâmetros, a MgO/Fe_2O_3 quase constante. A fig. 9.2, que representa os mesmos mármores no diagrama Fe_2O_3/MgO demonstra-nos que existe uma relação linear entre estes dois óxidos, da forma

$$MgO=0.2\ Fe_2O_3 + 0.8,$$

que, no entanto, não passa pela origem. Considerando que não existem fases ferríferas na matriz carbonatada, como tivemos ensejo de confirmar à microssonda electrónica, a fig. 9.2 sugere a influência de dois factores distintos na repartição daqueles dois elementos:

- um afecta à comparticipação de MgO da dolomite da matriz;
- outro proveniente da comparticipação de MgO e de Fe_2O_3 levada a

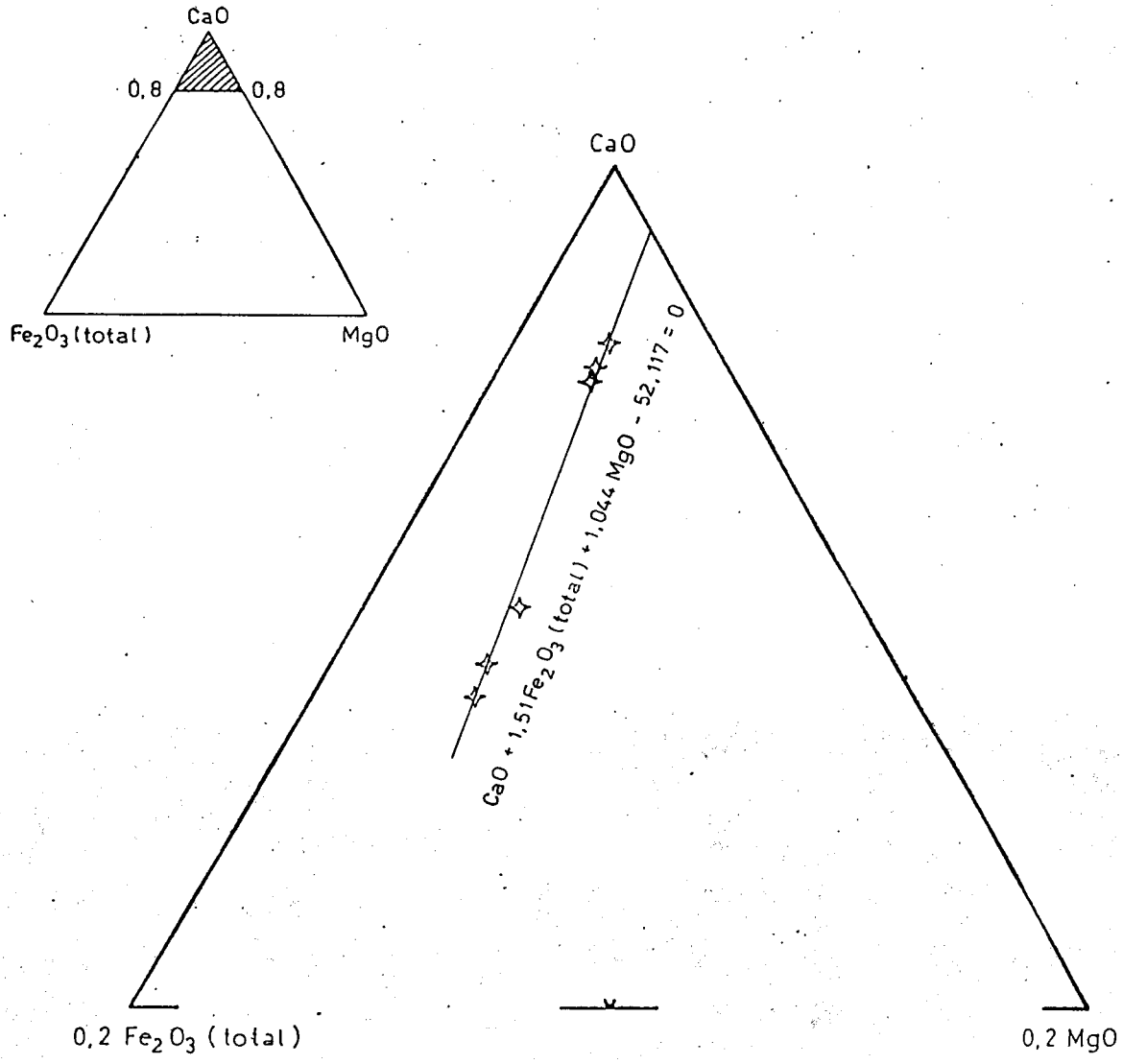


Fig. 9.1 - Relação CaO - Fe_2O_3 (total) - MgO dos mármores do Domo de Covas.

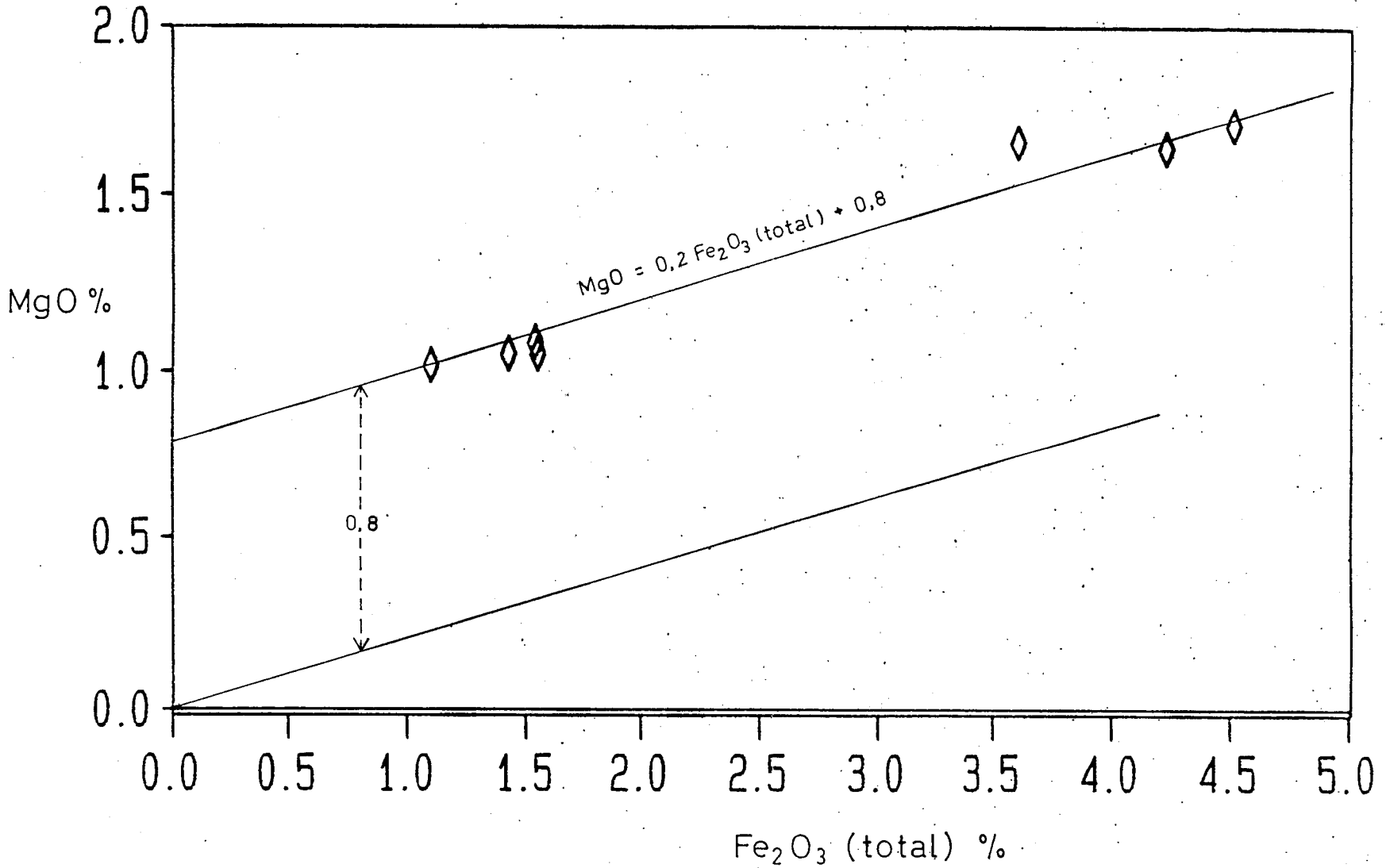


Fig. 9.2 - Diagrama Fe_2O_3 (total) vs. MgO dos mármores de Cerdeirinha e Valdarcas para determinação do teor de MgO da fracção carbonatada e da razão MgO / Fe_2O_3 (total) na fracção residual greso-pelítica.

cabo pelos minerais ferro magnesianos da fracção greso-pelítica residual, isto é pela biotite e pela pirite.

Nesta conformidade concluimos que a matriz carbonatada dos mármores contem 0.8%, em peso, de MgO e que a relação $MgO/Fe_2O_{3(total)}$ da fracção greso-pelítica residual é de 0.2. A percentagem, em peso, de dolomite na matriz será 0.8x(84.33/24.31)=2.77% . A percentagem, ainda em peso, do MgO dos nossos mármores, residente na fracção greso-pelítica, incluindo os parcos derivados metassomáticos é (MgO-0.8)/MgO e varia entre 20.8% e 52.9% . Dado não conhecermos as quantidades de ferro e de magnésio introduzidos pelo metassomatismo na rocha, não nos é possível calcular por esta via a quantidade de fracção residual em cada mármore.

Os mármores que pudemos observar, revelam três expressões paragenéticas, das quais apenas uma reputamos de absolutamente inafectada por qualquer acção metassomática, como veremos de seguida.

Os três grupos paragenéticos são, respectivamente constituídos:

a) calcite+biotite+matéria orgânica+pirite±anortite(An)
b) calcite+clinopiroxena+feld.potássico+esfena+<biotite>±pirite±An
c) calcite+clinopiroxena(cpx)+idocrase±pirite

Nenhuma destas paragéneses nos surge mineralizada em tungsténio.

A paragénese a) que, em nossa opinião, representa a fácies original do calcário ante-metassomático é caracterizada por uma matriz de calcite e de dolomite subsidiária, mosaiquicas, e por uma fracção residual greso-pelítica constituída por pequenas biotites tabulares dispostas em finíssimos alinhamentos planares, que definem uma anisotropia, corroborada quer por bandas paralelas de matéria orgânica, quer ainda por microleitos de finos grãos de calcite recristalizada materealizando muito provávelmente a estratificação original, a que também se associam alguns grãos de anortite, quartzo e de pirite.

Não ocorrem aqui nem clinopiroxena, nem idocrase.

A biotite citada é uma flogopite cuja composição está expressa na fig. 9.3, que representa, segundo Guidotti, C.V.(1984), um plano ideal das biotites, definido pelo referencial de eixos Al^{VI} e $Mg/(Mg+Fe^{2+})$, em que as únicas substituições admitidas são a troca $Mg=Fe^{2+}$ e a

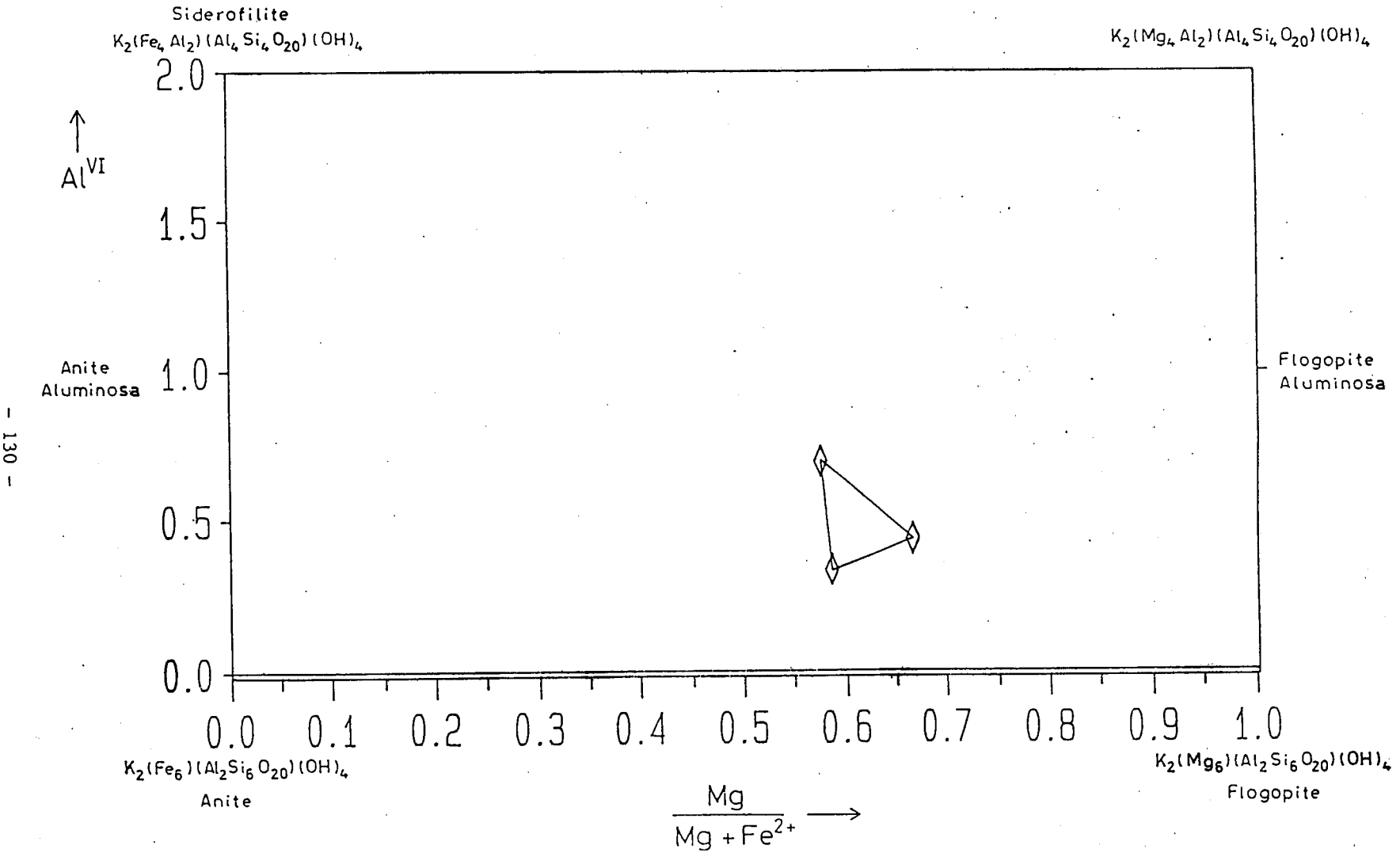


Fig. 9.3 - Diagrama $Al^{VI}/[Mg/(Mg+Fe^{2+})]$ ilustrativo do domínio composicional das biotites dos mármores do Domo de Covas. Diagrama tipo, segundo Guidotti, C. V. (1984).

substituição tschermaquítica $(Mg,Fe^{2+}),Si^{IV}=Al^{VI},Al^{IV}$. O cálculo da formula estrutural das biotites foi efectuado com recurso a um programa informático gentilmente cedido pelo Prof.Doutor Sodré Borges, com a permissa de $Si+Al^{IV}=8$. Não sendo conhecido o teor de Fe^{2+}, foi admitido, em virtude da abundância de matéria orgânica nas rochas hospedeiras, que $Fe^{2+}=Fe_{total}$, foto 1 estampa 15.

Tendo presente que na fácies greso-pelítica da nossa série metassedimentar o feldspato potássico é praticamente inexistente e a moscovite e o quartzo são predominantes, a formação da flogopite ocorrente nos mármores, deve ter-se processado, no contexto do metamorfismo regional, de acordo com a expressão

$$6Dolomite+2Moscovite+4Quartzo=Flogopite+2Anortite+4Calcite+8CO_2$$

sendo

Dolomite - $CaMg(CO_3)_2$
Moscovite - $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$
Flogopite - $K_2Mg_6(Al_2Si_6O_{20})(OH)_4$
Anortite - $CaAl_2Si_2O_8$
Calcite - $CaCO_3$

Esta transformação deixa supôr que o teor original em dolomite dos mármores do Domo de Covas era manifestamente superior ao actual. Nesta conformidade, os cálculos aqui efectuados, quer sobre a fracção residual quer sobre a matriz destas rochas, dizem respeito à sua composição referente ao período imediatamente anterior ao início da metassomatose, o que vale por dizer que a fracção greso-pelítica residual sedimentar já tinha sido afectada pelo metamorfismo integrado.

A paragénese b) revela-nos belas texturas de substituição da flogopite pela clinopiroxena, cuja disposição, enquanto a substituição não está completamente conseguida, mimetiza texturalmente a flogopite, isto é, se localiza nos leitos do seu predecessor, foto 1 estampa 14.

A flogopite apenas ocorre em formas residuais no seio da clinopiroxena, ao passo que o teor de matéria orgânica se vê drásticamente reduzido, foto 2 estampa 14 e foto 2 estampa 15.

A transformação da flogopite em clinopiroxena é acompanhada pela formação de feldspato potássico e de esfena, segundo a reacção:

flogopite+calcite+SiO_2=clinopiroxena+feldspato potássico+esfena

Não se entenda porém que a totalidade da piroxena observada nos mármores é oriunda da destruição da flogopite, uma vez que o teor desta fase não explica a quantidade de clinopiroxena formada em alguns mármores. Parte da piroxena existente, sobretudo a intergranular afastada dos citados planos de anisotropia, forma-se, por certo, a expensas do magnésio da dolomite e eventualmente de algum ferro fornecido pela fase fluída.

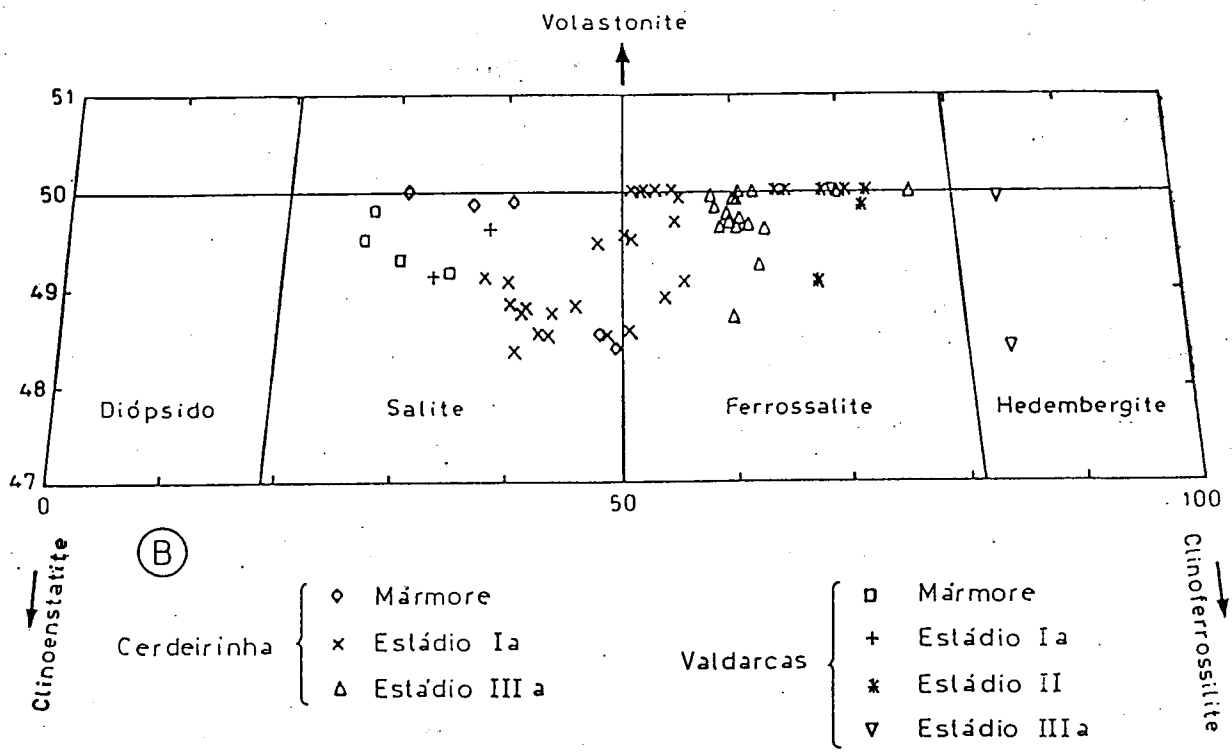
Quer em Vardarcas, quer em Cerdeirinha, a clinopiroxena observada é uma salite, fig. 9.4, declaradamente magnesiana, que se apresenta sistematicamente zonada em Fe/Mg, cujas bordaduras são sempre mais ferríferas que os respectivos núcleos. Em Cerdeirinha esta salite manifesta composições oscilantes entre $Di_{50.4-68.9}Hd_{30.6-49.2}Jo_{0.2-0.5}$. Em Valdarcas as composições equipolentes são visivelmente mais ricas em magnésio, variando entre $Di_{64.0-72.4}Hd_{26.6-34.1}Jo_{1.1-1.9}$. Também em Valdarcas os teores em Manganês são superiores aos de Cerdeirinha, conquanto que, em ambas as explorações os seus valores absolutos sejam muito baixos (< 1%).

Os domínios composicionais destas piroxenas são os mesmos que encontramos nas zonas internas das piroxenas precoces observadas nos "skarns" desenvolvidos a expensas de mármores, fig. 9.5.

Nas situações em que a substituição da flogopite pela clinopiroxena é completa, observa-se já o aparecimento de outros grãos de salite, que se localizam fora dos planos previamente definidos pela flogopite, mas sempre, como aliás já acontecia com a clinopiroxena planar, nos espaços intergranulares da calcite.

A disposição textural da clinopiroxena nos espaços intergranulares constitui um forte argumento favorável à sua origem metassomática, tendo em conta as vias de percolação dos fluídos neste processo transformativo e bem assim os locais "preferidos" para nucleação pelos blastos nos metamorfismos regionais e de contacto, Bell & Rubenach(1986).

Por outro lado a similitude composicional das salites com as clinopiroxenas precoces dos "skarns", acima referidas, aponta igualmente no sentido de uma origem metassomática. Com efeito, não se compreenderia que uma mesma rocha, o mármore, gerasse por metamorfismo regional ou de contacto, mas sempre isoquimicamente, uma piroxena da mesma composição que a mesma rocha originaria por reacção, em sistema aberto,



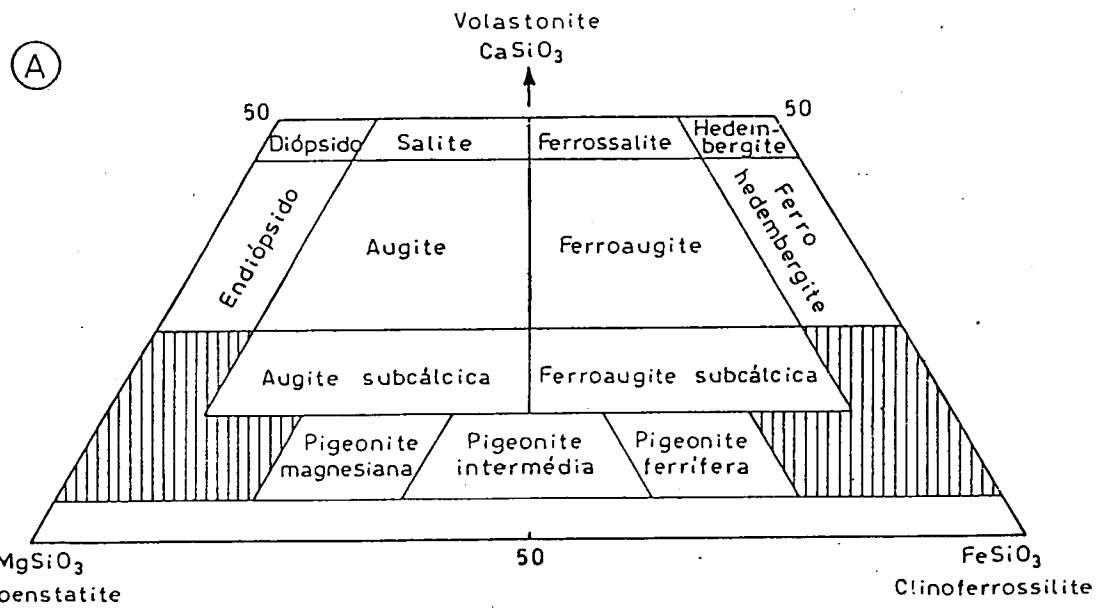


Fig. 9.4 - A - Classificação das clinopiroxenas no sistema $CaMgSi_2O_6$ - $CaFeSi_2O_6$ - $Mg_2Si_2O_6$ - $Fe_2Si_2O_6$, segundo Poldervaart & Hess (1951).
B - Projecção ampliada das clinopiroxenas dos mármores de Covas e dos "skarns" seus derivados no diagrama classificativo desles autores.

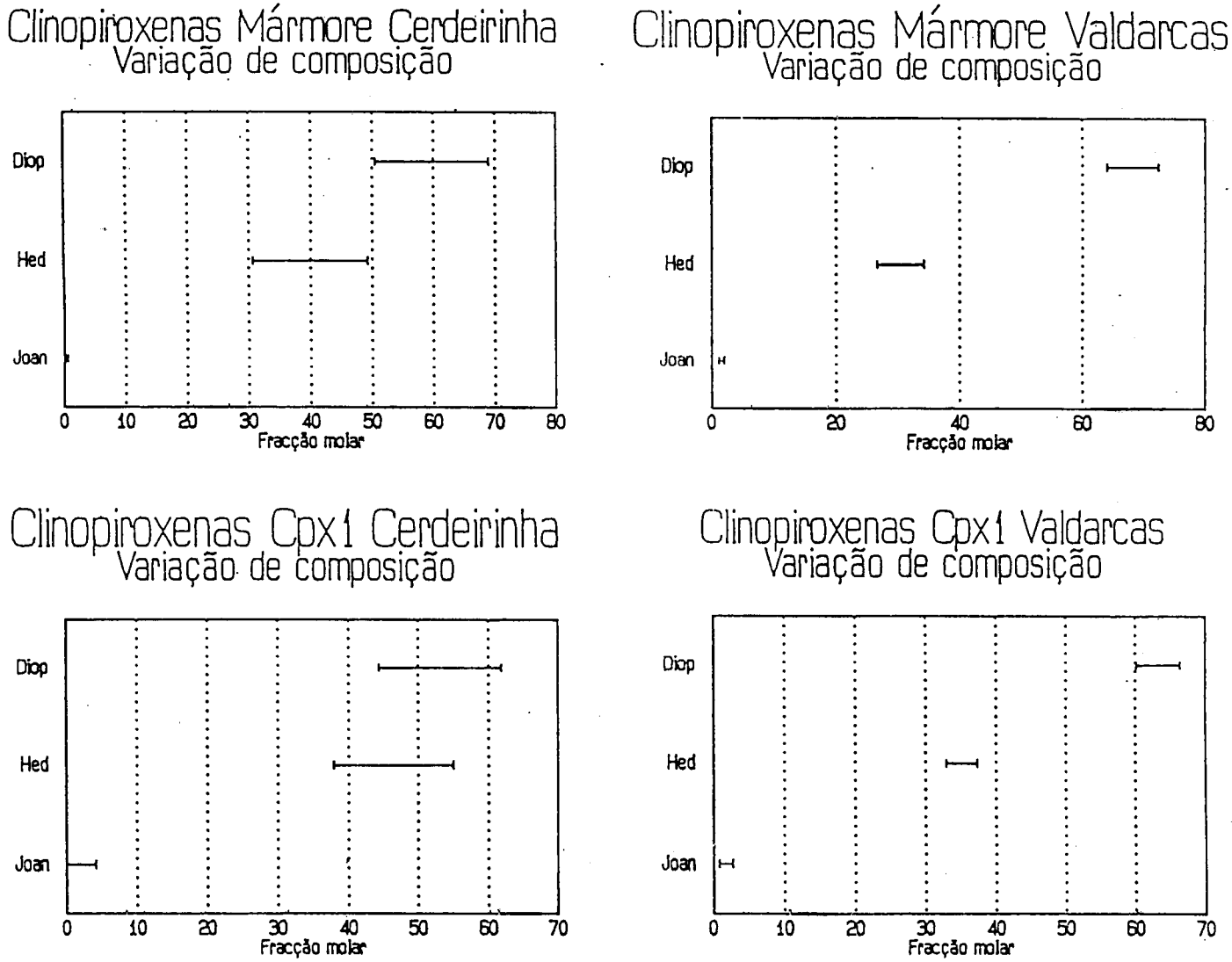


Fig. 9.5 - Variação composicional das clinopiroxenas dos mármores e Cpx 1 nas explorações de Cerdeirinha e Valdarcas.

com um fluído com o qual estava originalmente em forte desequilíbrio.

A paragénese c) comporta para além da calcite, pequenos grãos de quartzo, clinopiroxena e idocrase. O feldspato potássico desaparece completamente da rocha, como também, aliás, acontece com a esfena e com a matéria orgânica. A idocrase agora formada contem quantidades significativas de titânio (0.7 a 1.2 % de TiO_2).

Com a paragénese c) surge na rocha uma fase fortemente aluminosa: a idocrase, envolvente da clinopiroxena, foto 2 estampa 16. Importa salientar que o fenómeno de formação da paragénese c) directamente sobre a paragénese b) somente ocorre em mármores pouco transformados que denotam a acção de fluídos em quantidades muito limitadas. Não estamos ainda na presença de "skarns" propriamente ditos. Quando se observa maior transformação dos mármores, como é o caso dos "skarns", surge, em associação com a salite uma granada castanha clara, isotrópica. Oportunamente voltaremos a este assunto.

A disposição da idocrase, a exemplo do que já acontecia com a piroxena, sublinha a estrutura bandada da rocha e, quando a sua formação é mais abundante, torna-se texturalmente mais penetrativa.

Tal como acontece com as salites da paragénese b), também estas idocrases possuem uma composição semelhante às idocrases precoces dos "skarns", figs 9.6 e 10.8. A argumentação usada para a paragénese b) a fim de justificarmos o seu carácter metassomático, é perfeitamente aplicável à paragénese c) e substancialmente reforçada pelo visível incremento do teor em Al_2O_3 manifestado pela formação da idocrase, que a destruição do feldspato potássico de modo algum poderia quantitativamente explicar.

A relação FeO(total)/MgO das idocrases observadas nos mármores situa-se entre 1.47 e 1.76 em Valdarcas e entre 2.09 e 2.27 em Cerdeirinha. Paralelamente os teores de TiO_2 variam de 0.69 a 0.89 % em Valdarcas e entre 1.19 e 1.21 % em Cerdeirinha.

Peculiarmente, os teores de MnO das idocrases dos mármores de Valdarcas são marcadamente superiores aos seus homólogos de Cerdeirinha, fig. 10.9

O titânio, o ytrio e o silício são três elementos que manifestam comportamento inerte nos processos metassomáticos incipientes que afectaram os diferentes mármores residuais do Domo de Covas, conforme o provam as proporções constantes entre TiO_2 e Y fig. 9.7, entre TiO_2 e

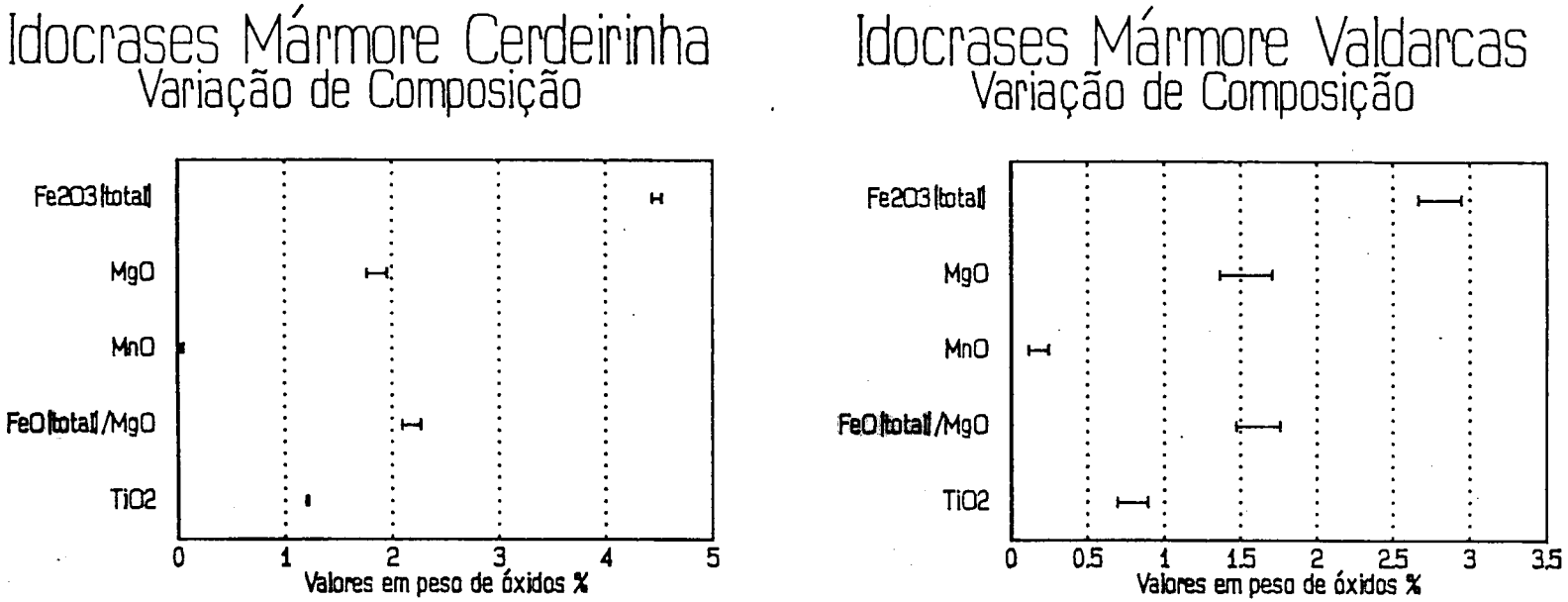


Fig. 9.6 - Variação composicional das idocrases dos mármores das explorações de Cerdeirinha e Valdarcas.

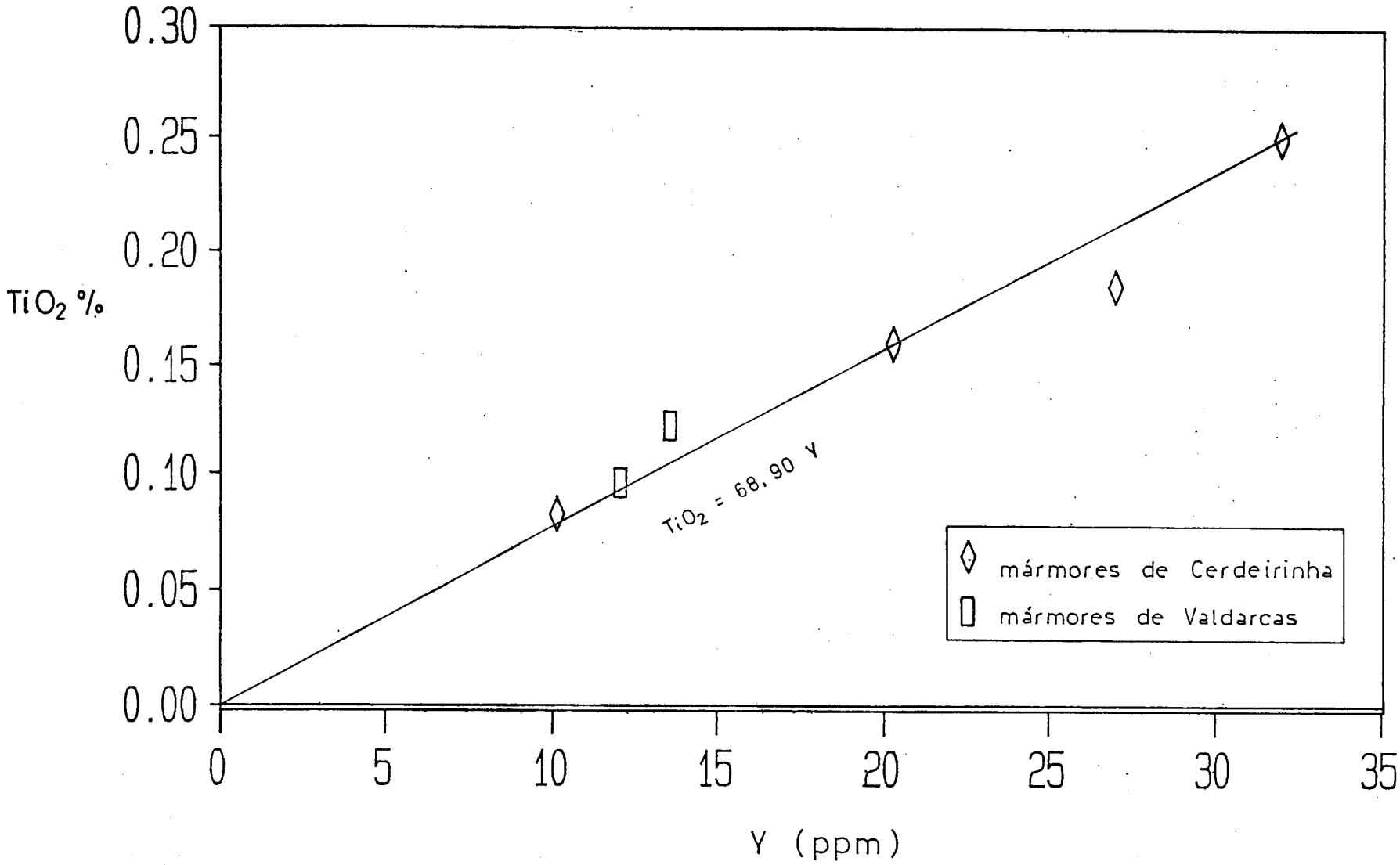


Fig. 9.7 - Relação constante entre o TiO_2 (%) e o Y (ppm) nos diferentes mármores residuais do Domo de Covas.

SiO_2 fig. 9.8 e entre Y e SiO_2 fig. 9.9, respectivamente através das expressões

$$TiO_2 = 68.90\ Y$$
$$TiO_2 = 0.01\ SiO_2$$
$$Y = 1.461 \times 10^{-4} SiO_2.$$

Considerando o comportamento imóvel do TiO_2, as variações detectadas, no seu teor absoluto, nas idocrases dos diversos mármores estudados, traduzem diferentes diluições pela matriz carbonatada, isto é, diferentes percentagens de fracção greso-pelítica residual hospedeira, no mármore.

Vimos atrás que a razão Fe_2O_3/MgO comporta em denominador duas parcelas, uma o MgO da dolomite (MgO_d), outra o MgO da fracção residual (MgO_r). Exprimamos então aquela razão por $Fe_2O_3/(MgO_d + MgO_r)$. Se diminuirmos a quantidade da fracção residual na rocha, embora o quociente $Fe_2O_3/(MgO_r)$ da própria fracção residual se mantenha, a razão $Fe_2O_3/(MgO_d + MgO_r)$ diminuirá de valor, fig. 9.2. Assim sendo, uma vez que em Valdarcas, o teor da fracção greso-pelítica é menor (menor % TiO_2), a comparticipação do MgO da dolomite no quociente MgO/Fe_2O_3 é mais influente, logo a razão $Fe_2O_3/(MgO_d + MgO_r)$ é menor. Consequentemente as diferenças observadas entre os valores da razão FeO(total)/MgO das duas explorações devem ser atribuídas a oscilações nos teores de fracção greso-pelítica residual dos mármores, e obviamente, nas quantidades dos minerais ferro magnesianos, pré-metassomáticos, nela integrados, e não a diferenças composicionais dos fluídos metassomáticos intervenientes.

Tal como ficou expresso na página 30, a fracção residual greso-pelítica dos mármores, identifica uma bacia sedimentar mal oxigenada, com baixas taxas de sedimentação, muito afins às das unidades que estratigraficamente de imediato se lhes sobrepõem.

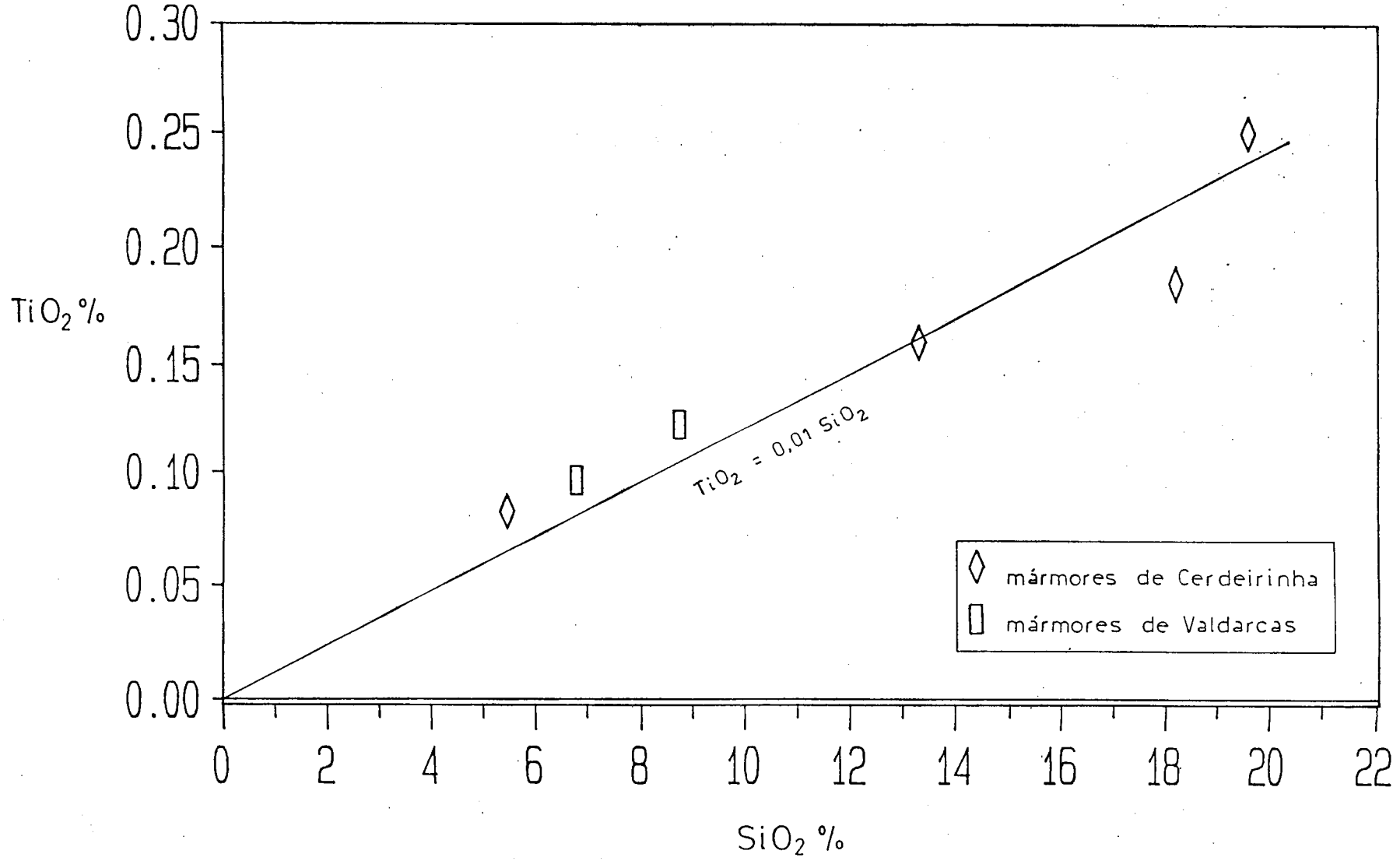


Fig. 9.8 - Relação constante entre o TiO_2 (%) e o SiO_2 (%) nos diferentes mármores residuais do Domo de Covas.

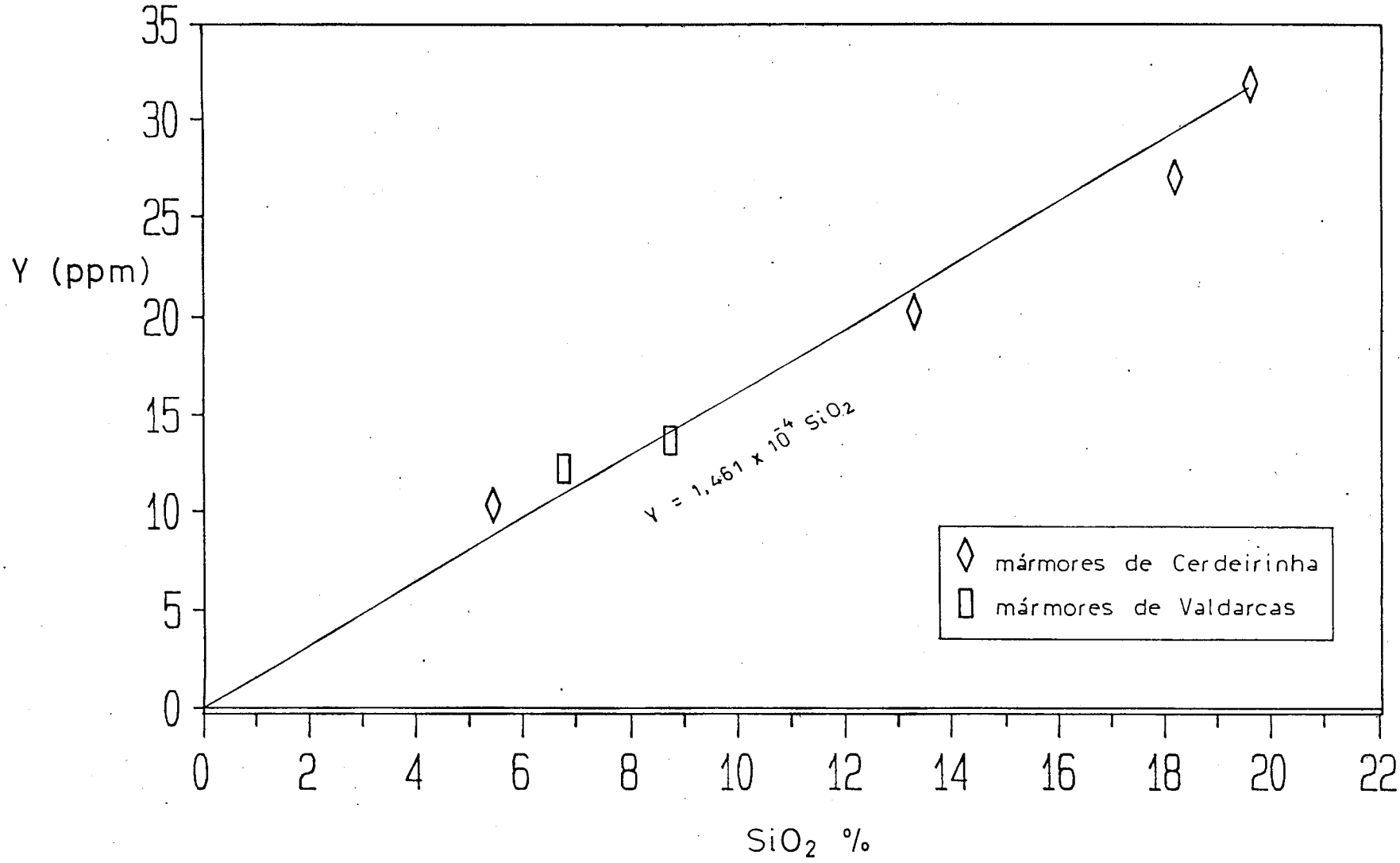


Fig. 9.9 - Relação constante entre o Y (ppm) e o SiO_2 (%) nos diferentes mármores residuais do Domo de Covas.

CAPITULO X - "SKARNS" RESULTANTES DA TRANSFORMAÇÃO DE MÁRMORES

Os "skarns" resultantes da transformação dos mármores da série metassedimentar foram alvo de vários processos consecutivos de percolação, que se iniciaram a temperaturas significativamente elevadas, da ordem das sete centenas de graus centígrados, com a constituição de paragéneses primárias predominantemente integradas por fases anidras, sinteticamente descritas em Coelho et al (1985), como o atesta a formação de volastonite no estádio II, e se sucederam até temperaturas reduzidas, de escassas centenas de graus, com a formação de paragéneses tardias tipicamente hidratadas.

No decurso desta exposição, utilizaremos a expressão "paragéneses primárias" para nos referirmos às paragéneses primárias de alta temperatura, supra-citadas, e recorreremos à expressão "paragéneses tardias" para aludirmos às paragéneses resultantes das transformações de baixas temperaturas, também supra-referidas.

Se bem que a natural diferença de graus de hidratação dos dois grupos de paragéneses ora citados, justifique, por si só, um tratamento separado, a circunstância de a mineralização primária em tungsténio ocorrer durante a primeira daquelas sequências de estádios, Coelho et al (1985), compele-nos suplementarmente a optarmos por proceder a uma abordagem individualizada.

10.1 As paragéneses primárias dos "skarns"

De acordo com a distinção que acabamos de fazer é possível reconhecer, aliando critérios petrográficos com critérios geoquímicos, cinco grandes estádios de metassomatose, incidentes sobre os mármores da série metassedimentar. Na fig. 10.1 resumimos sucintamente as paragéneses identificativas de cada estádio. As paragéneses separadas por flechas (->) pertencem a zonas distintas dos mesmos estádios metassomáticos, estando as zonas da direita para a esquerda progressivamente menos equilibradas com as composições que os respectivos fluídos possuem na fonte. Os sucessivos estádios estão descritos por ordem cronológica crescente de ocorrência.

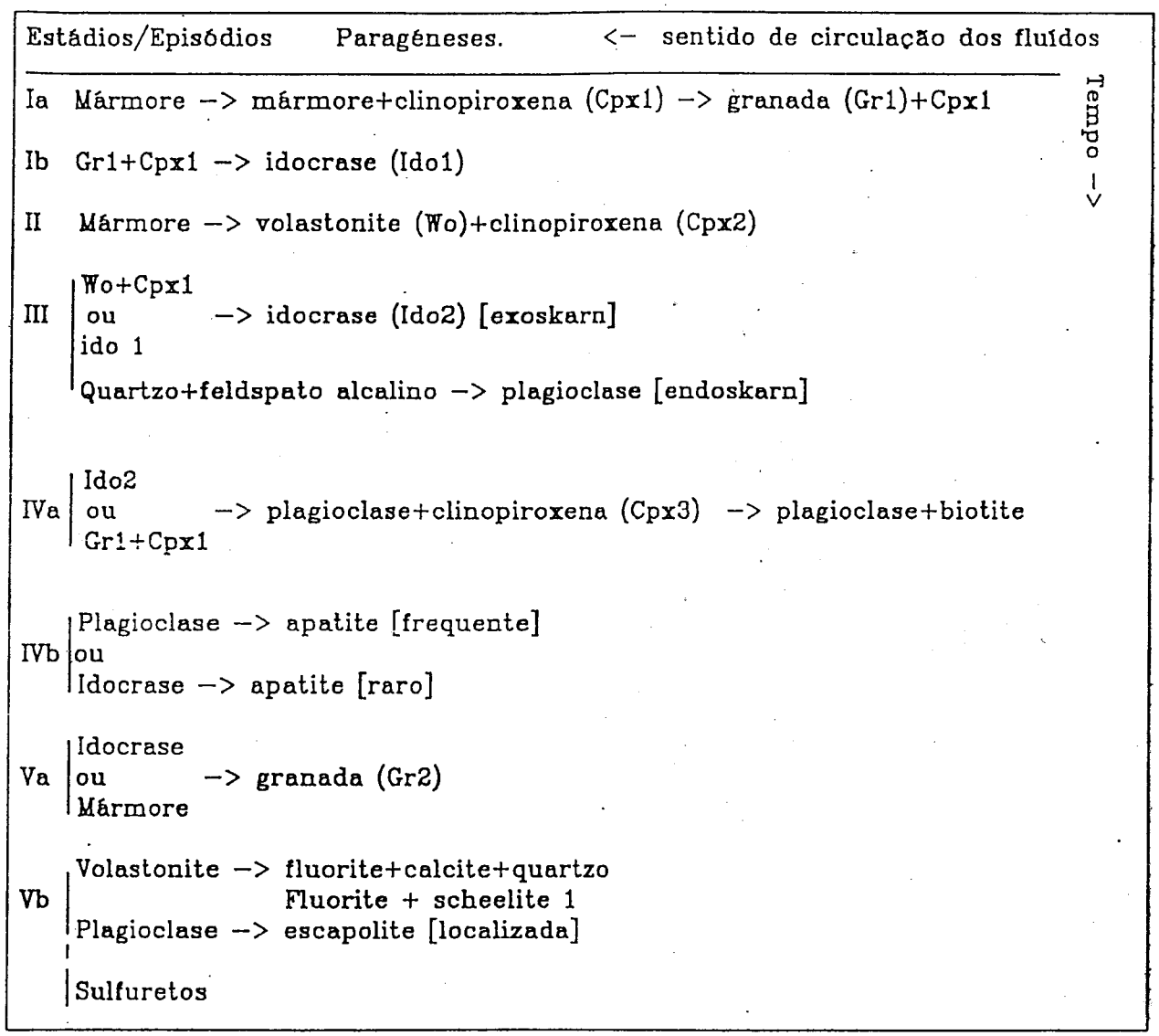


Fig.10.1-Principais paragéneses primárias dos "Skarns" de Covas.

10.1.1 O primeiro estádio metassomático. Episódio Ia

Vimos anteriormente que os mármores das explorações de Cerdeirinha e de Valdarcas, manifestavam já, com certa frequência, claros indícios de transformações metassomáticas incipientes.

A identificação petrográfica das fases mineralógicas precoces é, para além das dificuldades inerentes à natureza mais ou menos contrastante das suas características ópticas e químicas, perturbada pela aposição de paragéneses de formação posterior. Por tais ordens de razões, a probabilidade de observarmos no terreno paragéneses de formação precoce, é uma função do grau de desenvolvimento dos episódios metassomáticos que se lhe sucederam no tempo.

Em Valdarcas a identificação de fases mineralógicas do estádio Ia de metassomatose, só é possível por recurso à determinação, via microssonda, das discretas relíquias preservadas em fases posteriores. Afortunadamente, a circunstância de este primeiro estádio de metassomatose ter maior expressão em Cerdeirinha, permitiu-nos o seu conhecimento mais profundo.

O primeiro "skarn" resultante da transformação metassomática das rochas carbonatadas é um granato-piroxenito, bem exposto na exploração de Cerdeirinha, segundo bancadas de espessura variável, milimétrica a métrica, intercaladas nos mármores da unidade 7.

A disposição concordante destas bancadas relativamente à estratificação/foliação dos mármores, obsta à observação de frentes geométricas secantes que demonstrem, por esta via, o carácter metassomático desta rocha. Porém, o quimismo e a composição mineralógica do "skarn", drasticamente contrastantes com os dos mármores, advogam em favor de uma formação em sistema aberto, de modo à proporcionar a adição ao meio de elementos indispensáveis à transformação, tais como o alumínio, o silício e o ferro, entre outros.

De facto o quimismo particular do granato-piroxenito, sem equivalentes em qualquer rocha sedimentar, ígnea ou metamórfica, de raiz regional ou de contacto, exclui a possibilidade de esta paragénese ter outra origem que não seja a metassomática.(ex: análise 85.23).

O primeiro mineral de carácter metassomático que podemos observar, é, conforme ficou anteriormente expresso e justificado, a clinopiroxena dos mármores.

Mesmo nas porções de material rochoso em que uma ténue actuação dos estádios metassomáticos posteriores ao primeiro, permite observação daquela paragénese, nunca nos foi dado a observar a existência de piroxenitos maciços associados e este episódio. Estamos inclinados para admitir que o estádio Ia de metassomatose abrangeu um volume rochoso relativamente pequeno, quer pela necessariamente reduzida velocidade de avanço das frentes metassomáticas, imposta pelo forte desequilíbrio inicial, quer pela eventual escassez do fluído "invasor", quer ainda pela frequência com que observamos o contacto directo entre o mármore e estádios metassomáticos posteriores ao Ia.

A paragénese deste "skarn" é constituída fundamentalmente por uma granada acastanhada, maciça, que se revela perfeitamente isotrópica e incolor ao microscópio, envolvente de uma clinopiroxena, foto 1 estampa 19, análoga à encontrada no seio dos mármores impuros. Com significativa frequência observamos, também no interior da granada, inclusões de esfena. No seu conjunto esta paragénese desenha uma textura que designaríamos por hetero-grano-nematoblástica, foto 2 estampa 19.

Apesar do seu aspecto microscopicamente homogéneo, a granada é composicionalmente zonada, conforme podemos comprovar à microssonda electrónica. A sua composição é essencialmente grossularítica com participações limitadas de andradite e almandina, jogando a espessartite e o piropo um papel meramente secundário, fig. 10.2.

Efectivamente estas grossulárias mostram-se zonadas, com enriquecimento centrífugo em almandina e empobrecimento em grossulária.

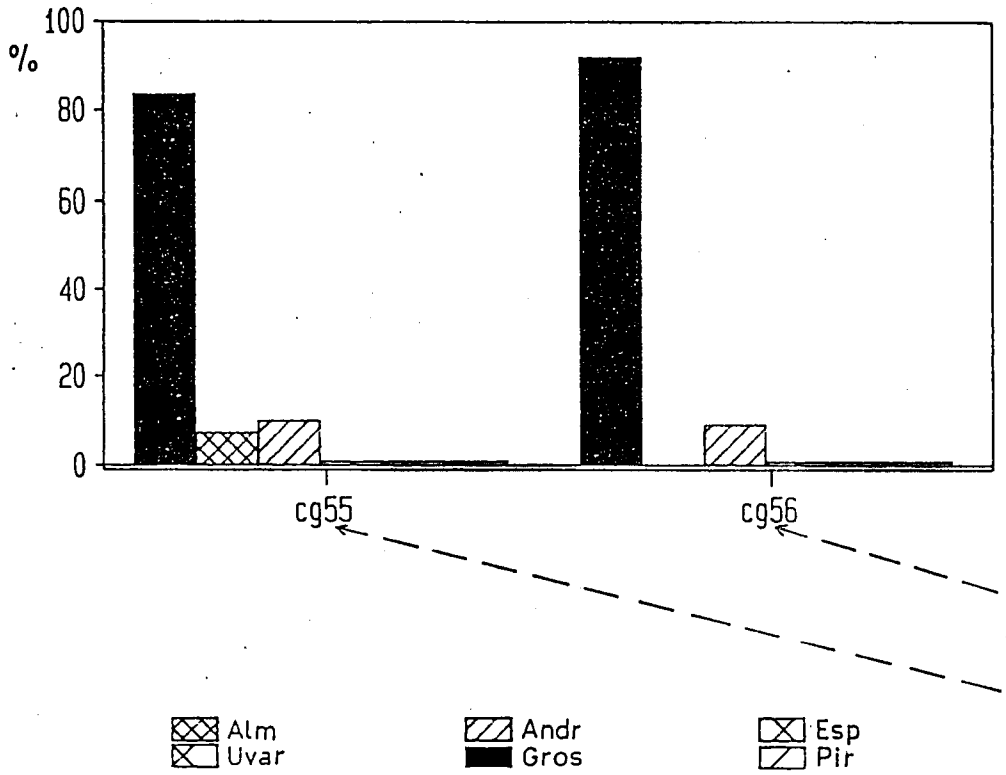
Os valores extremos que encontramos nas granadas desta paragénese nas duas explorações, foram, fig. 10.3

Em Cerdeirinha:

De $Gros_{93.2-79.7}^{And_{6.6-10.5}}Alm_{0-9.4}Pir_{0-0.3}Esp_{0.0-0.5}$

Em Valdarcas:

$Gros_{82.4-78.2}^{And_{10-11.7}}Alm_{6.7-8.9}Esp_{0.6-1.1}Pir_{0.2-0.4}Uvar_{0.0-0.1}$



	cg55	cg56
Gros	83.43	91.06
Alm	6.45	0.00
Andr	9.38	8.73
Esp	0.50	0.07
Pir	0.20	0.12
Uvar	0.05	0.05

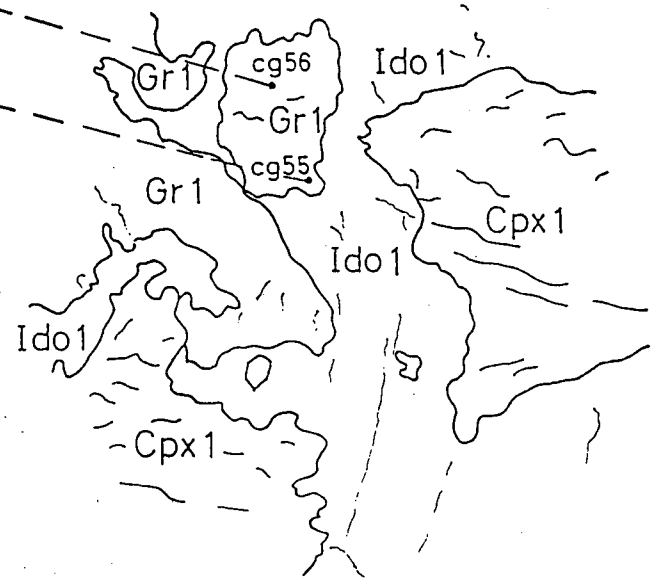


Fig.10.2- Zonação composicional de uma granada isotrópica (Gr1) formada no decurso do processo metassomático Ia. Diagrama percentual molar.

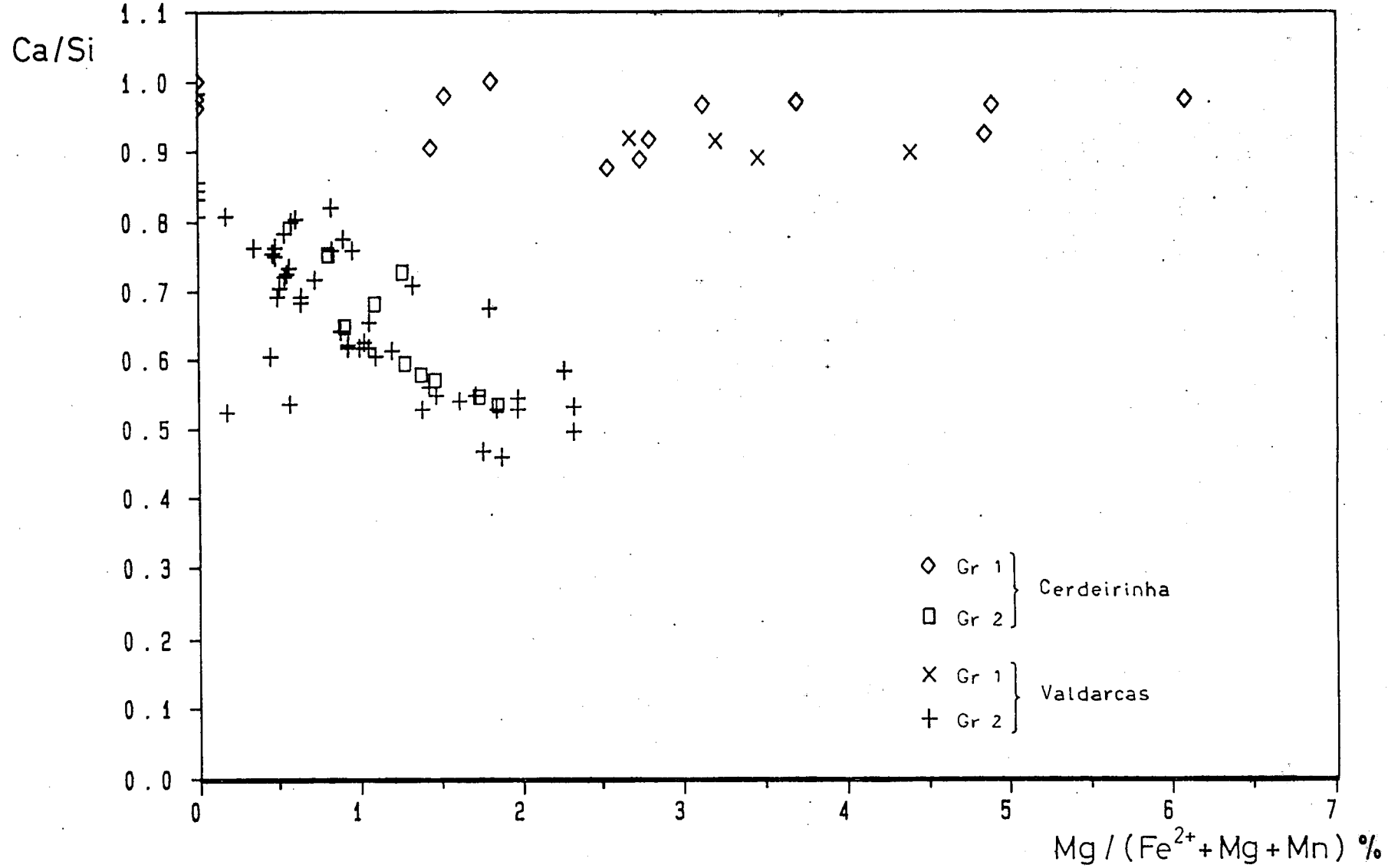


Fig.10.3 - Granadas dos "Skarns" das explorações de Cerdeirinha e Valdarcas. Diagrama expresso em proporções molares.

Sendo: Gros - Grossulária
And - Andradite
Alm - Almandina
Pir - Piropo
Esp - Espessartite
Uvar - Uvarovite

As granadas deste estádio de metassomatose mostram, todavia, um comportamento distinto, no tocante ao manganês, nas duas explorações principais, Valdarcas e Cerdeirinha. Com efeito, a zonação generalizada referida para o ferro é acompanhada por um incremento subtil dos teores de espessartite em Valdarcas, ao passo que em Cerdeirinha tal variação não ocorre, fig. 10.4.

A clinopiroxena, que é também zonada, traduz uma tendência generalizada para a diminuição da molécula diopsídica (Di) em detrimento da molécula hedembergítica (Hd), em função da evolução do fenómeno percolativo, fig. 10.5. Esta circunstância corrobora o enriquecimento progressivo em ferro da paragénese com o desenvolvimento desta primeira fase metassomática, tendência que se mantem, não só no decurso dos estádios percolativos subsquentes, como também de estádio para estádio, como veremos oportunamente.

De modo semelhante ao que constatamos para as granadas (Gr1), também as piroxenas manifestam, em Valdarcas, um ligeiro enriquecimento centrífugo em MnO (Joansenite,[Jo]) paralelamente ao do FeO (Total), com o decorrer do processo percolativo. Em Cerdeirinha não se observa esse fenómeno.

As piroxenas deste estádio têm composições do domínio das salites, e das salites a ferro-salites, respectivamente em Valdarcas e em Cerdeirinha. As variações determinadas para as mesmas duas explorações são figs 10.6, 10.7 e 9.4:

Em Cerdeirinha: $Di_{44.2-61.8}{}^{Hd}{}_{37.8-55.0}{}^{Jo}{}_{0.0-4.1}$

Em Valdarcas: $Di_{60.1-66.4}{}^{Hd}{}_{32.9-37.3}{}^{Jo}{}_{0.8-2.6}$

Se compararmos as composições das piroxenas deste estádio metasso-

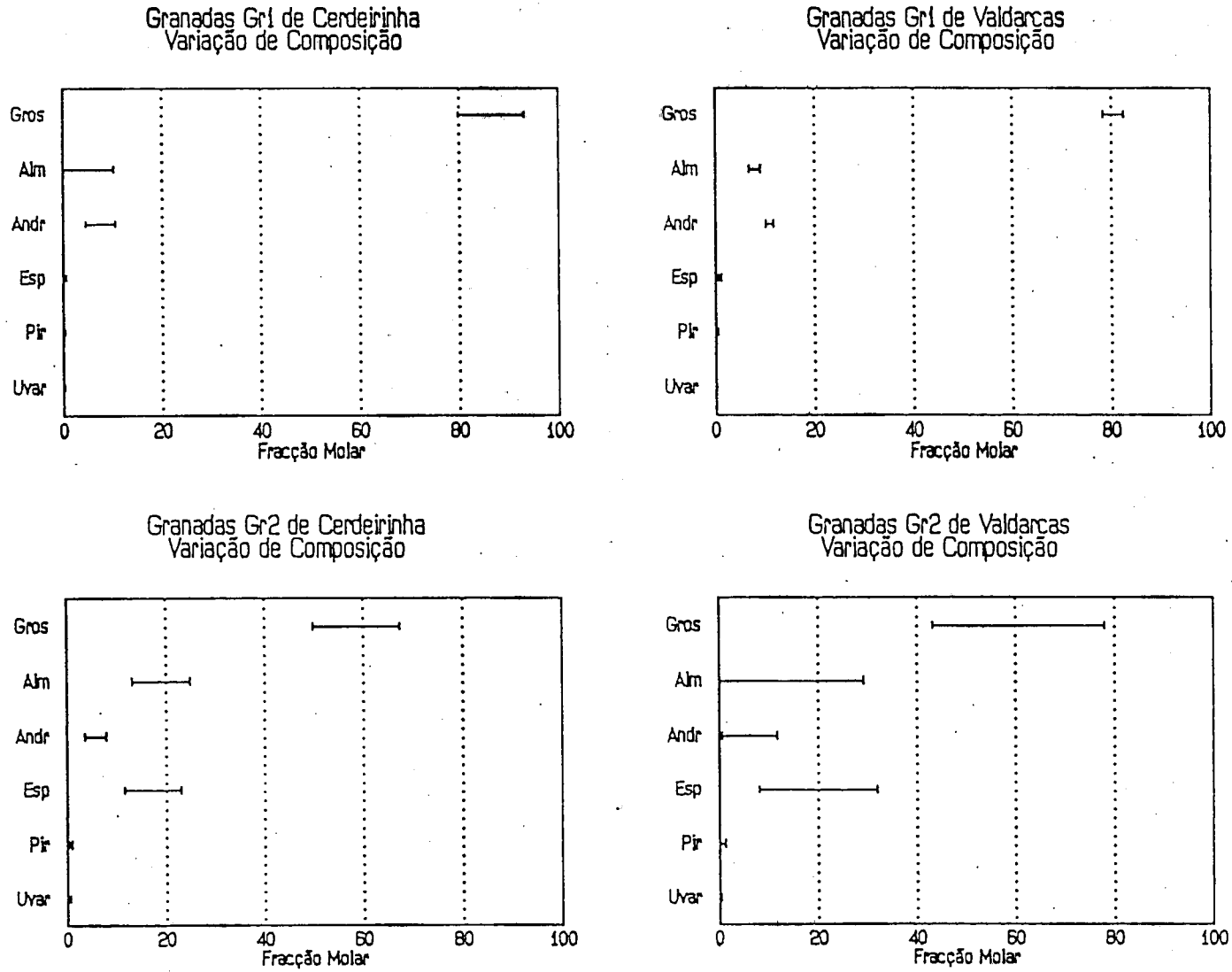
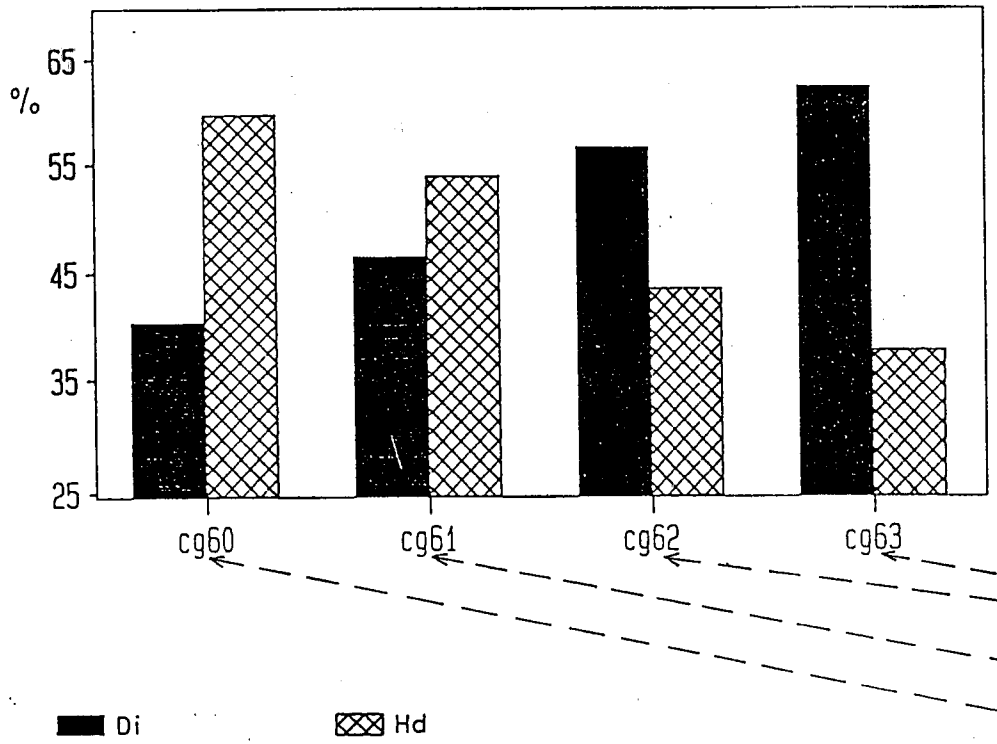


Fig.10.4 - Variação composicional das granadas Gr 1 e Gr 2 nas explorações de Cerdeirinha e Valdarcas.



	cg60	cg61	cg62	cg63
Di	40.30	46.38	56.43	62.04
Hd	59.70	53.62	43.57	37.96
Mg	0.351	0.410	0.518	0.567
Fe	0.520	0.474	0.400	0.347
Mn	0.005	0.006	0.003	0.004

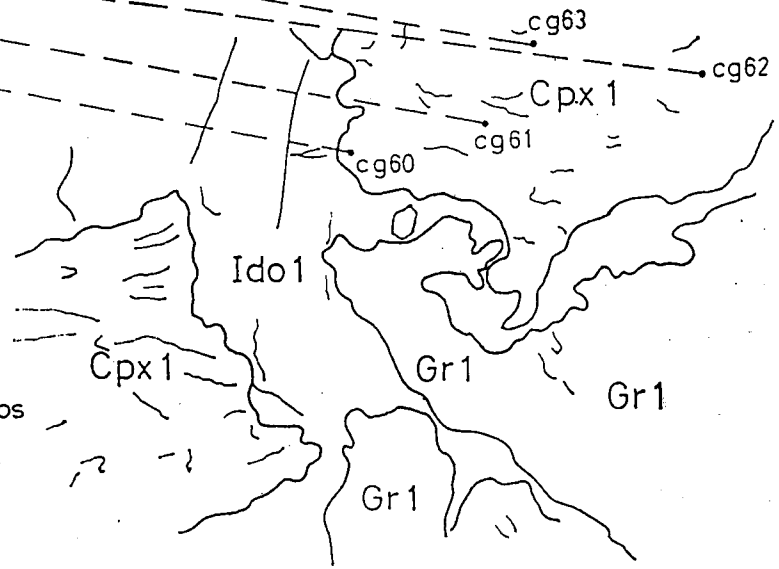


Fig.10.5-Zonação composicional de uma clinopiroxena (Cpx 1) formada no decurso do processo metassomático I a.
Diagrama percentual molar.
As análises cg62 e cg63 representam estádios percolativos posteriores a I a.

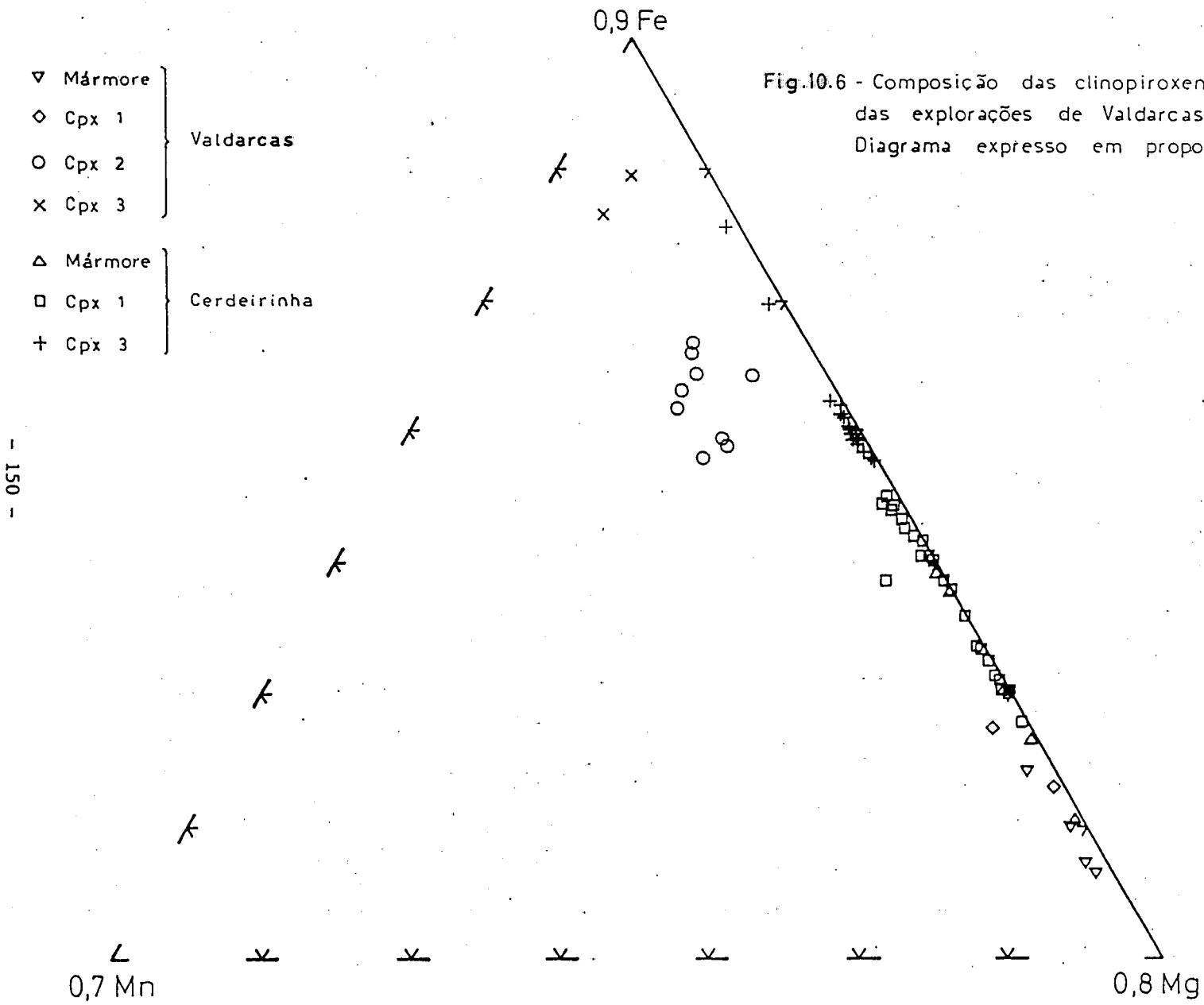


Fig.10.6 - Composição das clinopiroxenas dos "skarns" das explorações de Valdarcas e Cerdeirinha. Diagrama expresso em proporções molares.

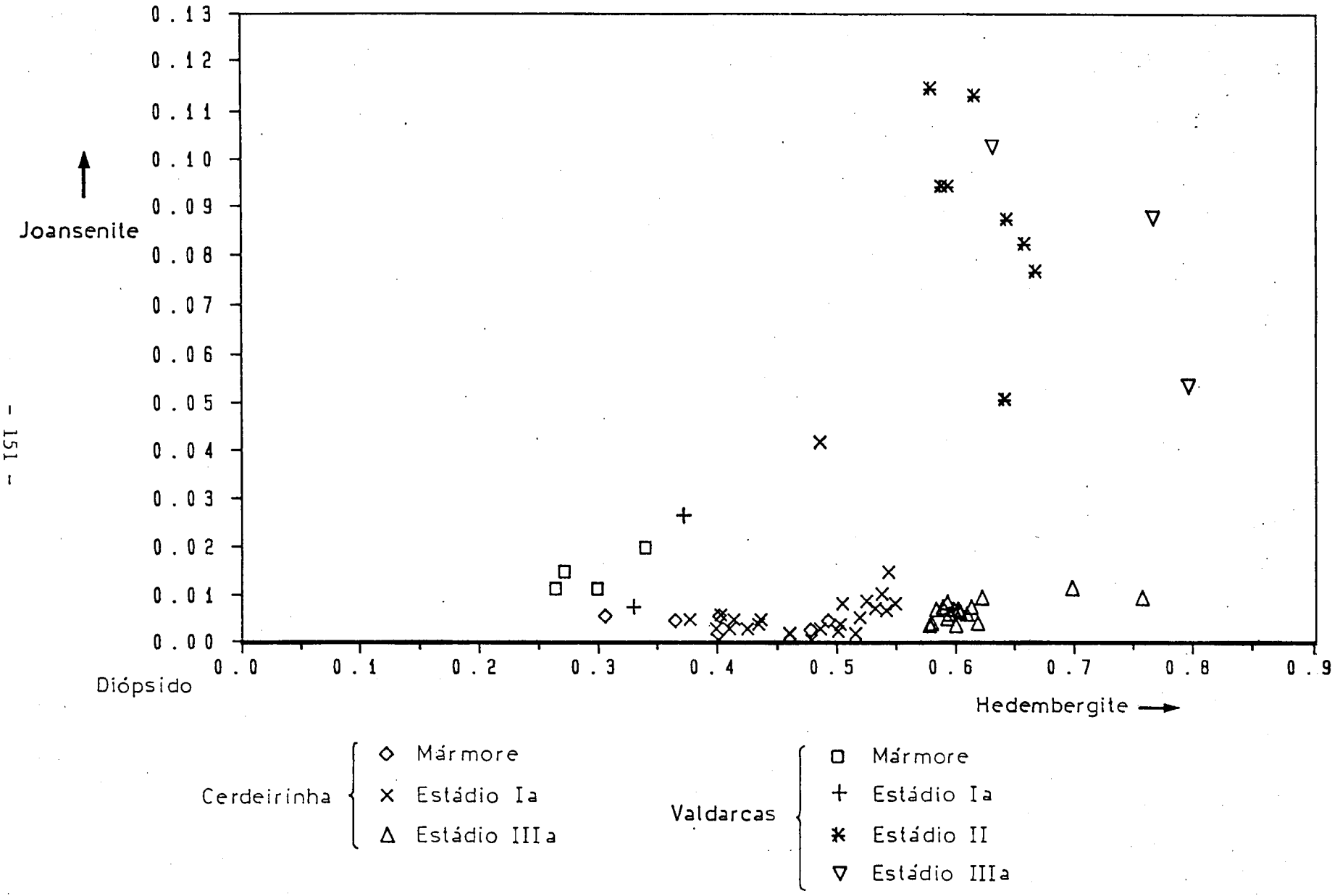


Fig.10.7 - Clinopiroxenas dos "skarns" desenvolvidos sobre mármores. Diagrama molar.

mático com as das piroxenas que observamos nos mármores, fig. 10.6, constatamos facilmente que as composições das partes centrais dos grãos do estádio Ia são muito próximas, ou coincidentes, com as das zonas mais externas dos grãos das piroxenas existentes nos mármores. Esta circunstância confirma que, tal como oportunamente afirmamos, as piroxenas zonadas dos mármores representam a primeira manifestação metassomática incidente sobre estas rochas, apontando no sentido do desenvolvimento dos "skarns". A inexistência de granadas (Gr1) nos mármores fica unicamente a dever-se ao facto da insuficiência de desenvolvimento do processo metassomático, nesses pontos. Quando a infiltração se torna significativa dá lugar ao surgimento, sobre os mármores, dos "skarns" do tipo atinente ao estádio Ia.

10.1.2 O primeiro estádio metassomático. Episódio Ib

Em ambas as explorações estudadas uma das paragéneses cartograficamente mais notáveis, corresponde a um idocrasito maciço, que se sobrepõe ao granato-piroxenito acima descrito. Este idocrasito assume uma geometria determinada pelo bandado inicialmente seguido pelo granato-piroxenito, isto é, dispõe-se em "assentadas" paralelas à estratificação/foliação dos mármores, conferindo aos "skarns" um aspecto cromático rítmico, claro e escuro, de bandas alternadamente constituídas por calcite e por idocrase, muito característico, foto 1 estampa 33.

A expressão volumétrica desta idocrase (ido1) é manifestamente mais significativa que a do granato-piroxenito. Porém a estimação da sua representatividade apresenta-se seriamente dificultada no terreno pelo facto de existir um outro idocrasito formado posteriormente, durante o cortejo metassomático que atingiu o Domo de Covas. Na verdade o estádio III de percolação, como veremos atempadamente, é também responsável pela formação de uma idocrase (ido2), frequentemente em continuidade óptica com a do estádio vertente. Todavia a dependência desta segunda idocrase, da geometria primitiva é, claramente, muito menor. Tal facto revela-se extremamente útil para a distinção dos dois idocrasitos no terreno.

Os traços texturais do granato-piroxenito anterior encontram-se aqui ainda retratados. A idocrase, que se desenvolve sobre o par Gr1+Cpx1, possui o mesmo aspecto maciço da granada sua predecessora,

contendo em inclusão aqueles minerais, foto 1 estampa 20.

A esfena, que como referimos, ocorria inclusa na Gr1, desaparece agora no idocrasito. Em contrapartida a idocrase, cuja estrutura contrariamente à da granada tem a capacidade de alojar o titânio, possui teores notáveis deste elemento, situados entre os 0.29 e 1.97 % em Cerdeirinha e os 0.00 e 0.97 % em Valdarcas.

Tal como a granada (Gr1) e a clinopiroxena (Cpx1) do estádio Ia, também a idocrase (ido1) manifesta zonação em Fe_2O_3, com valores crescentes do interior para a periferia dos cristais, variáveis entre 3.17 e 5.72 % em Cerdeirinha e 2.12 e 5.01 % em Valdarcas. As correspondentes relações FeO(total)/MgO oscilam entre 2.07 e 5.44 em Cerdeirinha e 1.00 e 3.11 em Valdarcas, fig. 10.8.

O fenómeno do discreto enriquecimento diferencial em MnO, nas duas explorações, anteriormente expresso na granada (Gr1) e na clinopiroxena (Cpx1), surge também na idocrase (Ido 1) deste estádio, afirmando-se como uma característica distintiva entre Valdarcas e Cerdeirinha, fig. 10.8.

A fig. 10.9 revela-nos que as idocrases ocorrentes nos mármores possuem composições análogas às dos "skarns" do estádio Ib, confirmando a nossa interpretação de que aquelas representam uma manifestação incipiente das acções metassomáticas exercidas pelos fluídos do estádio Ib. Efectivamente as composições das idocrases do "skarn" do estádio Ib, mais afins às dos mármores são as correspondentes às zonas mais centrais dos grãos deste estádio, que analisamos.

A formação da idocrase do estádio Ib (ido1), directamente em contacto com a piroxena (Cpx1), sem a existência da granada (Gr1) de permeio, é de extrema importância porquanto nos demonstra, não só, que a idocrase (ido1) não está em zona com a granada (Gr1), como também que o estádio Ib define um episódio percolativo distinto e posterior ao do estádio Ia.

10.1.3 O segundo estádio metassomático. Episódio II

Logo nas primeiras observações de terreno sobressai a presença nos "skarns" em estudo de um mineral branco fibroso, que contacta directamente com os mármores. Trata-se de Volastonite (Wo). Este mineral ora trunca o bandado dos mármores, ora constitui níveis

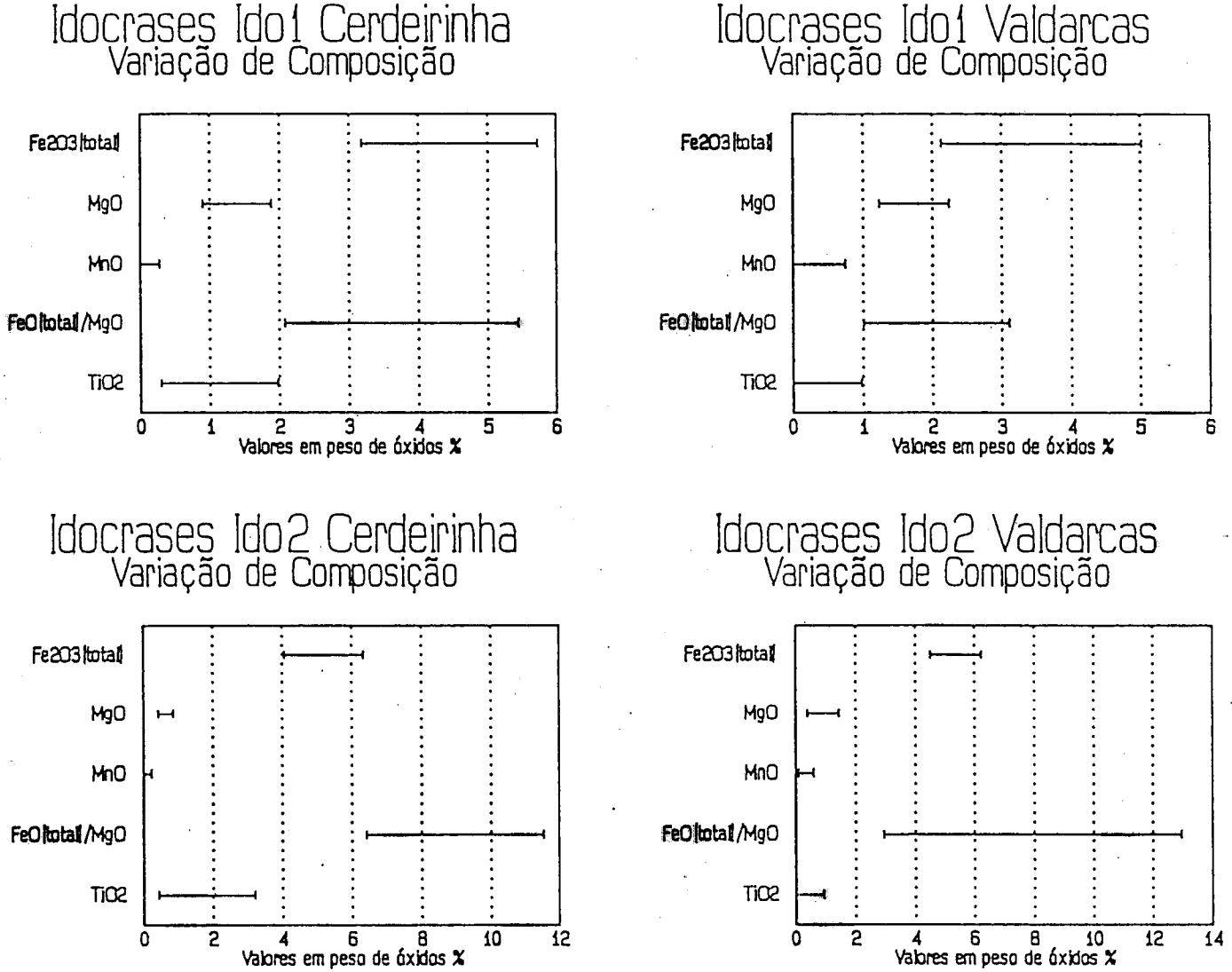


Fig.10.8 - Variação composicional das idocrases Ido 1 e Ido 2 nas explorações de Cerdeirinha e Valdarcas.

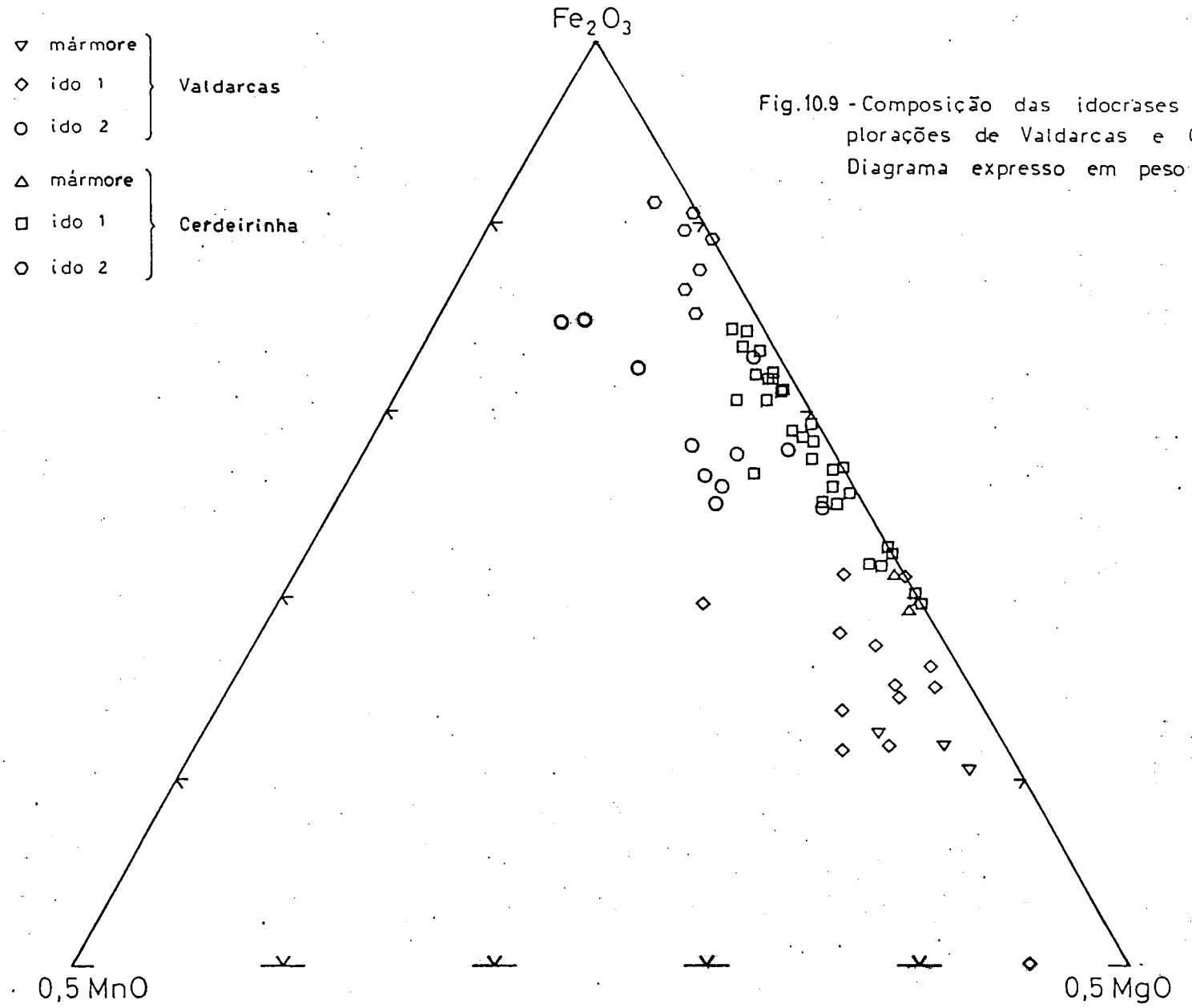


Fig.10.9 - Composição das idocrases das explorações de Valdarcas e Cerdeirinha. Diagrama expresso em peso de óxidos %.

intercalados com o idocrasito, subordinados à estratificação/foliação primitiva. Tal geometria traduz as condições de permeabilidade contemporâneas da formação deste mineral.

A natureza metassomática desta Volastonite não deixa margem para dúvidas, já que ela forma frentes abruptas discordantes com o bandado dos mármores.

Ao microscópio polarizante verificamos que a Volastonite cristaliza em belos feixes divergentes no sentido do escoamento dos fluídos, isto é, no sentido das frentes geométricas que forma com o mármore, originando um padrão que teremos a oportunidade de ver fossilizado nas paragéneses dos estádios subsequentes, foto 2 estampa 30.

O facto de a Volastonite possuir frentes metassomáticas directas com o mármore exclui a possibilidade de estar em zona com a idocrase (Ido 1). Nesta conformidade a única indeterminação pertinente diz respeito à cronologia relativa da formação da Volastonite em ordem aos estádios Ia e Ib.

Todavia as relações texturais desenvolvidas entre a Volastonite e a Idocrase (Ido 1) prontamente desfazem qualquer ambiguidade, porquanto são prolíferas as situações observadas ao microscópio em que a volastonite molda perfeitamente esta Idocrase, foto 2 estampa 20 e fig. 10.10. A Volastonite representa, pois, inequivocamente um estádio metassomático posterior ao estádio I b, foto 2 estampa 28.

O surgimento da Volastonite no estádio II de metassomatose é acompanhado pela formação, ora de novos cristais de clinopiroxena, ora do crescimento de novas zonas periféricas em continuidade óptica com cristais previamente formados de clinopiroxena (Cpx1).

Morfologicamente esta piroxena apresenta-se inquestionavelmente menos corroída que a clinopiroxena Cpx1, foto 1 estampa 21.

Petrograficamente a existência desta piroxena (Cpx2) não suscita dúvidas uma vez que nos são dadas com frequência a observar situações de formação da associação mineral Volastonite (Wo) + Clinopiroxena (Cpx2) a partir de um mármore em que este Inossilicato não ocorre. É possível também em alguns casos observar cristais de clinopiroxena (Cpx2) englobando pequenas clinopiroxenas (Cpx1) com diferente orientação óptica, foto 2 estampa 21.

Esta constatação petrográfica verifica-se tanto em Cerdeirinha como em Valdarcas.

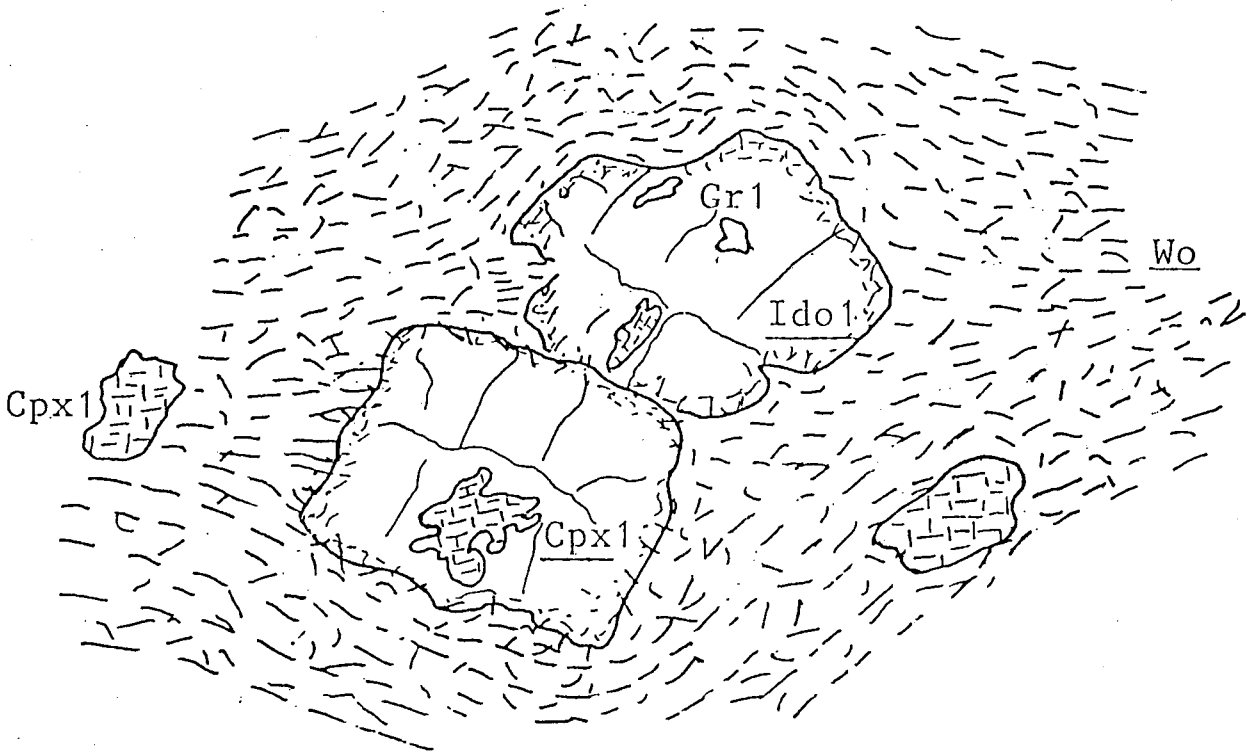


Fig.10.10 - Volastonite envolvente dos cristais de idocrase Ido1.

Por razões que se prendem com a planificação analítica e com a sua conjugação com a disponibilidade de meios necessários, os dados de microssonda que dispomos sobre a piroxena Cpx2 dizem predominantemente respeito à exploração de Valdarcas. Contudo, consideradas as analogias petrográficas, não temos razão para crêr que a individualidade composicional bem patente naquela exploração não se expresse "mutatis mutantis" em Cerdeirinha.

Efectivamente os resultados que obtivemos em Valdarcas demonstram com clareza que, para além das dissimilitudes morfo-petrográficas, atrás citadas, existem vincadas diferenças composicionais ao nível dos teores de ferro, de magnésio e de manganês. Dando continuidade à tendência anteriormente esboçada, a piroxena do estádio II (Cpx2), não só possui uma relação Fe/Mg mais elevada que a do estádio Ia, como também manifesta zonações núcleo-bordo dignas de realce, fig. 10.6 e 10.11.

As variações detectadas no manganês limitar-se-ão, em nosso entender, a Valdarcas, se se mantiver o padrão comportamental atinente a este elemento, traduzido nos estádios metassomáticos Ia e Ib.

A fig. 10.6 evidencia que as piroxenas do estádio II (Cpx2) são substancialmente mais ricas em ferro que as clinopiroxenas do estádio Ia, constituindo um grupo coeso e bem delimitado, neste diagrama.

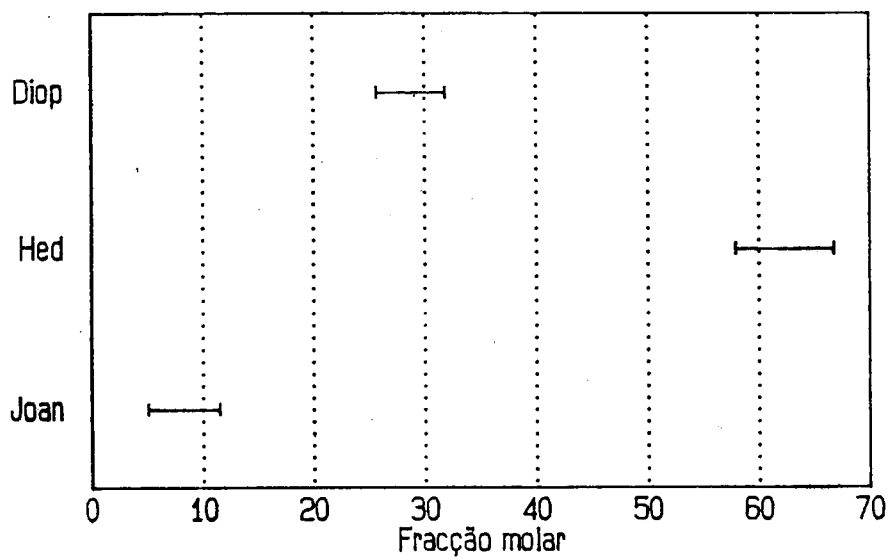
As piroxenas de Valdarcas deste segundo estádio (II) Cpx2 são ferro-salites com composições variáveis segundo, figs 9.4 e 10.7.

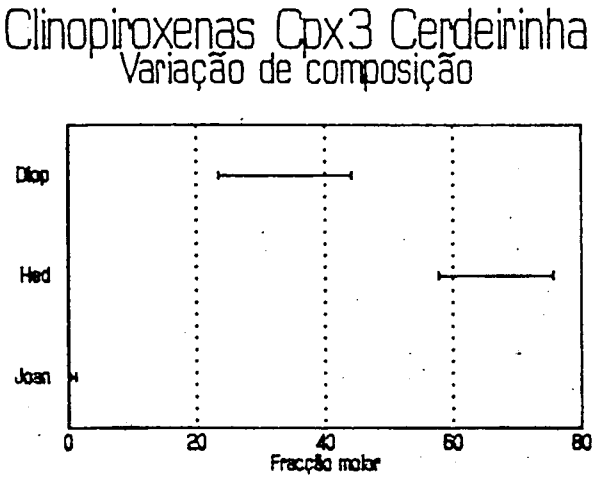
$$Di_{25.6-31.8}^{Hd}{}_{57.9-66.7}^{Jo}{}_{5.0-11.4}$$

Um traço característico adicional desta clinopiroxena e que corrobora a sua identidade, é o facto de os grãos analizados possuirem núcleos com composições do domínio ora explicitado, afastando definitivamente a hipótese de se tratar de piroxenas herdadas dos estádios anteriores.

10.1.4 O terceiro estádio metassomático.

α) Metassomatose associada ao material injectado em fendas de estiramento.





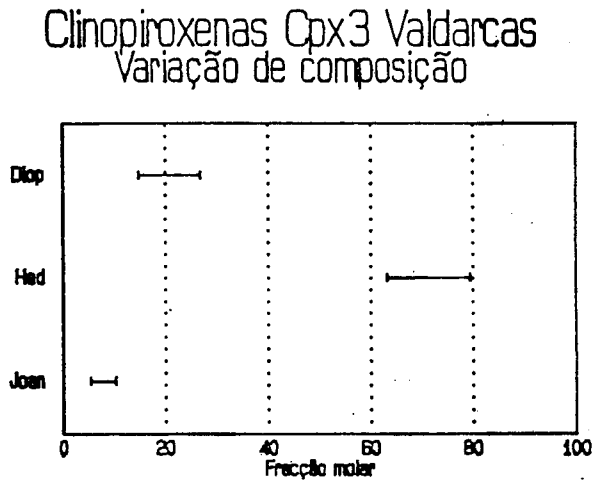


Fig.10.11 - Variação composicional das clinopiroxenas Cpx 2 e Cpx 3 nas explorações de Cerdeirinha e Valdarcas.

Os "skarns" formados durante os estádio I e II surgem com muita frequência estirados e "boudinados", nas zonas de charneira. Tais situações estão favoravelmente expostas na galeria principal do nível 3 da mina de Valdarcas e nas frentes de desmonte e nas escombreiras da exploração a céu aberto de Cerdeirinha. As fendas ali geradas são sistematicamente preenchidas por um material leucocrata, feldspático, que se enraíza nos corpos filonares aplito-pegmatíticos próximos.

Estes corpos assumem, em Cerdeirinha, uma atitude N 120·; 50·->SW, que, face às dispersões tardi-hercínicas, referidas num capítulo anterior, propomos associar à fase F_{n+1}.

As fendas de estiramento supra aludidas, revelam-se mineralogicamente organizadas em distintas zonas concêntricas. Podemos discriminar três zonas, a saber, fig. 10.12:

a) Núcleo - Quartzo + Feldspato potássico + Albite;
b) Zona Média - Plagioclasito com An_{35-45};
c) Bordadura junto ao "skarn" - Plagioclasito An_{90}.

Neste contexto é de salientar que no contacto directo entre o aplito-pegmatito e o "skarn" não se observa qualquer tipo de zonação.

A bordadura do "skarn" nas imediações destas apófises feldspáticas aparece-nos também modificada pela formação de uma estreita zona constituida por um idocrasito, com elementos de distinta orientação óptica, que trunca por intermédio de uma frente geométrica secante, o bandado desenhado pelas níveis alternantes das associações mineralógicas Volastonite (Wo)+Clinopiroxena (Cpx2) e Idocrase (Ido1)±Clinopiroxena residual (Cpx1), fig. 10.13.

A idocrase (Ido2) que integra o idocrasito ora mencionado conjuntamente com as formas residuais oriundas de estádios transactos, possui uma personalidade distinta da idocrase 1 e é inquestionavelmente a mesma que forma os idocrasitos que descreveremos em B, razão pela qual reservamos a sua caracterização para essa oportunidade.

O facto de ocorrerem modificações metassomáticas "simétricas" em ordem ao contacto entre as apófises feldspáticas e o "skarn" leva-nos a a atribuir ao conjunto uma origem bimetassomática na acepção de Korzhinskii (1970) e Fontèilles (1978), conforme sustentado por Coelho et al (1985). Nesta conformidade as zonas transformadas no interior das

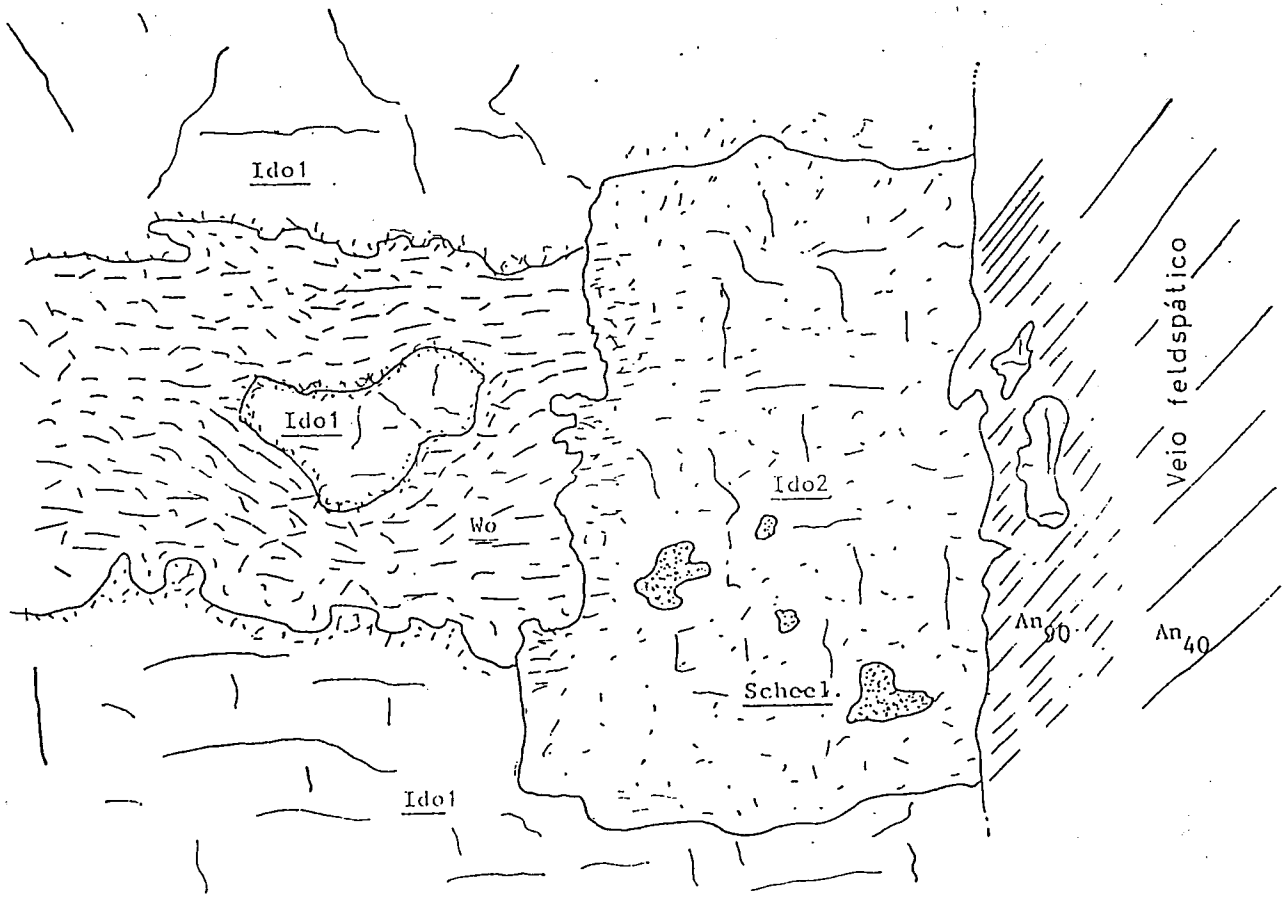


Fig.10.12 - Microveio feldspático que trunca o bandado das paragéneses dos estádios anteriores.

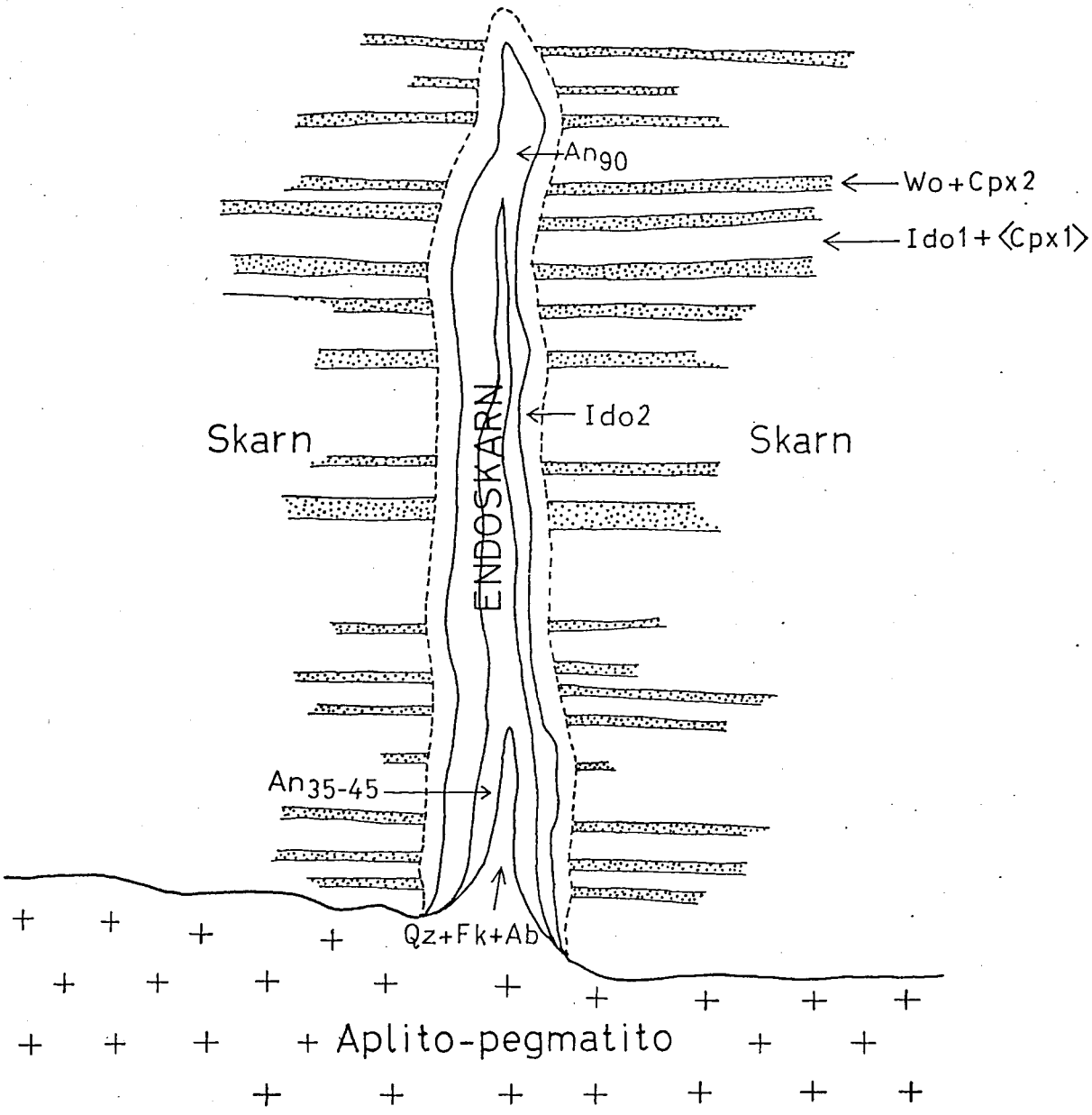


Fig.10.13-Zonação metassomática desenvolvida, no "Skarn" e no "Endoskarn", durante o estádio III na dependência de fendas de distensão.

apófises feldspáticas integram-se no conceito de "endoskarn", que oportunamente atrás definimos.

A notável assimetria dos gradientes dos potenciais químicos do ferro no "skarn" e no "endoskarn" em relação ao contacto exclui a possibilidade de estarmos na presença de um fenómeno de metassomatose por difusão.

B) Metassomatose incidente sobre os "skarns" dos estádios I e II.

Como já deixamos expresso a observação da formação da idocrase (Ido2) sobre as paragéneses do estádio Ib e II não se restringe ao quadro bimetassomático da periferia dos veios instalados em fendas de estiramento. Aliás a maior expressão desta idocrase é sob a forma de idocrasitos maciços que substituem extensivamente as paragéneses dos estádios anteriores.

A idocrase vertente (Ido2) é de facto inquestionavelmente diferente da idocrase (Ido1), não só por patentear uma maior relação FeO(total)/MgO, como também por possuir, regra geral, menores teores de TiO_2. O comportamento do Titânio é perfeitamente compreensível se atendermos aos distintos substratos sobre que incidiram as respectivas géneses, não havendo de modo algum necessidade de se pôr em causa a sua "imobilidade" nestes processos. A Idocrase (Ido2) possui valores da razão FeO(total)/MgO situados entre 6.40 e 11.54 em Cerdeirinha e entre 2.92 e 12.97 em Valdarcas. Os teores de TiO_2 oscilam entre 0.42 e 3.19 % e entre 0.0 e 0.92 % respectivamente em Cerdeirinha e Valdarcas. A semelhança do que observamos nos estádios anteriores, também a idocrase deste estádio (Ido2) se revela mais rica em MnO em Valdarcas que em Cerdeirinha, fig. 10.8.

Petrograficamente esta idocrase, que se desenvolve, com excepção do quadro descrito em α, em continuidade óptica com a idocrase (Ido1), revela também características distintivas em relação à sua congénere mais precoce (Ido1). Para além da ocorrência de considerável número de cristais euédricos neoformados, que demonstram a existência de espaços porosos neste estádio, a idocrase (Ido2) contem em reliquia, quer cristais alongados de Volastonite, quer o padrão textural em feixe, assumido também pela Volastonite, foto 1 estampa 22.

Também, não raras vezes, encontramos a idocrase (Ido2) disposta em

prismas alongados configurando uma textura flabeliforme, muito típica.

A côr de polarização caracteristicamente heterogénea das duas idocrases é também diferente: a idocrase (Ido1) revela tons esverdeados, ao passo que a idocrase (Ido2) possui tons meramente acinzentados. Tal diferença pode ficar a dever-se, segundo apuramos em estudos de microssonda electrónica, aos distintos teores de Titânio das duas gerações de idocrase, Coelho et al (1985).

Estas características são globalmente observáveis em belos cristais de idocrase, cujo núcleo mais límpido mostra polarização esverdeada e cuja bordadura, repleta de inclusões de Volastonite, patenteia polarização em cinzento, foto 2 estampa 22.

O "skarn" agora formado possui, pela primeira vez, uma geometria de certo modo homogeneizadora, independente do bandado dos mármores, que nos primeiros estádios determinou a organização espacial destes metassomatitos.

Em suma:

O estádio III surge assim responsável pela formação de dois tipos de zonação, comtemporâneos:

a) Um sobre os aplito-pegmatitos, gerando "endoskarns", cuja zonação foi descrita em α);

b) Outro sobre os "skarns" propriamente ditos, cuja zonação foi descrita em β).

10.1.5 O quarto estádio metassomático. Episódio IVa

Um dos traços mais salientes dos "skarns" que estudamos é a ocorrência muito frequente de uma plagioclase, por via de regra sericitizada, que, formando cristais bem desenvolvidos, geralmente acompanha a idocrase (Ido2), desenhando com ela intercrescimentos muito característicos. Esta plagioclase é ainda, por vezes visível, sob a forma residual, nas paragéneses de estádio V quando sobre ela se não desenvolveu escapolite.

A exposição a tecto da galeria do nível III da mina de Valdarcas ilustra magnificamente tais situações.

Em ambas as explorações estudadas tivemos aso de verificar a existência de uma frente geométrica discordante entre o granato

piroxenito do estádio Ia e de um "skarn" de elevada granulometria, constituído predominantemente pela plagioclase acima referida, a que se associam uma piroxena subordinada, mais abundante que a clinopiroxena (Cpx1) do granato piroxenito, esfena e apatite, foto 2 estampa 33.

Esta frente integra-se numa zonação que põe em contacto as paragéneses a seguir indicadas, descritas de juzante para montante:

a) Gr1+Cpx1+Ido2 (escassa);
b) Plagioclase+Clinopiroxena (Cpx3)+Apatite+Esfena+<Cpx1>±<Ido2>;
c) Plagioclase+Biotite+<Esfena>+Apatite.

As fases entre "<>" indicam fases residuais de estádios anteriores.

É bem patente na referida foto a exiguidade da idocrase associada à paragénese a). Tal facto traduz o fraco desenvolvimento atingido neste local particular pelo estádio Ib. Na verdade, a ocasional ausência de fases mineralógicas dos estádios Ib, II e por vezes III, constitui uma situação de certa frequência, especialmente em Cerdeirinha, extremamente favorável para as nossas observações.

O contacto directo da associação integrada por plagioclase e clinopiroxena com a paragénese do estádio Ia, se bem que com alguma idocrase (Ido2) a testemunhar o despontar do estádio III, não deixa qualquer dúvida de que a paragénese que integra este feldspato não pode estar em zona com a paragénese do estádio III. A confirmá-lo está o facto de a idocrase (Ido2) não isolar o granato piroxenito do "skarn" feldspático.

Nas imediações da frente metassomática em questão a pouca idocrase (Ido2) existente mostra-se fortemente corroída na presença da plagioclase, manifestando nítida instabilização.

Do outro lado da frente observamos uma paragénese composta de plagioclase+Clinopiroxena(Cpx3)+Esfena+Apatite. A plagioclase, que possui teores em Anortite, variáveis consoante o substrato de formação, oscilantes entre Albite quase pura e An_{50}, é acompanhada por uma nova clinopiroxena (Cpx3) petrograficamente em aparente equilíbrio, distinta das anteriores, que contacta directamente com aquele feldspato. Esta piroxena é do domínio das ferro-salites em Cerdeirinha e dos domínios das Ferrosalites e das Hedembergites em Valdarcas. As respectivas

composições variam de acordo com, figs. 9.4, 10.6 e 10.11.

$Di_{23.4-42.0}Hd_{57.7-75.7}$ em Cerdeirinha
e de
$Di_{14.7-26.7}Hd_{63.1-79.5}Jo_{5.3-10.2}$ em Valdarcas

Para além da evidência composicional, a existência da clinopiroxena (Cpx3) e da transformação metassomática acima advogada são petrograficamente suportadas pelos seguintes factos:

1º A clinopiroxena associada à plagioclase, surge em quantidades muito superiores às eventualmente existentes no granato-piroxenito situado do outro lado da frente;

2º A clinopiroxena, de composição Cpx1/Cpx2, nunca contacta directamente com a plagioclase, estando desta separada pela idocrase (Ido2), foto 1 estampa 34, ou pela própria Cpx3, opticamente diferenciável;

3º A clinopiroxena (Cpx3) contem frequentemente fossilizada, Volastonite ou, na alternativa, o seu característico padrão textural, foto 1 estampa 23.

4º A mesma clinopiroxena (Cpx3) contem no seu interior, contrariamente às suas predecessoras, cristais de esfena oriundos da destruição da idocrase (Ido1/Ido2). Esta esfena é indubitavelmente recém formada porquanto se desenvolve sistematicamente, inclusivé nos casos em que o "skarn" contíguo não a possui;

5º Pudemos, também, observar a formação do mesmo "skarn" feldspático sobre um idocrasito de estádio III, completamente distituído de clinopiroxena residual. Também nesse caso a idocrase manifestava o mesmo aspecto corroído nas imediações da frente e ocorria clinopiroxena (Cpx3) associada à plagioclase;

6º A formação da clinopiroxena (Cpx3) está inequivocamente em associação espacial com as figuras de "corrosão" da idocrase (Ido1/Ido2) pela plagioclase.

7º Considerando o comportamento "perfeitamente inerte" do titânio nos processos metassomáticos de formação dos "skarns" de Covas, a presença, a abundância e a reorganização em feixes da esfena não suportam a hipótese de o "skarn" feldspático ser um "endoskarn".

Em contacto com a paragénese plagioclase + Cpx3 + esfena + Apatite observamos a formação da paragénese plagioclase + biotite + <esfena>, através de uma frente pouco clara. Aliás esta zona, que naturalmente nunca chega ao contacto directo com o idocrasito, ou "skarns" mais primitivos, é dotada de uma representatividade volumétrica bastante restrita, de ordem centimétrica.

Em nossa opinião esta paragénese apresenta características que a identificam como sendo a associação mineral de composição mais próxima da do fluído responsável por este estádio.

10.1.6 O quarto estádio metassomático. Episódio IVb

Um outro aspecto destacado das observações de terreno é fornecido pela existência de estreitas faixas centimétricas de um apatitito maciço implantado essencialmente sobre a plagioclase da bordadura mais cálcica dos veios feldspáticos, porém, muito significativamente, de modo não sistemático.

Apesar de a ocorrência deste apatitito maciço ser claramente controlada pela geometria dos veios feldspáticos ora citados, como aliás todos os estádios posteriores à abertura destes, nunca nos foi dado a observar a ocorrência de apatite nas situações em que somente ocorrem paragéneses anteriores ao estádio IVa, pelo que a sua formação é sincrónica ou posterior a este estádio.

A existência da apatite não se restringe, contudo, às situações acima apontadas, se bem que, sob a forma maciça, só ali a encontremos, como consequência do controle químico imposto.

Na verdade, sempre que temos evidências petrográficas da incidência do estádio IVa, podemos observar complementarmente a ocorrência de uma apatite automórfica ou sub-automórfica disseminada, quer sobre os "skarns" dos estádios I, II e IIIa, quer sobre os "endoskarns".

A circunstância de a apatite se manifestar em distribuição homogénea sobre as paragéneses do estádio IVa e anteriores, indica-nos que ela não pode estar em zona com as paragéneses do estádio IVa. Terá forçosamente que lhe ser posterior. Porém, como a encontramos assiduamente em situações em que não há qualquer vestígio de actuação de estádio subsquentes ao estádio IVa, a sua génese coloca-se num estádio intermediário entre o estádio IVa e o estádio V, ou seja no estádio que

definimos como IVb. Tal presunção é, aliás, suportada, se necessário, pelo facto de a apatite surgir localmente discordante da zonação do "endoskarn", Coelho et al (1985).

10.1.7 O quinto estádio metassomático. Estádios Va e Vb

As paragéneses formadas no decurso dos estádios I a IV, anteriormente descritas, bem como uma parcela dos próprios mármores ainda subjantes, veem-se proliferamente substituídas, no todo ou em parte, por um importante "skarn" com forte tendência para a monomineralidade: um granatito. Este "skarn" assume proporções volumétricas nunca atingidas por nenhum dos anteriores, traduzindo uma etapa metassomática que faz apelo a enormes quantidades de fluídos percolantes.

A paragénese que constitui o vertente granatito integra, para além da granada e dos opacos, tratados mais adiante, os seguintes minerais:

Esfena±Escapolite±<Cpx3/Cpx2>±<Plagioclase>±<Ido2>±Fluorite±Scheelite

No estádio V de metassomatose a granada(Gr2) da exploração de Cerdeirinha também difere da de Valdarcas no tocante ao comportamento do Manganês. A zonação observada nesta granada (Gr2) revela enriquecimento centrífugo em Ferro nas duas explorações, mas enriquecimento em Manganês somente em Valdarcas, fig. 10.14.

A granada vertente, de um rosa vivo característico, que chega a atingir granulometria centimétrica, assume-se como absolutamente distinta da granada (Gr1), já nossa conhecida.

Para além da diferente coloração macroscópica, esta granada (Gr2), manifesta ao microscópio uma anisotropia anómala sectorizante dos grãos, que a distingue da granada (Gr1). A zonalidade de Gr2 não obedece a uma geometria concêntrica dependente de zonação de crescimento, antes define, com marcada irregularidade, sectores circulares de anisotropia variável.

As investigações, que levamos a cabo nas áreas de diferentes anisotropias destas granadas, não são consistentes com a interpretação que imputa a responsabilidade deste comportamento às variações composicionais.

Deer et al (1966) atribuem a anisotropia em sectores a geminações

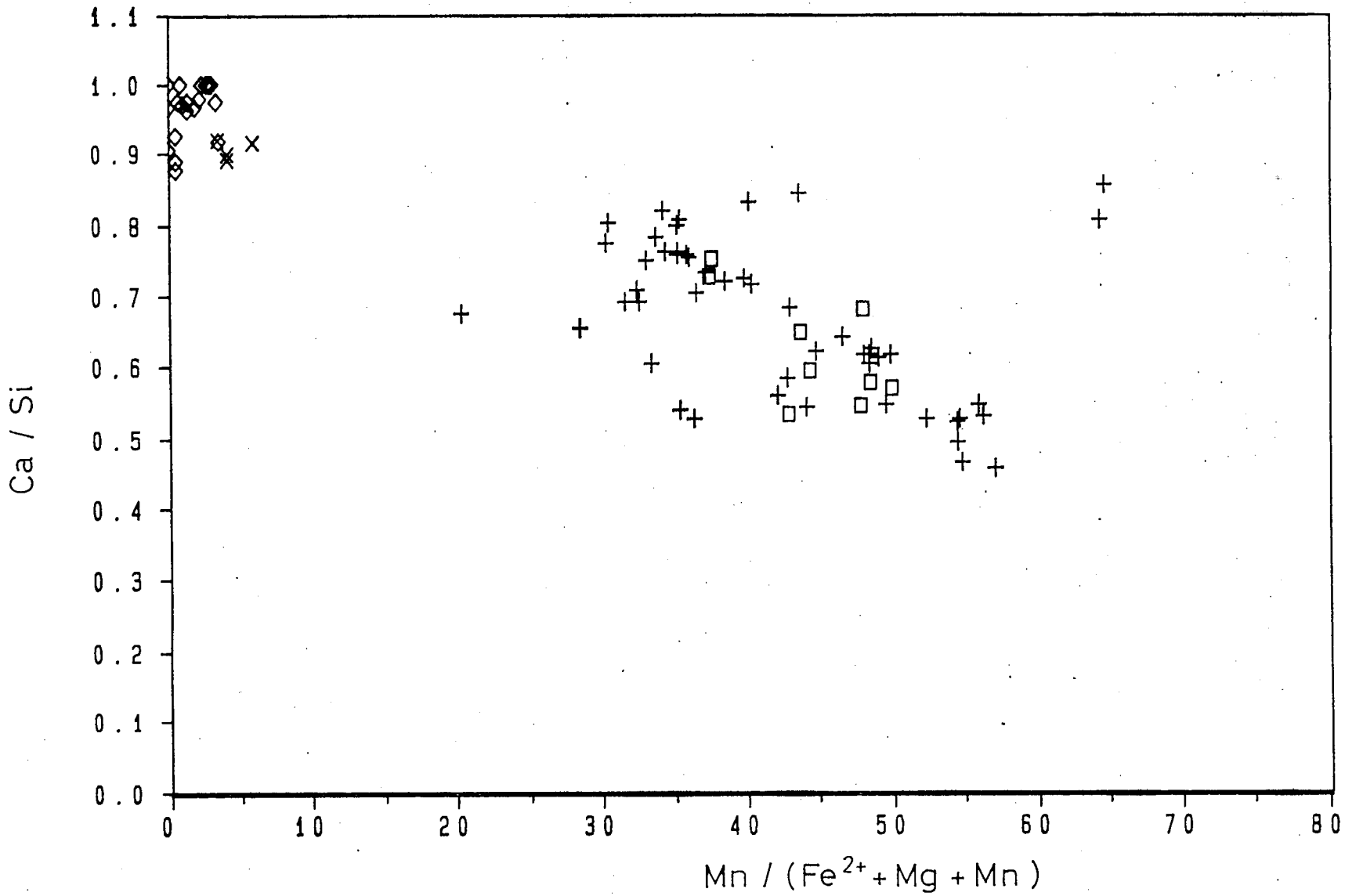


Fig.10.14- Granadas dos "skarns" das explorações de Cerdeirinha e Valdarcas. Diagrama expresso em proporções molares. A simbologia é a mesma da fig.10.3.

de formas piramidais com os vértices convergentes no centro dos cristais. A causa deste fenómeno seria segundo estes autores uma deformação interna dos cristais. Tendo em consideração que nos "skarns" de Covas a granada (Gr1) se encontra sujeita ao mesmo tipo de circunstancialismos diastróficos que a granada (Gr2) e no entanto se apresenta perfeitamente isotrópica, não cremos ser esta a causa provável da anisotropia em discussão.

Verkaeren (1971) mostrou que as granadas por ele estudadas e que manifestavam birrefringência, eram mais ricas em grossulária e mais pobres em andradite que as granadas isotrópicas que observou. Em Covas verifica-se o oposto, i.é. são as granadas menos grossularíticas e mais andradíticas (Gr2) desenvolvidas no decurso do estádio Va de metassomatose que apresentam anisotropia, comparativamente com as granadas (Gr1) do estádio Ia.

Fraga et al (1982) citado em Zahm (1987) advoga que o desvio a partir da simetria cúbica, isotrópica, para simetrias inferiores, anisotrópicas, verificados em certas granadas se prende com a relação de ordem a curta distância entre o cálcio e o alumínio na estrutura. Apesar de não termos efectuado um estudo da estrutura cristalina das granadas (Gr2), os elementos de ordem petrográfica e composicional de que dispomos são compatíveis com esta última interpretação, tanto mais que o fenómeno de aluminização constatado no estádio Va é muito intenso, como provaremos mais adiante.

Apesar da sua inegável importância, a formação dos granatitos nem sempre se estende à totalidade do "skarns" anteriores. Tal circunstância permitiu-nos observar a especial aptência da granada (Gr2) para se desenvolver a partir da idocrase (Ido2/Ido1), formando belas figuras de substituição, foto 2 estampa 23. Esta transformação é acompanhada pelo aparecimento de esfena, agora reorganizada em feixes, foto 1 estampa 24, resultante da destruição das idocrases.

A transformação dos idocrasitos no granatito do estádio V, verifica-se através de nítidas frentes metassomáticas discordantes, geometricamente em clara dependência das fendas de distensão previamente referidas, cujos contactos com os "skarns" servem de "vias de acesso" aos fluídos deste estádio, fig. 1.9 e foto 2 estampa 34.

As piroxenas formadas em estádios precedentes são vistas com frequência, em maior ou menor quantidade, no seio deste granatito,

denotando uma certa estabilidade face às condições reinantes durante o estádio Va. Por vezes a sua representatividade assume tais proporções que dá origem a verdadeiros granato-piroxenitos.

A granada (Gr2) do estádio V, chega frequentemente ao contacto directo com o mármore, o que exclui a possibilidade de a sua paragénese estar em zona com à paragénese do estádio IVa.

A posterioridade da granada (Gr2) em ordem à plagioclase dos veios feldspáticos é corroborada pela existência de filonetes daquele nesos-silicato que cruzam os aludidos veios de distensão, foto 2 estampa 24.

É frequente podermos observar granadas (Gr2) contendo fossilizado o padrão textural da volastonite, agora transformada em feldspato, bem como o padrão flabeliforme das idocrases (Ido2) do estádio III. São, de igual modo, assíduas as pseudomorfoses de idocrase em granada (Gr2).

Composicionalmente a granada (Gr2) revela-se substancialmente menos cálcica que a granada (Gr1) e mais férrica que esta, figs. 10.4 e 10.15.

Em Cerdeirinha:

$$Gros_{49.7-67.2}^{And}{}_{3.6-7.9}^{Alm}{}_{13.1-24.7}^{Esp}{}_{11.4-22.9}^{Pir}{}_{0.2-0.9}^{Uvar}{}_{0.0-0.7}$$

Em Valdarcas:

$$Gros_{43.0-77.8}^{And}{}_{0.5-11.7}^{Alm}{}_{0.1-29.0}^{Esp}{}_{7.9-31.9}^{Pir}{}_{0.0-1.2}^{Uvar}{}_{0.0-0.4}$$

Existe uma clara rejeição por parte da granada (Gr2) para se formar sobre a plagioclase, pelo que esta ou permanece no seio da trama granatífera, ou constitui sectores de cristais zonados de granada, pseudomorfoses de idocrase, foto 1 estampa 29.

Não obstante, tivemos a oportunidade de observar alguns casos esporádicos em que a granada anisotrópica fossilizava o padrão criado pela geminação da "Lei da Albite" da plagioclase.

Porém, a plagioclase nem sempre permanece insensível às transformações atinentes ao estádio V. Localizadamente, observa-se a formação selectiva de belas escapolites a partir dos cristais de plagioclase. O carácter local desta transformação deixa supôr a existência de um sensível mecanismo de controle da génese da escapolite. A Composição da escapolite é de uma mizonite próxima do polo meionite. O teor em meionite, expresso na forma (Ca+Mg+Fe+Mn+Ti)/(Ca+Na+K+Mg+Fe+Mn+Ti)*100,

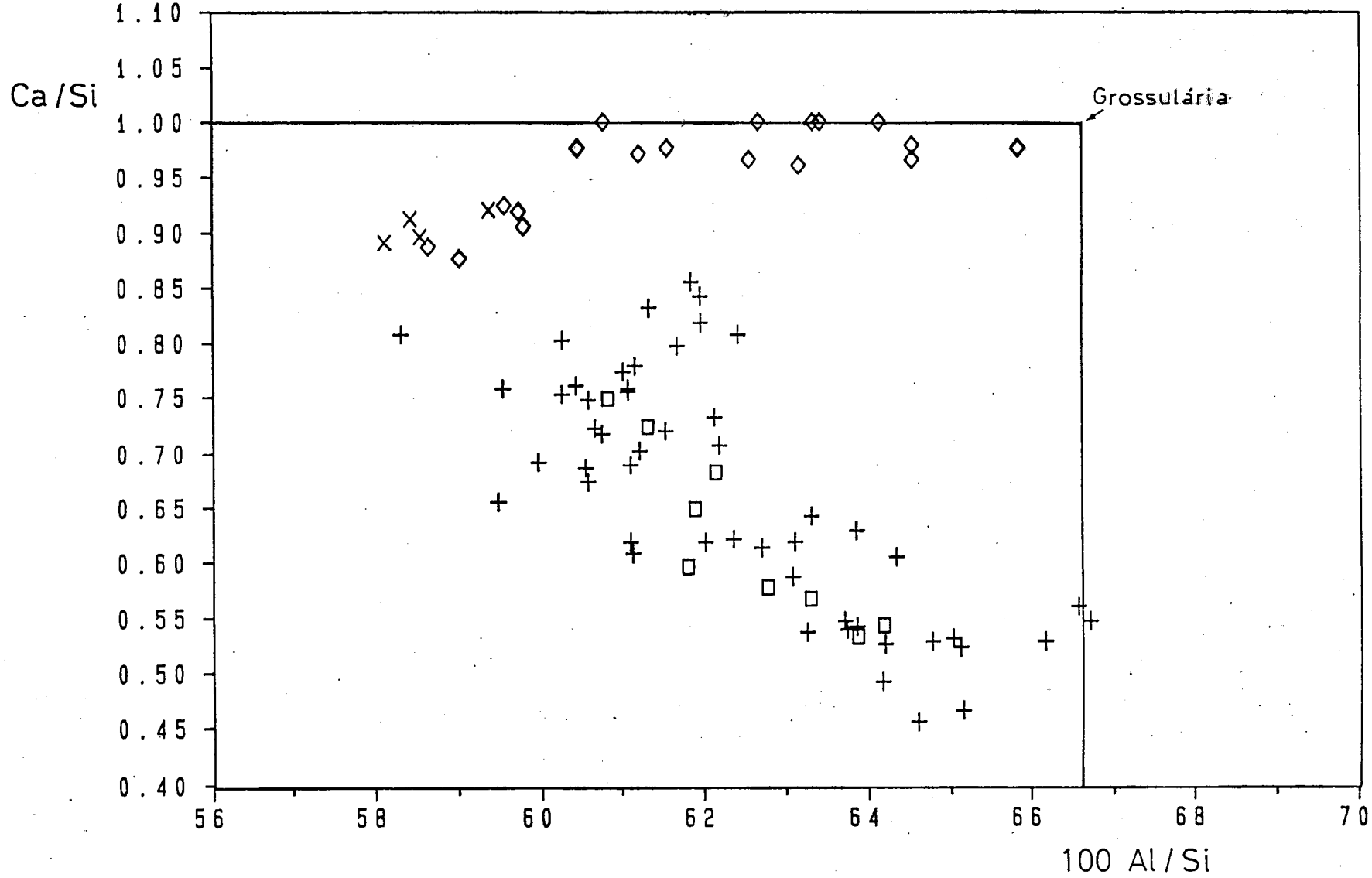


Fig.10.15- Granadas dos "Skarns" das explorações de Cerdeirinha e Valdarcas. Diagrama expresso em proporções molares. A simbologia é a mesma da fig.10.3.

Deer et al (1966), varia entre $Me_{74.1}$ e $Me_{79.3}$ %, fig. 10.16.

A cronologia da escapolite relativamente à idocrase (Ido2) e à plagioclase surge bem documentada petrograficamente, com o desenvolvimento local de grandes cristais de escapolite em substituição parcial da plagioclase que, por seu turno, secciona a idocrase (Ido2), foto 1 estampa 25. A escapolite manifesta-se igualmente posterior à granada (Gr2), cujos cristais euédricos secciona.

Uma calcite mosaiquica, muito bem desenvolvida, acompanha sistematicamente a escapolite.

É no contexto da paragénese do estádio V que encontramos a principal ocorrência de mineralização em scheelite. Este mineral apresenta-se com uma dissiminação aleatória no seio do granato-piroxenito deste estádio, com formas geométricas fortemente convexas e com relações geométricas com as restantes fases que permitem identificá-lo como mineral de precipitação, na acepção de Korzhinskii (1970), Fonteilles (1978) e Zahm (1987), fotos 1 e 2 estampa 31.

Um dos aspectos mais notáveis deste "skarn" do estádio V consiste na íntima e significativa associação genética entre a fluorite e a scheelite. Não obstante a scheelite não ser um mineral omnipresente nesta paragénese, são extremamente raros os casos em que qualquer uma destas duas fases ocorre sem a presença da outra.

A determinação da idade relativa da scheelite, no interior da paragénese a que pertence é fortemente dificuldada pela sua elevada tensão de superfície e pela geometria decorrente da sua génese. As relações geométricas que os seus grãos estabelecem com a granada (Gr2) ora nos dão a sensação de anterioridade ora de posterioridade. Porém, pudemos observar várias vezes a ocorrência do granato-piroxenito deste estádio sem a presença de scheelite e da fluorite sua associada. Este facto, coadjuvado pela distribuição espacial destes dois últimos minerais, pelo carácter geódico da fluorite e pela corrosão da granada por esta fase, leva-nos a supôr que a sua formação é ligeiramente posterior à da granada (Gr2). Por tais ordens de razões colocamos a formação da scheelite e da fluorite no estádio Vb.

É notável a incompatibilidade de ocorrência simultânea que se verifica entre a scheelite e a escapolite. Verifica-se petrograficamente uma relação inversa muito clara da abundância destas duas fases, a ponto de as situações em que a quantidade de escapolite na paragénese é

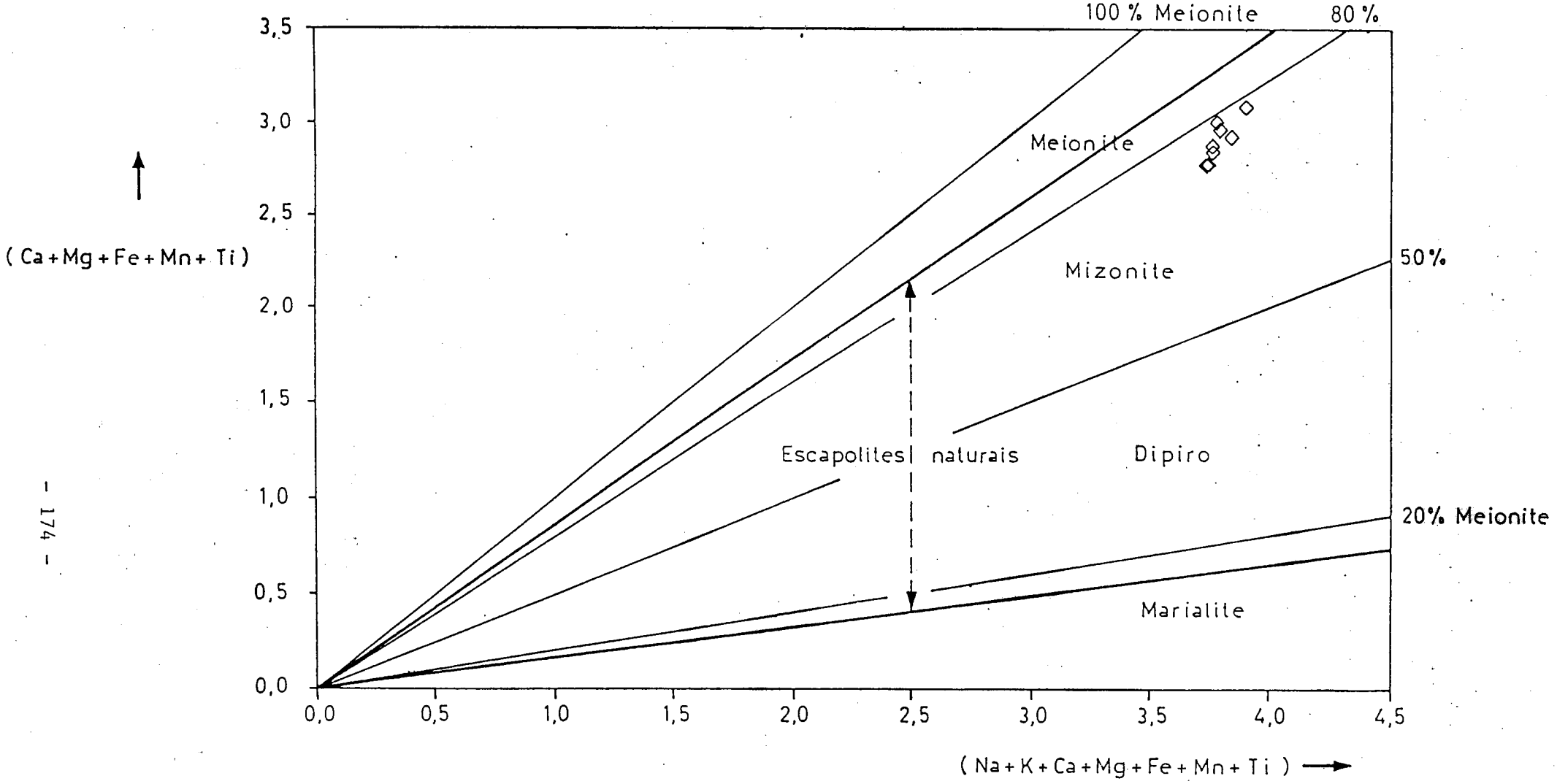


Fig.10.16- Composição das escapolites do estádio V dos "Skarns" do Domo de Covas. Classificação e cálculo feitos de acordo com Deer, W. A. et al. (1966).

muito elevada não ocorrer qualquer scheelite. Este quadro é também acompanhado por uma diminuição brutal na quantidade de fluorite.

Interpretamos estes factos da seguinte maneira:

A formação da escapolite sobre a plagioclase obedece a um controle por parte da fugacidade de CO_2. Isto é a escapolite desenvolve-se nos casos em que $f(CO_2)$ é alta.

O desenvolvimento da escapolite nestas circunstâncias pode determinar uma queda na actividade do cálcio no fluído em equilíbrio com a rocha sólida.

Consequentemente o cálcio poderá deixar de exercer sobre os iões complexos de tungsténio a sua acção desestabilizadora, permitindo que aqueles permaneçam solúveis na fase fluída. Tal facto poderá implicar a diminuição ou mesmo o impedimento de precipitação de scheelite e da fluorite associada.

A formação da scheelite (scheelite I) marca o início de uma série de etapas em que sucessivamente se geraram várias fases metálicas e/ou opacas, com destaque predominante para os sulfuretos, algumas das quais pertencem, por certo, ao estádio V de metassomatose. A impossibilidade de recurso aos critérios geométricos preconizados pela teoria de Korzhinskii, dificulta a delimitação entre as fases pertencentes a este estádio e as que mais tardiamente se lhe sobreposeram. Esta impossibilidade decorre directamente da inexistência de zonações metassomáticas claras, característica de que o estádio V constitui, neste jazigo, o último detentor. Tal circunstância não é, todavia, impeditiva do estabelecimento da seriação cronológica daquelas fases.

O desenvolvimento das massas sulfurosas não se restringe aos "skarns", tendo sido observadas em alguns greso-pelitos metassedimentares, e com especial frequência nas áreas, de um e outro lado, dos contactos dos aplito-pegmatitos com os "skarns". Contrariamente ao que Bayer (1968) deixa supôr esta geometria traduz unicamente, em nossa opinião, a dependência da formação destas fases em ordem aos contactos litológicos, que teriam funcionado como vias privilegiadas de circulação, determinantes do processo. Esta dependência geométrica das paragéneses relativamente às mesmas interfaces, que serviram de suporte à circulação dos fluídos responsáveis por estádios primários anteriores, suporta a sua inclusão, pelo menos parcial, no estádio Vb de metassomatose.

Não efectuamos uma descrição petrográfica detalhada dessas fases uma vez que essa tarefa, aliás já levada a cabo por Bayer (1968), Neiva et al (1956) e Govare, N. (1984), excede o âmbito a que nos propusemos neste trabalho de tese.

Dos trabalhos que acabamos de citar, coube a Bayer (1968) a descrição petrográfica mais pormenorizada das mineralogias em questão, e será predominantemente a ele que nos referiremos na sequência mais imediata.

Por razões, que julgamos ligadas às suas interpretações, este autor não reconheceu, por um lado, as litologias de base que estiveram na origem da formação de algumas paragéneses em que se "instalaram" as massas sulfurosas, e por outro não identificou o modelo metassomático que afectou os "skarns" desenvolvidos sobre os níveis calcários.

Na verdade Bayer (1968) não se apercebeu que a associação mineral plagioclase-apatite, que tantas vezes refere, corresponde a um "endoskarn" instalado bimetassomaticamente na bordadura dos aplito-pegmatitos, que confinam com os "skarns", durante o estádio III de metassomatose. De igual modo não referiu, ou não identificou correctamente, no decurso da descrição petrográfica que levou a cabo, o contexto litológico em que se integravam as massas sulfurosas que refere.

Do estudo petrográfico que efectuamos em superfície polida com vista a confirmar ou infirmar o modelo proposto por Bayer (1968), abaixo destacamos os elementos que reputamos de mais relevantes na tentativa de cronologia que esboçaremos na sequência. Os demais elementos petrográficos, podem ser consultados naquele autor.

Scheelite

Com clareza, distinguem-se duas gerações de scheelite (I e II):

I - Uma, já atrás referida, constituída por cristais disseminados na paragénese do "skarn" do estádio V de metassomatose, com tendência idiomórfica acentuada, por vezes fragmentados e corroídos na periferia. Frequentemente os cristais são pseudomorfizados em ferberite, especialmente quando se localizam no seio de massas sulfurosas.

II - Sem as características acima apontadas, esta geração é

incontestavelmente de representatividade mais discreta e com especial aptência para se localizar nas áreas da associação mineral plagioclase-apatite, onde moldam os grãos de volframite que, lhe são inequivocamente anteriores.

Algumas das assentadas volastoníticas, que em interdisposição com níveis de idocrase (Ido1), formam conjuntos frequentemente cruzados pos veios feldspáticos onde, como vimos, se gera, durante o estádio III, idocrase (Ido2), proporcionaram-nos a observação de uma scheelite, muito rara, mais birrefringente que a do estádio Vb, em clara associação com uma fluorite de alteração da volastonite. Nestes casos não há qualquer indicação petrográfica de actuação do estádio V de metassomatose. Poderemos estar na presença de uma mineralização em scheelite muito precoce. Esta seria, a confirmar-se, a scheelite 0, fig 10.12.

Os elementos de que dispomos não permitem apurar categoricamente se, na verdade, esta scheelite se formou no estádio III ou no estádio Vb de metassomatose. Todavia, mesmo confirmando-se a sua precocidade, a reduzidíssima quantidade formada, permite-nos assegurar que de modo algum foi este episódio de mineralização que introduziu o tungsténio no sistema. A sua importância, se bem que geneticamente significativa, não merece mais que esta breve referência.

Volframite

Tal como ficou expresso em Bayer (1968), é possível distinguir quatro tipos petrográficos de volframite. Os três primeiros tipos manifestam uma componente hubneritica mais pronunciada, ao passo que o quarto tipo corresponde a uma ferberite. Destes tipos somente o quarto nos foi dado a observar no seio dos "skarns", associado a pirite mais abundante que nos restantes casos. Esta ferberite contem restos de scheelite fossilizados e é claramente secundária.. Os demais exprimem-se em contextos mineralógicos de aplito-pegmatitos ou seus derivados, e associam-se especialmente a pirrotite dominante. Eles possuem características que os identificam como de formação em etapas precoces: tipo 1 ferberitizado em

bordadura; tipo 2 moldado pela scheelite II; tipo 3 corroído por pirrotite II.

Os tipos 1, 2 e 3 de Bayer, poderão, a nosso ver, corresponder unicamente a uma só geração. O facto de o 3º tipo não revelar transformações em scheelite II ou em ferberite, não nos parece distintivo porquanto, cremos, tal circunstância unicamente se fica a dever à incidência selectivamente localizada, de fluídos carbonatados, mais tardios. O próprio Bayer reconhece que pelo menos os tipos 2 e 3 são geneticamente afins. O tipo 1, cujo principal traço individualizador aquele autor faz depender de uma relação hubnerite/ferberite determinada sem correcção do cálcio e do manganês, merece-nos sérias reservas.

Assim julgamos reconhecer em Covas dois tipos genéticos de volframite. Um, primário correspondente aos grupos petrográficos 1, 2 e 3 de Bayer (1968), formado, no decurso do estádio V de metassomatose, no "endoskarn" e/ou nos aplito-pegmatitos. Outro, correspondente ao tipo 4 de Bayer (1968), mais tardio, posterior à volframite hubnerítica primária, em cuja periferia se desenvolve.

Pirrotite

Bayer (1968) distingue duas pirrotites: Uma mais precoce, hexagonal (pirrotite I) e uma segunda, pirrotite II, mais tardia, monoclínica. Concordamos com este autor porquanto não é concebível a génese, durante o mesmo equilíbrio de uma mesma fase mineral subordinada a duas estruturas distintas. As relações geométricas mostram complementarmente duas pirrotites: uma residualmente contida na arsenopirite, outra que corroi a volframite tipo 3 de Bayer.

Bismuto e bismutinite

Quase invariavelmente associadas, estas duas fases, são notáveis por ocorrerem em inclusões residuais no seio da lolingite que acompanha a arsenopirite idiomórfica, expressando assim as suas formações precoces.

Bayer (1968) relata a inclusão de bismuto na granada (Gr2), na

scheelite (I ou II ?) e na volframite. Não observamos essas inclusões. Todavia, a ser verdade, ou a formação do bismuto remonta a estádios anteriores, ou então teremos de fazer apelo a mais que uma geração desta fase, para o que não dispomos de argumentos.

Arsenopirite

A arsenopirite traduz uma acentuada tendência para o idiomorfismo. Manifesta dois comportamentos distintos em função do substrato em que se insere: é de maior granulometria e mais abundante no seio dos "skarns" e de menor granulometria e mais rara no seio das massas sulfurosas contidas nos aplito-pegmatitos ou seus transformados, Bayer (1968). Molda frequentemente a lolingite.

Lolingite

Ocorre sistematicamente no núcleo das arsenopirites. As sua fracturas são muitas vezes preenchidas por carbonatos e/ou por calcopirite.

Pirite

Assume nos "skarns" as funções de principal sulfureto, papel que é representado nos aplito-pegmatitos pela pirrotite, de que, aliás claramente deriva, como o provam os muitos resíduos desta fossilizados no seio daquela. A frequente associação de siderite às paragéneses ricas em pirite deixa supôr uma contemporaneidade de formação, como já Bayer o havia notado. Este mesmo autor refere, igualmente, a ocorrência de pirite sob duas formas texturais distintas: uma (pirite I) associada à marcasite nas estruturas de "bird-eyes"; outra (pirite II) constituindo estruturas esferoidais de tendência elipsóidal com arranjo interno bandado.

A predominância de pirite no seio dos "skarns" deixa antever que, neste contexto, a alteração de pirrotite em pirite se

desenvolve mais rápida e intensamente.

Marcassite

Ocorre tipicamente como produto de alteração da pirrotite, assiduamente associada à pirite, com a qual integra, como já ficou expresso, as estruturas "bird-eyes". A marcassite surge ainda, no interior dos "skarns" a moldar os grãos de pirite.

Blenda

Mostra especial aptência para se desenvolver no interior das paragéneses de "skarn". Associa-se significativamente à calcopirite da qual revela, não raras vezes, exsoluções.

Para além das fases ora aludidas, outras ocorrem que não são determinantes para a vertente pretensão, pelo que nos eximimos de as focar individualmente. Estão neste caso, entre outras: mackinavite, cubanite, gersdorfite, siderite, tetradimite, galena, niquelite, rútilo, ilmenite, magnetite e skutterudite.

Os elementos de que dispomos, conduzem à seguinte proposta de cronologia relativa, que, à falta de um um estudo mais aprofundado, não pode ultrapassar o âmbito de um ensaio preliminar:

1ª etapa

formação de: scheelite I + pirrotite I (hexagonal de Bayer 1968) + lolingite + bismuto + bismutinite + tetradimite.

Contemporânea formação de volframite (tipos 1, 2 e 3 de Bayer, 1968) no "endoskarn";

2ª etapa

formação de : Arsenopirite + gersdorfite;

3ª etapa

formação de: Pirrotite II (monoclínica de Bayer, 1968) + calcopirite + blenda(Fe) + cubanite + maquinavite;

pseudomorfose de: scheelite em ferberite;

Simultânea ferberitização da volframite no "endoskarn"

4ª etapa

formação de: Pirite I (bird-eyes) + pirite II (automórfica) + siderite + marcassite.

Naturalmente a 1ª etapa, a que corresponde à formação da scheelite I, é comtemporânea do estádio V de metassomatose. A inserção das restantes etapas no estádio V, muito em especial a etapa 3ª e seguintes, torna-se problemática, porquanto a formação de uma segunda pirrotite e a pseudomorfose de scheelite I em volframite, traduzem equilíbrios com sentido diverso do patenteado por aquele estádio. Com efeito, um mesmo fenómeno percolativo, não pode conduzir simultâneamente à formação e à destruição de uma mesma fase mineral, nem tão pouco à génese de uma fase com duas estruturas cristalinas distintas.

Por outro lado, não existem evidências de actuação de qualquer fenómeno metassomático significativo, posterior ao estádio V.

A indisponibilidade de análises químicas destas fases, por motivos já anteriormente expostos, impede-nos de esclarecer, por agora, esta interrogação assaz interessante. Propômo-nos fazê-lo em trabalho posterior.

Não obstante o que atrás ficou dito, gostaríamos de expressar o seguinte, que corresponde ao estado actual de conhecimentos resultantes dos nossos trabalhos:

a) Tendo em consideração que a única volframite que nos foi dado observar nas paragénese de "skarn", corresponde à pseudomorfose de volframite segundo scheelite, e que a volframite dos tipos 1, 2 e 3 de Bayer (1968) somente é visível no "endoskarn", é nosso sentimento que a introdução do tungsténio no sistema se fez efectivamente durante o estádio metassomático V5, sincronicamente sob a forma de scheelite no "skarn" e sob a forma de volframite (tipos 1, 2 e 3 de Bayer (1968)) no "endoskarn", num processo de carácter bimetassomático, se atendermos à geometria da destribuição espacial da mineralização. Este mesmo autor, se apercebeu da importância do limite entre os aplito-pegmatitos (apatite-albite) com os "skarns" ("cascalho magnético", "sulfitos") como área privilegiada de mineralização.

Posteriores manifestações do tungsténio correspondem, ainda a nosso ver, a remobilizações e reconcentrações daquele elemento durante os processos supergénicos.

b) Muito embora os sulfuretos e seus associados manifestem características texturais que apontam no sentido de uma formação posterior à scheelite I e à granada (Gr2), nomeadamente por preencherem espaços vazios intergranulares e nem sempre acompanharem aquelas duas fases, estamos em crêr que se geraram nos momentos terminais do estádio V. Com efeito, a maior afinidade das fases silicatadas, tais como granadas e piroxenas, para os catiões ferro, magnésio e manganês, impossibilita, até saturação das suas estruturas nestes elementos, que as actividades dos referidos catiões aumentem no fluído até atingirem os valores imprescindíveis à "precipitação" dos sulfuretos. Deste modo somente depois de utilizados na íntegra os elementos da rocha sólida, residentes nos silicatos, com comportamento "perfeitamente inerte" no equilíbrio, os quais determinam as quantidades dos hospedeiros dos catiões em questão, será possível que se inicie o aumento progressivo da actividade no fluído dos mesmos catiões, fenómeno que a dado momento determina a insolubilidade do enxofre em solução.

Uma tal interpretação explicaria não só a inexistência de frentes metassomáticas correspondentes à formação das massas sulfurosas, como também a desnecessidade de invocarmos uma modificação da composição do fluído, sempre muito delicada, no decurso do mesmo estádio, se admitirmos contemporaneidade de formação (estádio V).

10.1.8 Tendências evolutivas no decurso dos sucessivos estádios de percolação

O estudo que anteriormente efectuamos a respeito das composições das fases primárias dentro de cada estádio percolativo, especificamente os respeitantes às clinopiroxenas, às idocrases e às granadas, mostrou que ocorriam zonações naquelas fases em que o cociente Fe/Mg era sistemáticamente crescente dos núcleos para as periferias dos cristais.

Concluímos ainda, nessa ocasião, que se verificavam diferenças significativas nas composições também daquelas fases, no tocante aos teores de manganês, nos estádios metassomáticos posteriores ao primeiro. Efectivamente as fases geradas em Valdarcas revelam-se sempre, nos estádios explicitados, mais ricas em Mn que as formadas na exploração de Cerdeirinha.

A observação integrada dos sucessivos estádios metassomáticos que

as figs. 10.3, 10.6 e 10.9 nos proporcionam revela:

- que o enriquecimento centrífugo em Fe/Mg notado no interior de cada estádio, também se manifesta de estádio para estádio, nas duas explorações, como um fenómeno progressivo;

- a maior riqueza em MnO das aludidas fases, se acentua, função do tempo com o desenvolver dos sucessivos estádios.

Esta última distinção é também claramente perceptível nos "skarns" a nível de rocha total. O quadro abaixo sintetiza as diferenças observadas em termos de teores de MnO entre os "skarns" das duas explorações citadas:

Parâmetro	Cerdeirinha	Valdarcas
% média MnO	0.54	1.91
Desv.padrão MnO	0.66	1.40
Variação	0.08-2.20	0.10-4.51

A diferença de composição dos "skarns" e das respectivas fases integrantes entre Valdarcas e Cerdeirinha é um facto distintivo notável, cuja causa é concerteza o fenómeno metassomático que afectou estas áreas, porquanto:

1º - os mármores de Valdarcas e de Cerdeirinha, alguns dos quais já afectados de metassomatismo incipiente, não apresentam diferenças de composição em MnO que explique as dissemelhanças verificadas nos "skarns", nesse capítulo, mesmo considerando as reconcentrações provocadas pelo fenómeno metassomático sobre os constituintes eventualmente "perfeitamente inertes". O quadro seguinte resume os dados atinentes aos mármores.

Parâmetro	Cerdeirinha	Valdarcas
% média MnO	0.06	0.12
Desv.padrão MnO	0.01	0.01
Variação	0.05-0.06	0.10-0.12

2º - As unidades metassedimentares enquadrantes de ambas as explorações também não revelam diferenças significativas nos teores de MnO, conforme o demonstra o quadro resumo seguinte.

Parâmetro	Cerdeirinha	Valdarcas
% média MnO	0.08	0.08
Desv.padrão MnO	0.04	0.04
Variação	0.04-0.21	0.02-0.16

Tendo em consideração que as duas explorações referidas se encontram espacialmente próximas, não é admissível que os fluídos que as afectaram sejam substancialmente distintos, tanto mais que produziram paragéneses praticamente coincidentes sobre substratos análogos, integradas por fases de composições químicas muito afins, como ficou atempadamente demonstrado.

A causa do enriquecimento em MnO dos "skarns" de Valdarcas, deve pois residir numa especificidade ligada a esta exploração. A estrutura do Domo de Covas apresenta-se substancialmente verticalizada na área da exploração de Valdarcas ao passo que em Cerdeirinha as unidades assumem um atitude sub-horizontalizada. Admitimos que o maior ângulo formado pelas assentadas em Cerdeirinha relativamente ao provável movimento ascencional dos fluídos, pode ao determinar uma menor velocidade de percolação, ter influenciado a fixação do manganês.

Com efeito, as distintas paragéneses de "skarn" formadas em Cerdeirinha apresentam com regularidade maior quantidade de relíquias e de porções de mármore não "digerido" que as suas congéneres de Valdarcas. Tal facto, traduz, em nossa opinião uma menor disponibilidade de fluídos na primeira daquelas explorações.

O manganês não foi, todavia, o único constituinte a ver as suas concentrações afectadas pelo processo metassomático.

10.1.9 Balanço de material na formação dos "skarns"

O conhecimento das variações de massa ocorridos por força da

percolação responsável por cada estádio encontra sérias objecções:

- na forte sobreposição das sucessivas paragéneses formadas;
- na natural variação dos teores dos elementos imóveis incompatíveis sediados na fracção residual metassedimentar dos mármores, à escala da amostra de mão.

Em face disso, a recolha criteriosa de amostras representativas de cada par de rochas envolvidas num determinado estádio é lamentavelmente uma tarefa difícil.

Somente nos foi dado amostrar com certa segurança, para além dos mármores, algumas fácies envolvidas no processo, representativas dos estádios Ib, II/III e V a e b.

Os próprios mármores amostrados estavam já, conquanto que de modo incipiente, afectados de algum metassomatismo contendo quantidades variáveis, mas sempre diminutas, de Cpx1 e/ou Idol.

Gresens (1967) preconizou, com base nas relações entre volume e composição, o uso de expressões para o cálculo dos ganhos e das perdas de material a partir dos resultados das análises químicas de rocha total e dos pesos específicos das rochas envolvidas (ou minerais) nas transformações metassomáticas.

Apoiado no princípio fundamental, aliás bem realista, de que nos processos metassomáticos penetrativos ocorrem elementos químicos com comportamento "perfeitamente inerte", Gresens (1967) propõe para quantificar a transformação de uma rocha genérica A para outra, também genérica, B, a expressão

$$X_n = [f_v(g^B/g^A).C_n^B - C_n^A].a \qquad \text{eq. 23}$$

em que "X" é a variação de massa do componente "n" relativamente a "a", "n" esse componente, "g" o peso específico de cada rocha, "v" o volume de cada amostra, "f_v" um factor de volume, "a" a massa da amostra original (A), e "C" a concentração.

Fazendo a=100 gr, por conveniência ditada pela forma canónica dos resultados analíticos, aquela expressão assumirá a forma

$$X_n = [f_v(g^B/g^A).C_n^B - C_n^A].100 \quad \text{eq.24}$$

No método de Gresens a determinação do valor do "factor de volume" f_v é feita diagramaticamente (Gresens, 1967). A partir do conhecimento deste parâmetro procede-se à aplicação da expressão anterior para cada componente, calculando desta forma a respectiva variação mássica.

Apesar de eficaz, o método de Gresens não é um método de aplicação fácil e prática.

Por tais motivos Grant (1986) propôs uma forma mais directa de utilização da equação de Gresens.

Na verdade, tal como Grant observa, se representarmos por M^f a massa da rocha alterada, M^o a massa da rocha original e d^f e d^o os respectivos pesos específicos, será:

$$M^f/M^o = V^f/V^o \; . \; d^f/d^o = f_v(g^B/g^A) \quad \text{eq.25}$$

A massa final de um componente (M_i^f) corresponde ao valor da massa original do mesmo componente (M_i^o) acrescida da variação de massa (∂M_i), ou seja

$$M_i^f = M_i^o + \partial M_i \quad \text{eq.26}$$

dividindo pela massa original da rocha, M^o, será

$$M_i^f/M^o = M_i^o/M^o + \partial M_i/M^o \quad \text{eq.27}$$

mas M_i^o/M^o representa a concentração original do componente i, em peso. Multiplicando agora pela razão das massas das rochas original e final (M^o/M^f), virá

$$M^o/M^f . M_i^f/M^o = M^o/M^f . (M_i^o/M^o + \partial M_i/M^o) = M_i^f/M^f \quad \text{eq.28}$$

que nos relaciona M_i^f/M^f (concentração do componente i na rocha transformada) com M_i^o/M^o (concentração do mesmo componente i na rocha original).

Portanto

$$C_i^f = M^o/M^f . (C_i^o + \partial C_i) \quad \text{eq.29}$$

que é a forma proposta por Grant(1986) para a equação de Gresens(1967).

A equação anterior aplica-se a cada um dos componentes envolvidos na transformação, mantendo-se obviamente constante para todos eles, a razão M^o/M^f.

A identificação dos componentes "perfeitamente inertes" ($\partial C_i = 0$) obtem-se facilmente através da representação gráfica da função $C^f = f(C_i^o)$, porquanto aqueles componentes definirão uma recta de declive M^o/M^f passando pela origem das coordenadas.

Esta recta que "une os pontos de igual concentração" é designada por "ISOCOM", Gary et al (1974).

A recta de declive unitário representa uma transformação a massa constante ($C^f = C^o$), e a recta $C^f = (d^o/d^f).C^o$ representa uma transformação a volume constante.

As variações de massa dos componentes móveis relativamente às suas massas nas rochas originais são consequentemente definidas por

$$C_i^f/C_i^o = M^o/M^f . (1 + \partial C_i/C_i^o) \quad \text{eq.30}$$

ou seja

$$(\partial C_i/C_i^o) = (M^f/M^o).(C_i^f/C_i^o) - 1 \quad \text{eq.31}$$

As fig. 10.17, 10.18, e 10.19 representam os diagramas "ISOCOM" da formação dos "skarns" dos estádios I B, II/III e V A e B, a partir dos mármores.

A projecção de cada ponto foi condicionada ao domínio espacial da figura, através do uso de constantes, explicitadas nos quadros 10.1, 10.2 e 10.3, que fizemos operar simultâneamente sobre ambas as coordenadas.

As "ISOCOM" determinadas para os diferentes estádios amostrados são:

Estádio I B	$C^f = 1.788\ C^o$
Estádios II/III	$C^f = 1.079\ C^o$
Estádios V A e B	$C^f = 0.933\ C^o$

Quadro 10.1 - Resumo dos elementos atinentes ao estádio I B

Elemento	Variação Relativa	Variação Absoluta	Constante
SiO_2	17,48	3,43	1.373000
TiO_2	5,15	0,01	0,143000
Al_2O_3	52,63	3,24	1.000000
Fe_2O_3	-16,23	-0,73	1.000000
MnO	-6,78	0,00	0,143000
MgO	-39,79	-0,68	0,143000
CaO	-61,04	-26,39	1.441000
Na_2O	-81,63	-1,64	0,143000
K_2O	127,46	0,19	0,143000
P_2O_5	106,25	0,17	0,143000
Rb	-73,90	-9,98	1.000000
Sr	-80,43	-287,87	11,930000
Y	-30,08	-9,63	1,333333
Zr	0,00	0,00	3,736667
Nb	-9,65	-0,75	1,000000
Sn	62,84	64,54	9,966667
Cs	-19,05	-1,45	1,000000
Ba	-82,87	-104,41	4,200000
La	00,00	00,00	0,143000
Ce	-36,52	-11,91	1,233333
Ni	110,00	30,47	3,466667
Cu	-100,00	-6,80	1,000000
Zn	-100,00	-73,40	2,446667
Ga	1857,63	104,03	6,533333
Hf	100,00	15,10	1,000000
Pb	-46,45	-2,18	1,000000
U	100,00	4,87	1,000000
Th	100,00	7,27	1,000000

Quadro 10.2 - Resumo dos elementos atinentes aos estádios II/III B

Elemento	Variação Relativa	Variação Absoluta	Constante
SiO_2	387.35	33.97	1.537667
TiO_2	-22.79	-0.03	0.143000
Al_2O_3	67.33	2.01	1.000000
Fe_2O_3	142.97	2.04	0.143000
MnO	718.42	0.86	0.143000
MgO	61.48	0.65	0.143000
CaO	-27.97	-13.89	1.655000
Na_2O	-19.34	-0.16	0.143000
K_2O	1058.15	0.21	0.143000
P_2O_5	5.89	0.00	0.143000
Rb	45.93	3.67	1.000000
Sr	-90.20	-173.19	6.400000
Y	-32.67	-4.90	1.000000
Zr	0.00	0.00	1.043333
Nb	63.68	3.82	1.000000
Ni	54.73	5.47	1.000000
Cu	330.83	-6.80	1.000000
Zn	77.52	144.97	11.943333
Ga	50.56	2.02	1.000000
Hf	-100.00	-3.00	0.143000
Pb	-100.00	-4.00	0.143000
Th	-100.00	-6.00	1.000000

Quadro 10.3 - Resumo dos elementos atinentes aos estádios V A e B

Elemento	Variação Relativa	Variação Absoluta	Constante
SiO_2	293.40	25.73	1.072667
TiO_2	-28.52	-0.03	0.143000
Al_2O_3	274.71	8.21	1.000000
Fe_2O_3	607.76	8.69	1.000000
MnO	1624.34	1.95	0.143000
MgO	-4.02	-0.04	0.143000
CaO	-16.67	-8.28	1.655000
Na_2O	28.66	0.24	0.143000
K_2O	-100.00	-0.02	0.143000
P_2O_5	22.53	0.02	0.143000
Rb	16.59	1.33	1.000000
Sr	-87.61	-165.23	6.286667
Y	-25.11	-3.41	1.000000
Zr	0.00	0.00	1.090000
Nb	377.46	28.31	1.113333
Sn	702.35	333.63	11.843333
Cs	0.00	0.00	0.143000
Ba	-48.90	-26.16	1.783333
La	00.00	00.00	0.143000
Ce	-100.00	-16.00	1.000000
Ni	84.53	8.79	1.000000
Cu	738.21	32.48	1.146667
Zn	859.68	1599.00	39.666667
Ga	891.67	32.10	1.000000
Hf	54.55	1.80	1.000000
Pb	46.43	1.95	1.000000
U	00.00	0.00	0.143000
Th	00.00	0.00	0.143000

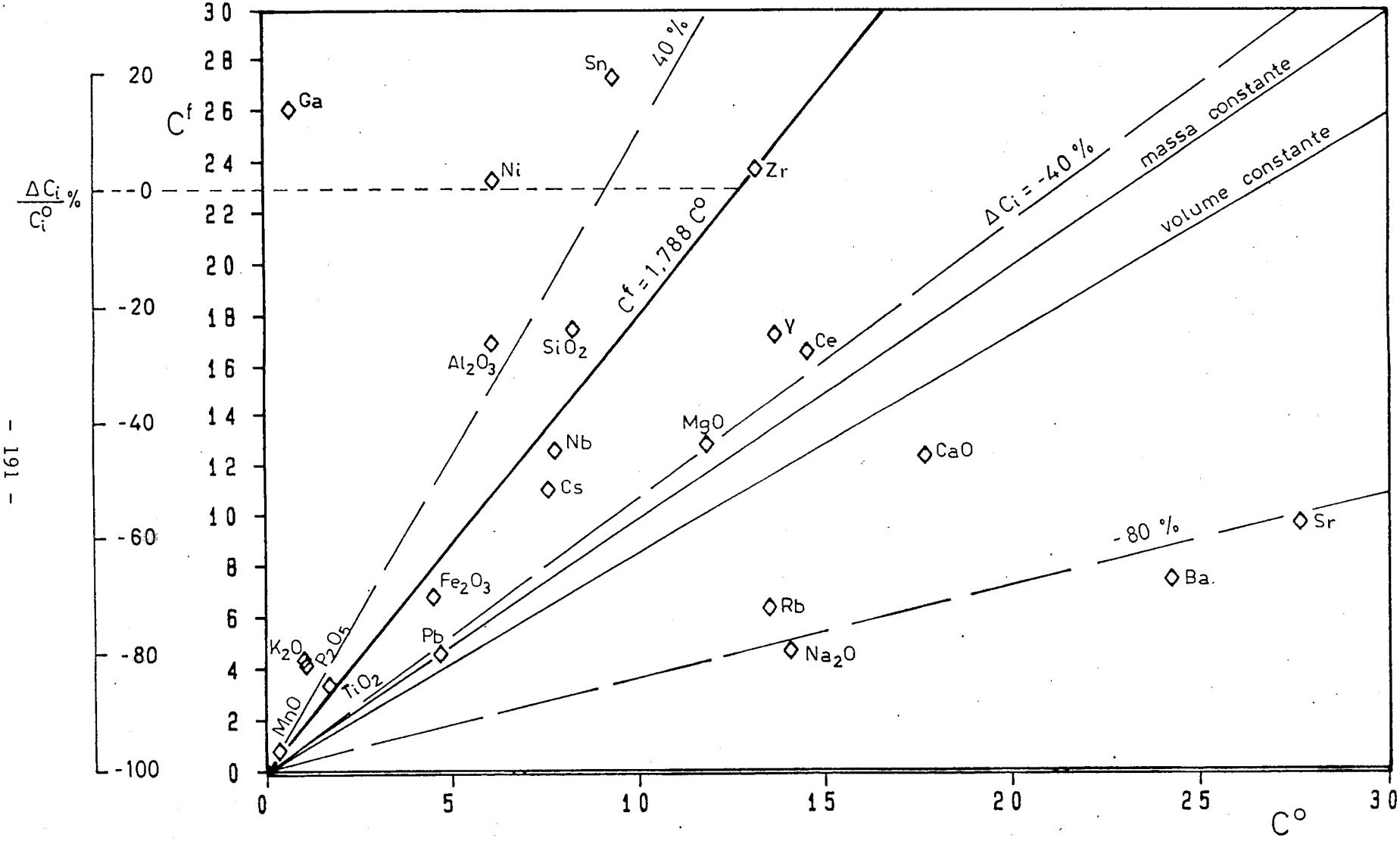


Fig.10.17 - Diagrama "ISOCOM" da formação do "Skarn" do estádio IB. Os elementos maiores estão expressos em peso % e os menores em p.p.m. A projecção de cada constituinte foi condicionada ao domínio gráfico através do uso de constantes que operaram sobre ambas as coordenadas. As constantes estão indicadas no texto.

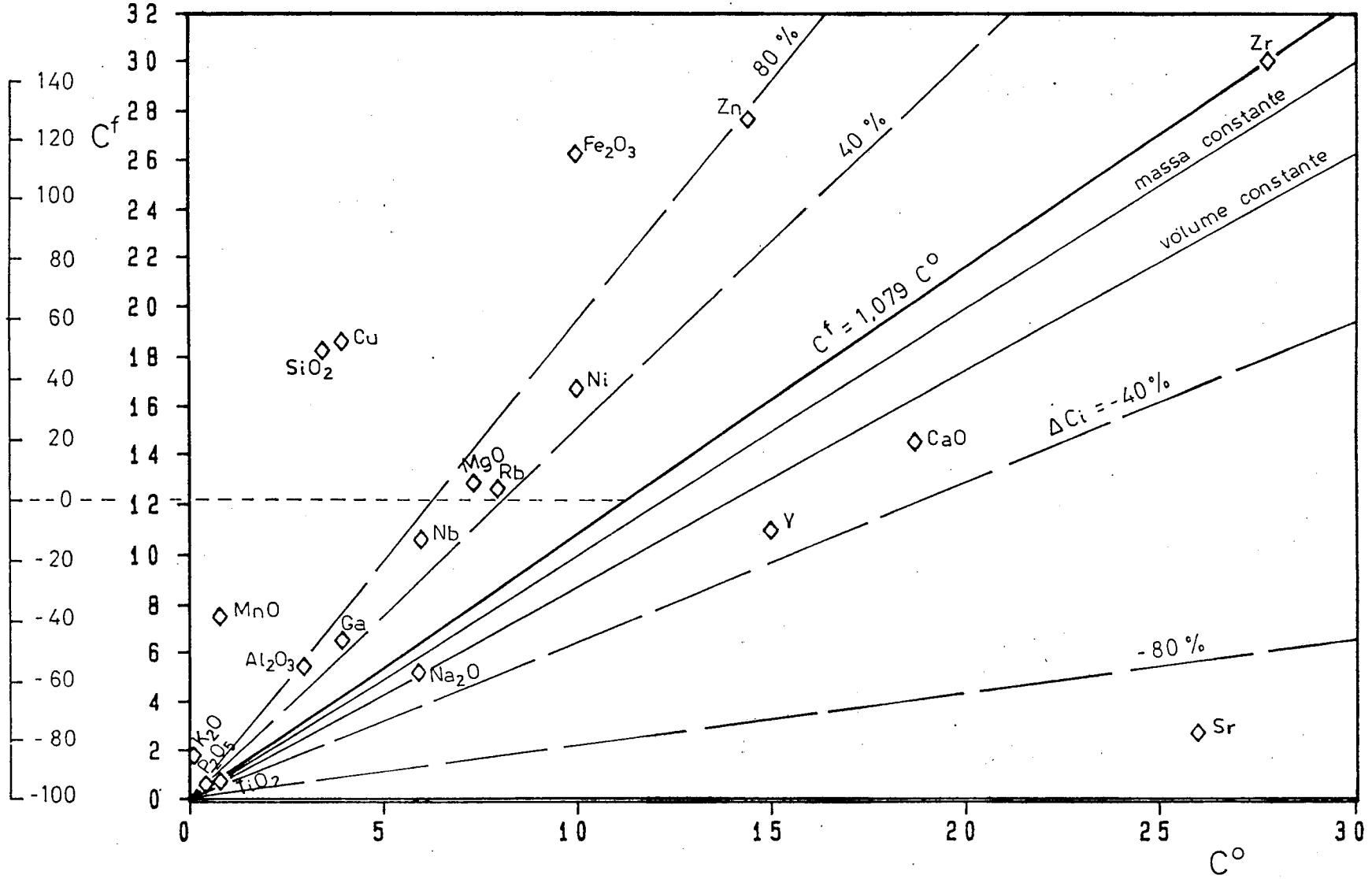


Fig.10.18 - Diagrama "ISOCOM" da formação parcelar de uma paragénese do estádio III sobre o estádio II. As unidades e a técnica de projecção gráfica são as mesmas que foram utilizadas na fig.10.17.

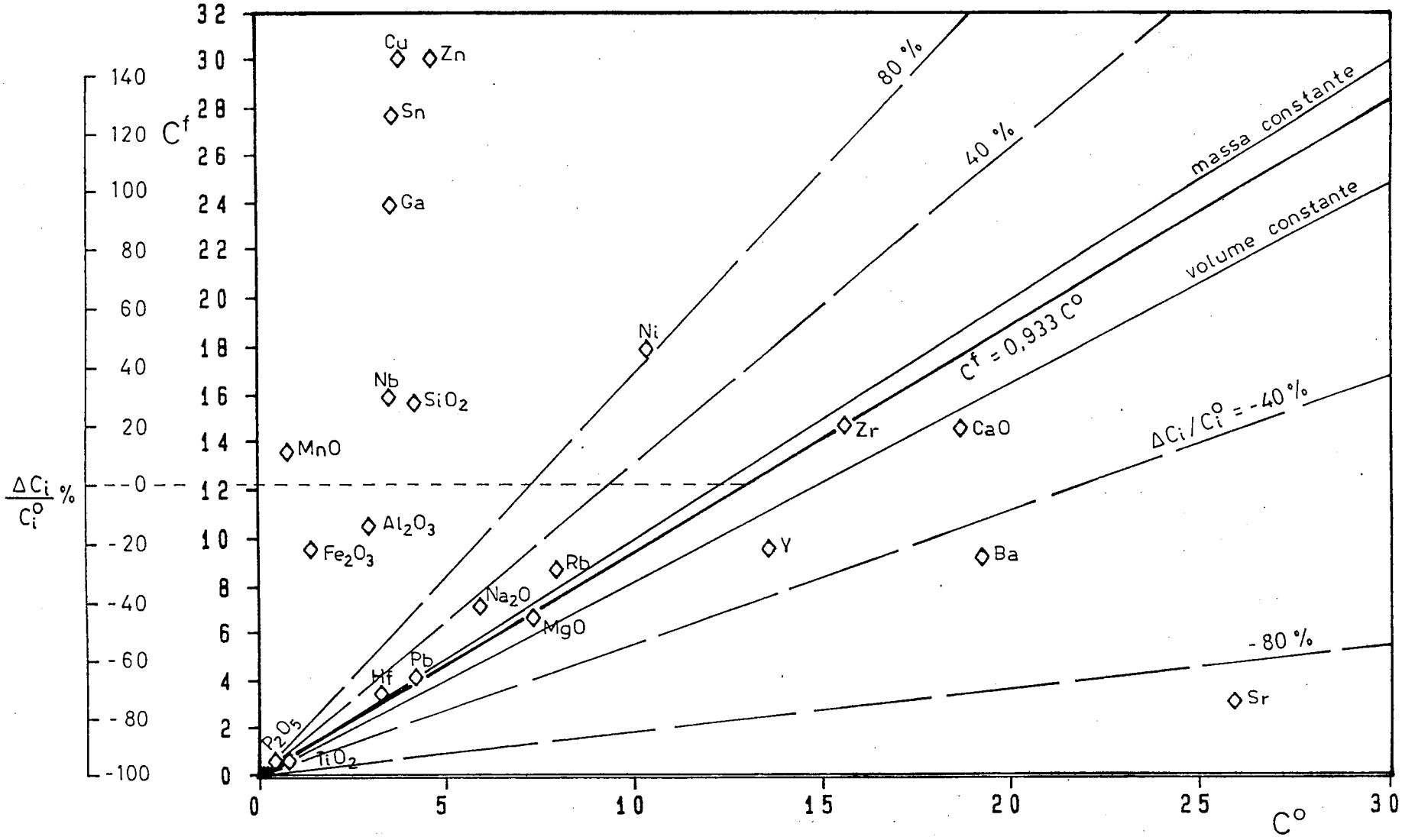


Fig.10.19- Diagrama "ISOCOM" da formação de um "Skarn" do estádio V. Algumas fases minerais posteriores ao estádio V estão presentes. As unidades e a técnica de projecção gráfica são as mesmas que foram utilizadas na fig.10.17 .

As variações de massa correspondentes foram:

Estádio I B	0.5593 ou seja -44.01 %
Estádios II/III	0.9265 ou seja -7.35 %
Estádios V A e B	1.0721 ou seja +7.21 %

As variações de volume atinentes foram:

Estádio I B	-52.01 %
Estádios II/III	-18.75 %
Estádios V A e B	-11.29 %

Complementarmente as figs. 10.20 e 10.21, ilustram as variações relativas de concentração para cada constituinte, verificadas na génese daqueles "skarns".

Uma vez que as variações relativas de concentração, ao dependerem dos teores iniciais dos mármores nos diversos constituintes, não traduzem correctamente as quantidades reais de matéria envolvidas, fornecemos ainda, através das figs. 10.22 e 10.23, histogramas ilustrativos das variações absolutas de concentração para os mesmos constituintes.

As variações absolutas proporcionam uma quantificação das "entradas" e "saídas" de matéria no sistema independentemente dos valores iniciais.

Com efeito, da eq.29

$$C_i^f = M^o/M^f . (C_i^o + \partial C_i)$$

se conclui que, para cada constituinte, a variação de concentração absoluta, corrigida da variação global de massa, é dada por

$$\partial C_i = C_i^f . M^f/M^o - C_i^o \qquad \text{eq.32}$$

Os quadros 10.1, 10.2 e 10.3 resumem as constantes supra aludidas e as variações de concentração correspondentes a cada constituinte.

A amostra 85.23 representa um idocrasito do estádio Ib formado por uma paragénese largamente dominada por idocrase (Ido1) que contem fossilizados cristais de clinopiroxena (Cpx1) e de granada (Gr1).

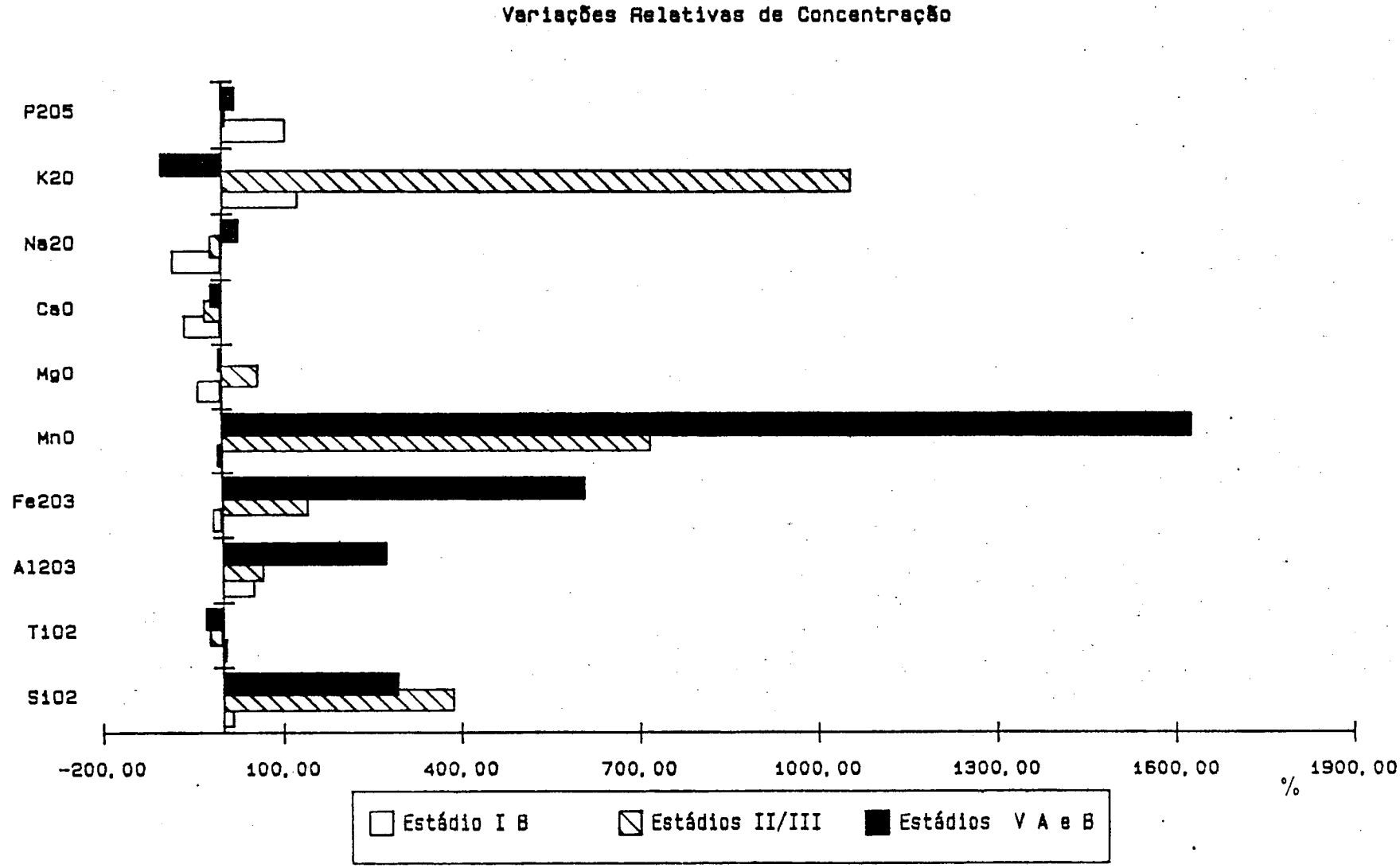


Fig.10.20- Variações relativas de concentração dos elementos maiores no processo metassomático de formação de distintos estádios evolutivos dos "skarns".

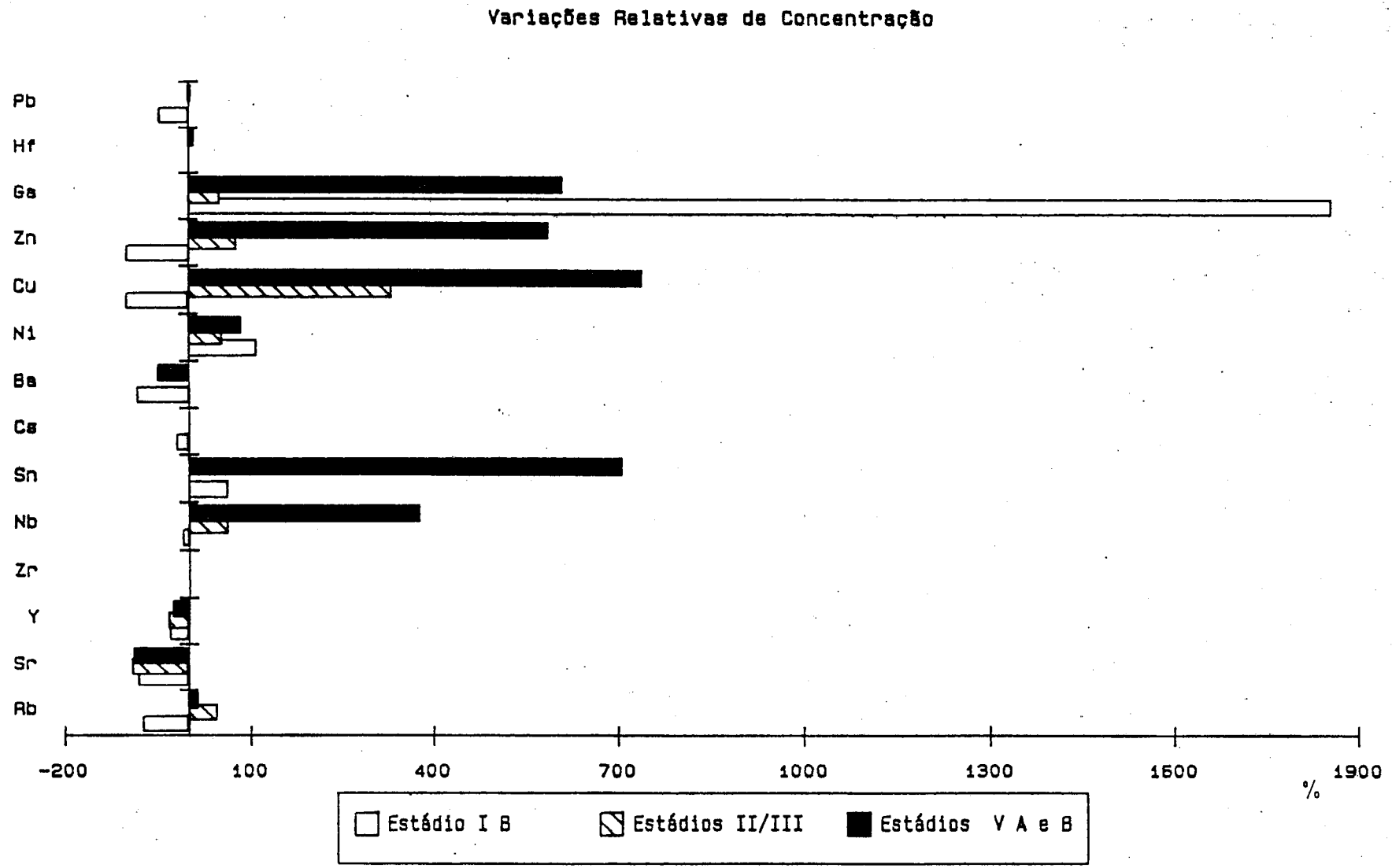


Fig.10.21- Variações relativas de concentração dos elementos menores no processo metassomático de formação de distintos estádios evolutivos dos "skarns".

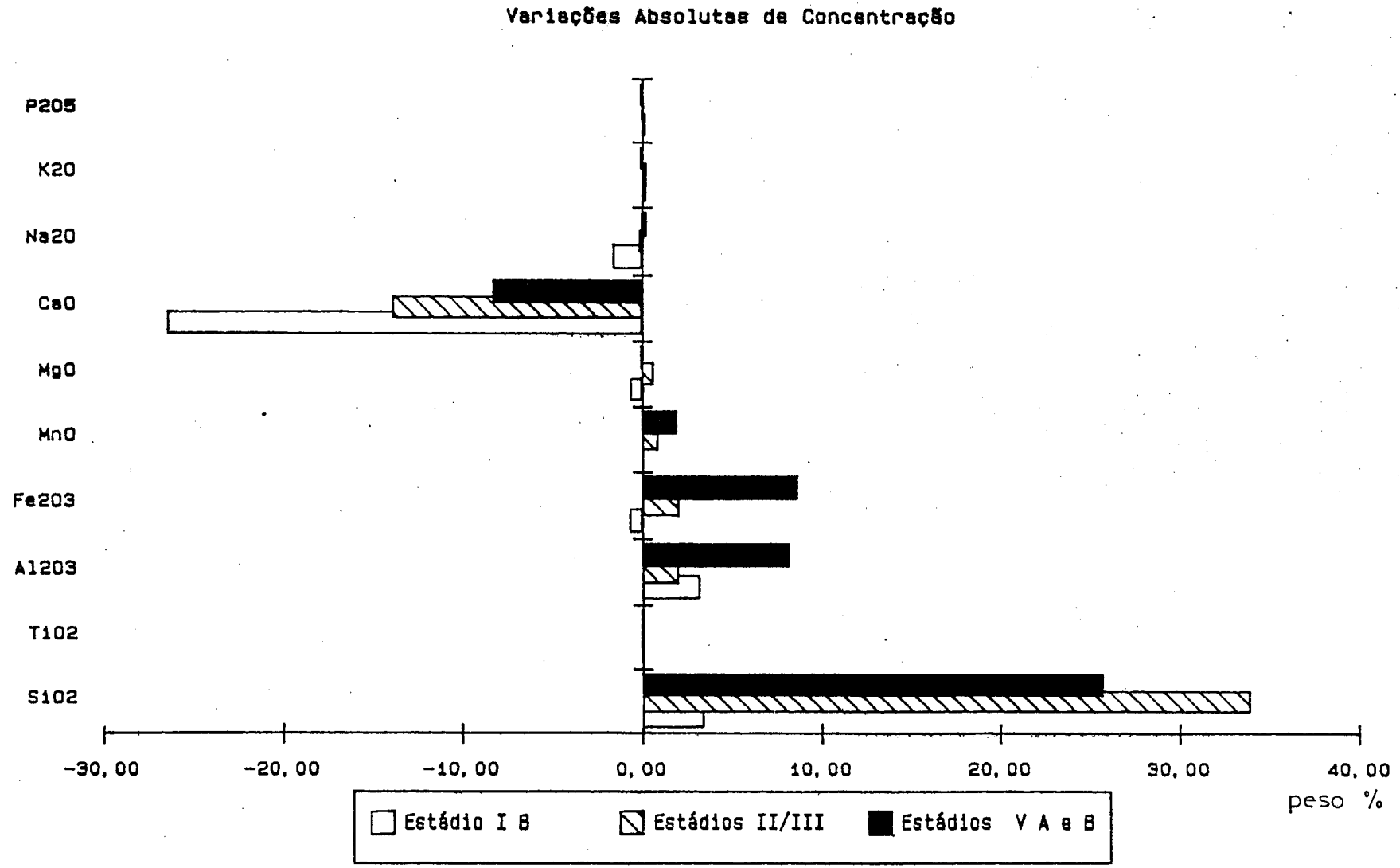


Fig.10.22- Variações absolutas de concentração dos elementos maiores no processo metassomático de formação de distintos estádios evolutivos dos "skarns".

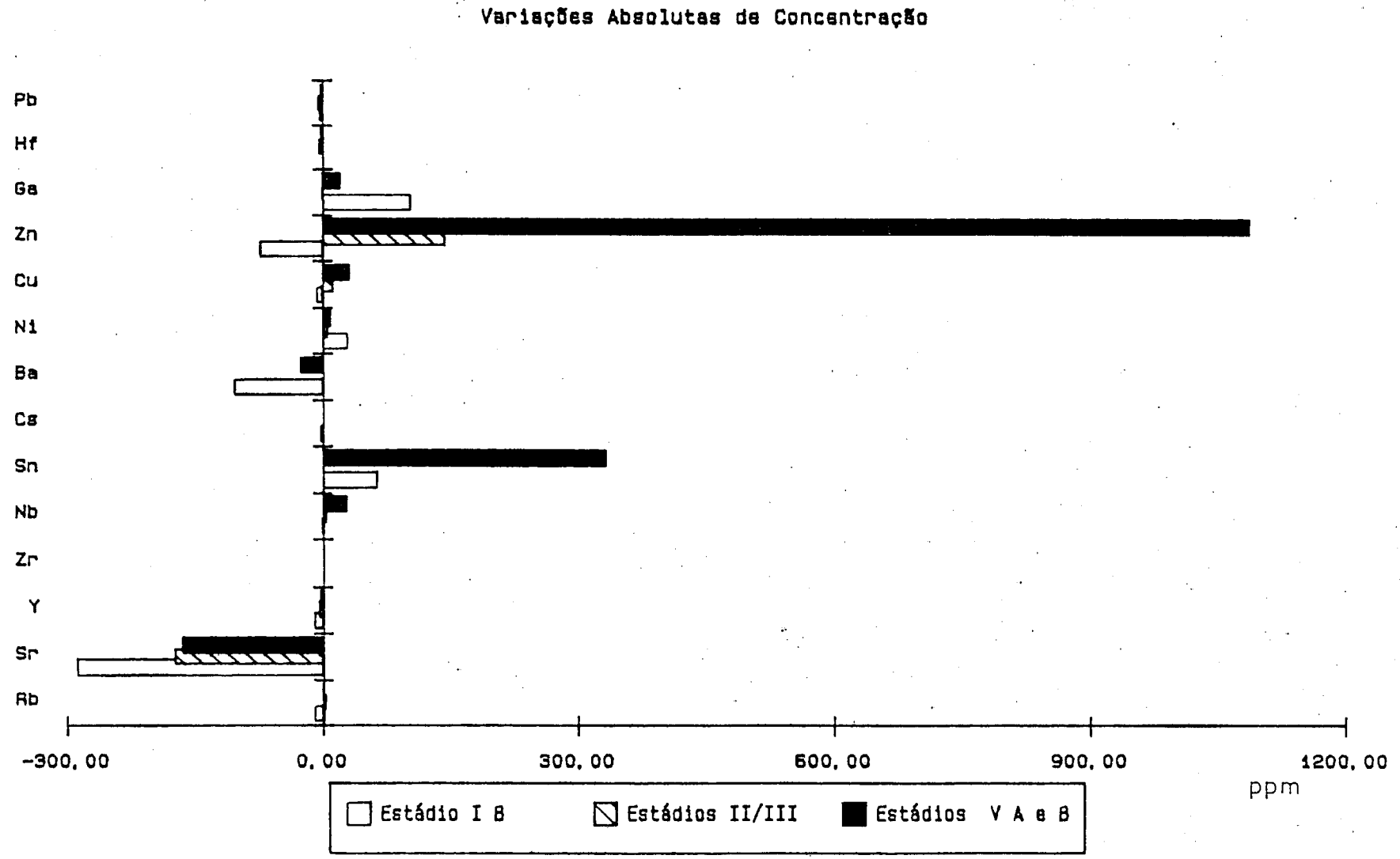


Fig.10.23- Variações absolutas de concentração dos elementos menores no processo metassomático de formação de distintos estádios evolutivos dos "skarns".

Localizadamente observam-se algumas cavidades geódicas preenchidas por clinozoisite e prenite, a que se associa esporadicamente clorite.

Estas cavidades geódicas testemunham um notável aumento de porosidade que serviu, como na oportunidade se referiu, à formação de belos cristais automórficos de idocrase (ido 2). Todavia, no caso vertente esta idocrase não chegou a formar-se. A densidade da amostra 85.23 é 3.24.

A amostra 84.14 representa uma frente metassomática entre as paragéneses do estádio II e do estádio III. O estádio II está materializado pela sucessão de microleitos de volastonite+clinopiroxena(Cpx2) interdispostos com leitos de idocrase(ido1)+<clinopiroxena(Cpx1)>. O estádio III traduz-se por uma paragénese integrada por idocrase (ido2) associada às clinopiroxenas residuais <Cpx1> e <Cpx2>. O estádio V começa tenuemente a esboçar-se nesta rocha com raríssimos grãos de granada (Gr2) e scheelite. Globalmente é inquestionável que esta amostra representa o contacto entre os estádios II e III. A densidade da amostra 84.14 é 3.17.

A amostra 519 constitui um belo granatito do estádio Va, que contacta directamente com o mármore. A sua paragénese, bem fresca, comporta naturalmente granada (Gr2), a que associam clinopiroxenas residuais, principalmente (Cpx2), scheelite, fluorite, calcite geódica, escassas idocrases residuais e escapolite localizada. Observam-se ainda minerais opacos sincrónicos e/ou posteriores ao estádio V, em sobreposição à paragénese ora referida. A blenda, que contem numerosas exsoluções de calcopirite, ocorre em quantidade significativa. A ela se associam bismutinite, pirite II e pirrotite, que tanto aparece fresca, como transformada em marcassite ou pirite II. A densidade da amostra 519 é 3.36.

A luz dos dados anteriores e tendo presente que as variações estudadas foram estabelecidas entre os mármores iniciais e cada um dos estádios visados, a análise das figs. 10.17 a 10.23, conduz-nos às conclusões seguintes:

10.1.9.1 Estádio I B

O traço dominante da formação do primeiro idocrasito a partir do

mármore, ou da paragénese dos estádio I A é, sem dúvida, a forte descalcificação observada. A pronunciada perda de CaO e CO_2 foi acompanhada pela oxidação da matéria orgânica originalmente existente no mármore. Estes fenómenos constituiram a causa próxima da considerável redução de massa que acompanhou esta transformação (44 %).

Apesar do carácter francamente negativo do balanço mássico deste episódio metassomático, alguns constituintes foram introduzidos no sistema ou nele enriquecidos. Com efeito, o aparecimento das novas fases minerais fica a dever-se, para além das alterações verificadas nas condições termodinâmicas reinantes, à introdução de SiO_2 e de Al_2O_3 no sistema pelo fluído metassomatizante.

As ligeiras reduções sofridas pelo MgO e pelo Fe_2O_3 revelam que o fluído era pobre naqueles componentes. Estes devem ter assumido um comportamento "perfeitamente inerte" na acepção de Fonteilles (1978), limitando a quantidade de calco-silicatos formados neste episódio. As aludidas quantidades foram consequentemente determinadas pelo somatório dos teores daqueles elementos ja existentes nos mármores com os introduzidos no sistema pelo estádio Ia.

Pensamos que este macanismo pode ter fortes responsabilidades na fraca expressão volumétrica assumida pelo estádio I B.

A subtil perda de Na_2O prende-se concerteza com a destruição da plagioclase existente na fase greso-pelítica metassedimentar residual dos mármores.

Neste estádio são ainda de salientar:

- a introdução discreta mas significativa de estanho;
- o aumento do teor de gálio, ligado à variação de Al_2O_3;
- a lexiviação do zinco, possivelmente chegado ao sistema no estádio I A;
- a considerável perda de estrôncio, por certo associada à forte descalcificação ocorrida.

10.1.9.2 Estádios II/III

Em termos volumétricos a vertente amostra integra predominantemente a associação de leitos de volastonite e de idocrase, e de modo subordinado o idocrasito II.

Estas constituição mineralógica transparece claramente no incremento substancial observado nos teores de SiO_2, responsável pela génese da volastonite e da clinopiroxena (Cpx2). Os aumentos mais moderados de Fe_2O_3 e de Al_2O_3 traduzem preferencialmente a formação da idocrase II descrita.

A descalcificação anteriormente encetada continua a verificar-se nestes estádios conquanto que de modo menos intenso, como aliás seria de esperar. Tal como no estádio I B o comportamento do Sr configura a descalcificação.

As variações positivas do cobre e do zinco são estranhas a estes episódios e explicam-se pela presença das fases tardias metálicas supra mencionadas.

Em suma:

- A ajuizar pelo balanço verificado, o fluído reagente no estádio II possuía uma composição eminentemente silicatada, sendo praticamente destituído de alumina. Nele o ferro era presumivelmente escasso dada a fraca expressão da clinopiroxena (Cpx2).

- No estádio III o fluído metassomatizante era por certo preferencialmente aluminoso e muito mais pobre em SiO_2 que o anterior. O ferro constituia já nele um elemento relativamente abundante, tendo sido adicionado ao sistema.

10.1.9.3 Os Estádios Va e Vb

O estádio V de metassomatose, em que pensamos que ocorre a introdução de tungsténio no sistema, é tal como o estádio anterior, marcado por uma aluminização intensa. Na verdade o conteúdo em sílica não se altera substancialmente em ordem aos estádios predecessores.

O ferro é também acrescentado significativamente ao sistema no estádio V, mais que em qualquer um dos estádios anteriores, sublinhado o carácter álumino-sílico-ferrífero do fluído.

A descalcificação observada é naturalmente menor que a dos estádios transactos.

A proveniência de Valdarcas da amostra recolhida para representar este estádio justifica o incremento verificado no manganês.

A inobservância de variação de fósforo explica-se muito provavelmente pela inexistência ou pelo desenvolvimento muito reduzido do

estádio III. Com efeito, contrariamente a muitos outros granatitos de estádio V, a amostra observada não possui apatite.

O estanho é adicionado de modo significativo à rocha sólida, em concentrações nunca anteriomente atingidas.

O zinco e um pouco de cobre vêm os seus teores subir por ocasião dos fenómenos posteriores a este estádio, especialmente no decurso da formação dos sulfuretos.

10.1.10 A formação da scheelite

As principais formas de jazida do tungsténio, mineralogicamente expresso nas fases scheelite e molibdoscheelite, inserem-se reconhecidamente nos contextos de "skarn".

Entre os diversos focos de atenção que presentemente ocupam os geólogos que se dedicam ao estudo destes tipos de mineralização, o conhecimento da origem, modo de transporte e precipitação do tungsténio merecem lugar de destaque.

Das metodologias utilizadas por aqueles autores para o estudo do comportamento deste elemento em sistemas hidrotermais, destacamos:

- análise das fases minerais a ele espacialmente associadas;
- cálculo dos equilíbrios termodinâmicos heterogéneos correlativos;
- estudo experimental das solubilidades das fases que contêm tungsténio;
- estudo das reacções de complexação do tungsténio no seio de soluções aquosas.

10.1.11 O transporte do tungsténio

Ivanova (1986), num trabalho em que discute as formas de permanência e de transporte do tungsténio em soluções hidrotermais, em cujo teor nos apoiaremos para a síntese que se vai seguir, escreve "A forma de migração de um elemento mineralizador é, para dadas condições físico-químicas, a forma mais provável e quantitativamente predominante da sua ocorrência em soluções hidrotermais". É com base neste postulado, genericamente aceite, que vários autores têm investigado o comportamento do tungsténio (W) em soluções hidrotermais.

Uma das hipóteses inicialmente postas para o transporte do tungsténio consistia na forma de cloretos simples.

Os cálculos de volatilidade de Krauskopf (1964) in Ivanova (1986) provaram que os compostos de cloreto de tungsténio existentes no seio de sistemas anidros, só podem ocorrer a pressões parciais de HCl e de Cl_2 muito altas, normalmente não alcançadas nos meios naturais.

Barabanov (1961) in Ivanova (1986) demonstrou por comparação das entalpias de dissolução que os cloretos de tungsténio contidos em soluções alcalinas se encontram fortemente hidrolizados.

Ivanova (1966 e 1972) contribuiu para o abandono da hipótese do transporte sob a forma de cloretos, ao mostrar que as reduzidas pressões parciais dos halogenetos de tungsténio, em sistemas análogos às soluções hidrotermais, eram claramente impeditivas do envolvimento daqueles halogenetos na mobilização do tungsténio.

Numa abordagem diferente do problema, vários foram os autores que reconheceram que as soluções salinas constituem bons solventes dos compostos de tungsténio. Nesta linha Foster (1977) e Boky & Anikin (1956) in Ivanova (1986) concluiram que a solubilidade da scheelite, em soluções fortemente alcalinas, aumenta de modo pronunciado em função da temperatura. Bryzgalin (1976a) in Ivanova (1986) chama também a atenção para o facto de que a solubilidade de $WO_3.H_2O_{cryst}$ em soluções aquosas salinas de NaCl e KCl entre 0.02 e 2.00 M, a temperaturas de 300º a 400º, pode conduzir a concentrações de W de 5.4 gr/l.

Alguns trabalhos efectuados em sistemas envolvendo o ácido tungstítico, $H_8[Si(W_2O_7)_6]$, conduziram a conclusões importantes sobre a forma de permanência do tungsténio nas soluções hidrotermais. Ivanova & Khodakovsky (1968, 1972) salientam que as formas monoméricas de W possuem domínios preferenciais de ocorrência. Assim o WO_4^{2-} seria a forma predominante a altas temperaturas em meios fraca e fortemente alcalinos, enquanto que o HWO_4^- preferiria a região neutra, sendo a forma H_2WO_4 a principal no domínio ácido. As proporções relativas daqueles monómeros permanecem, todavia, uma incógnita dado o desconhecimento das constantes de dissociação do ácido tungstítico a altas P-T. Segundo Ivanova (1986) os estudos de Bryzgalin et al (1971), Duncan & Kepert (1961, 1962) e Ivanova e Khodakovsky (1972) permitiram localizar no espaço pH-T o início da polimerização dos compostos de W. Das conclusões que obtiveram ressalta o desvio da fronteira "formas monomé-

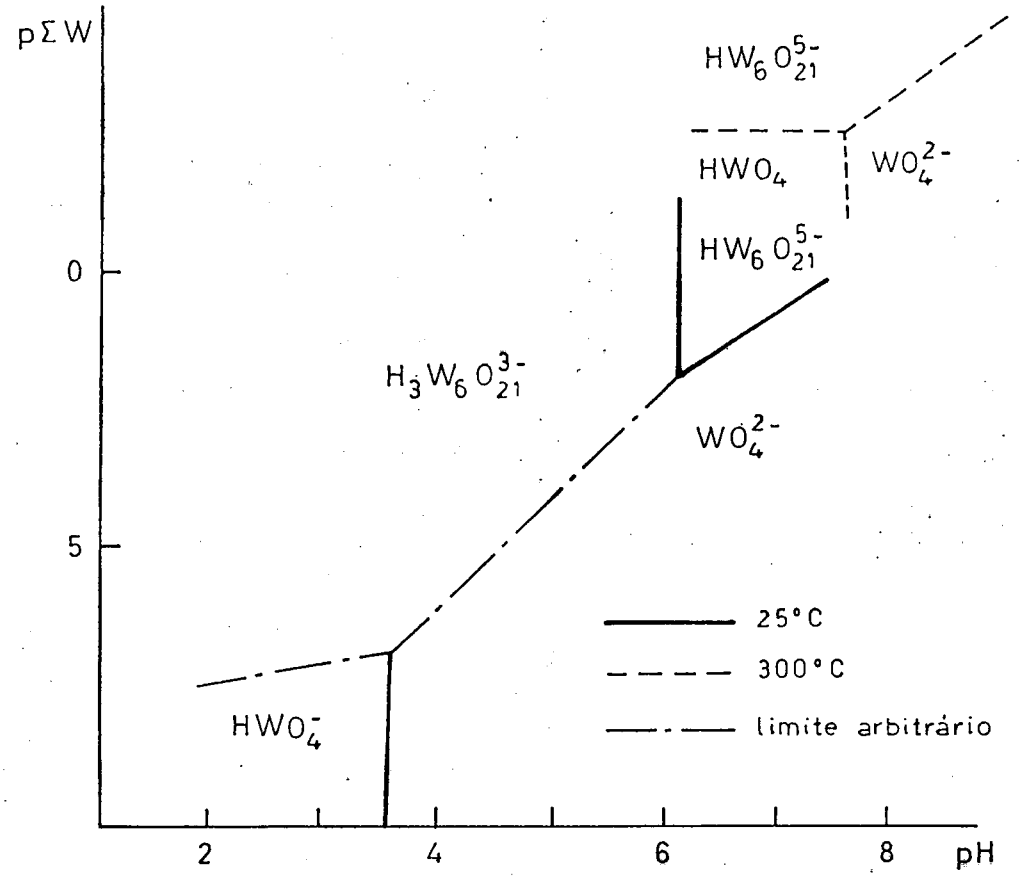


Fig.10.24- Relações entre as formas mono e poliméricas de tungsténio em solução, a várias temperaturas. Extraído de Ivanova e Khodakovsky, 1972.

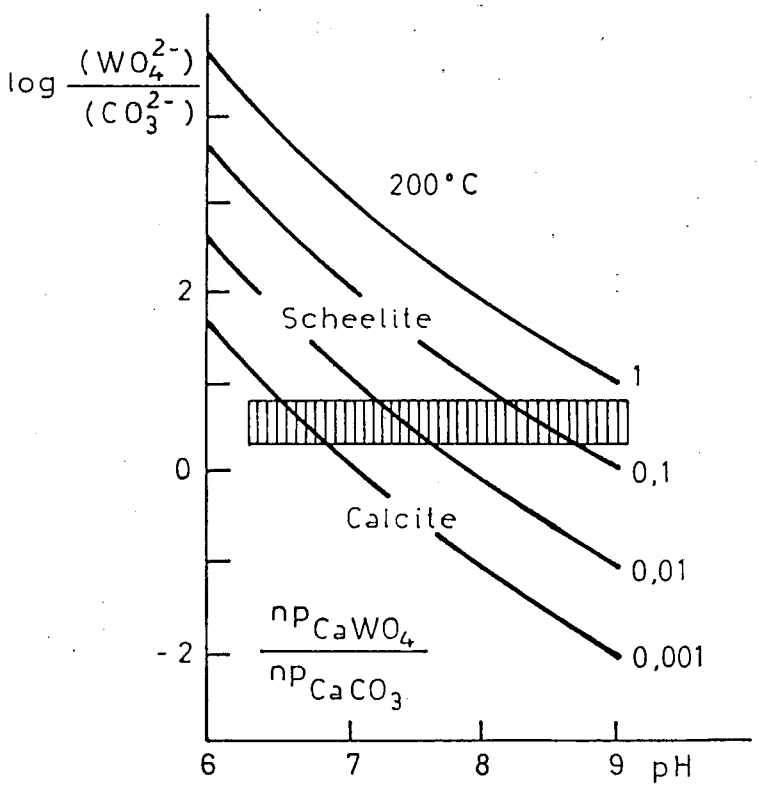


Fig.10.25- Formação de Scheelite ou de calcite como função do pH. As curvas representam diferentes cocientes entre as concentrações totais de tungstato e de ácido carbónico + CO_2. Diagrama segundo Ryzhenko (1965) in Barabanov (1971)

ricas/formas poliméricas" para valores de W muito elevados, inexistentes na natureza, à medida que a temperatura sobe. Tal facto aponta no sentido do predomínio das formas monoméricas (WO_4^{2-}, HWO_4^-, H_2WO_4), no âmbito das temperaturas atribuídas às soluções hidrotermais. Ivanova (1986) adianta que para temperaturas da ordem de 300·- 400· C, pH levemente ácido ou levemente básico e concentrações de W em solução iguais ou inferiores a 10^{-4} mol/l, o tungsténio só existe sob formas monoméricas.

Conquanto que possível, a coexistência de formas poliméricas de W com formas monoméricas só é possível para condições de pH e concentração total de W muito específicas, fig. 10.24.

Com especial interesse para os nossos trabalhos são as conclusões de Jander et Fiedler (1961) in Ivanova (1986), que sublinham o facto de a presença de fluor nas soluções hidrotermais limitar severamente a possibilidade de ocorrência de complexos poliméricos de W. Segundo estes autores a substituição do oxigénio por fluor no anião WO_4^{2-} conduz à formação de iões $WO_2F_4^{2-}$ monoméricos. Buslaev e Davidovich (1965) e Schmitz-Dumont & Pogenhoff (1954) in Ivanova (1986) preconizam que se no sistema $KF-WO_3-H_2O$ a relação F/W fôr 3 ou 4, formar-se-ão respectivamente compostos de $K_2[WO_3F_2]$ e $K_2[WO_2F_4]$, que se dissociam em $WO_3F_2^{2-}$ e $WO_2F_4^{2-}$ em solução.

Kolonin & Shironosova (1972), citados por aquela autora, mostraram experimentalmente que os tiocomplexos somente podem participar no transporte do W a temperaturas inferiores a 150· C. Em Covas, conforme ficou oportunamente expresso, as relações petrográficas observadas traduzem que a formação de sulfuretos nos "skarns" unicamente se processa após a precipitação da scheelite I. Em face dos dados disponíveis não se põe obviamente a hipótese, mesmo que remota, de o enxofre ter participado activamente no transporte do tungsténio.

Do exposto resulta que as formas mais prováveis de transporte do tungsténio em solução são os hidroxi-complexos WO_4^{2-}, HWO_4^-, H_2WO_4 e os oxi-fluor-complexos.

Em Covas, a abundância de fluorite nas paragéneses do estádio V de metassomatose, e a sua íntima associação à scheelite I, permitem admitir com certa segurança, à luz dos elementos atrás referidos, que o transporte do tungsténio em solução se efectuou sob a forma de oxi-fluor-complexos, não nos sendo possível especificar concretamente qual

das suas formas em virtude do desconhecimento das respectivas constantes de estabilidade a alta temperatura.

10.1.12 A deposição do tungsténio

Os aspectos texturais da scheelite ocorrente nos "skarns" de Covas apontam no sentido de uma formação por precipitação. Não são visíveis sintomas de zonamentos nem de substituições de outras fases minerais. A distribuição homogénea da scheelite sobre a paragénese dos estádio Va de metassomatose, sem especial aptência por qualquer das fases integrantes, sugere a sua precipitação a partir do fluído, por insolubilização.

Posto o papel determinante que o fluor parece ter desempenhado na constituição dos oxi-fluor-complexos transportadores do tungsténio primário nos "skarns" do jazigo de Covas, é por certo a instabilização daqueles complexos, que está na causa próxima da precipitação da scheelite.

Ryzhenko (1965), citado por Barabanov (1971) sublinha o papel do pH e da fugacidade do CO_2 no controle da precipitação da scheelite a partir de soluções inicialmente alcalinas, fig. 10.25.

Autores como Barabanov (1971) sustentam que a mineralização scheelítica dos "skarns", cujo tungsténio é transportado em soluções alcalinas, está ligada à queda de alcalinidade do meio como consequência da fixação dos alcalis em solução pelo processo de anfibolização das piroxenas e sericitização das plagioclases.

As observações de Covas não são, em muitos casos, compatíveis com esta interpretação na medida em que granatitos do estádio V, quer os distituídos de clinopiroxena, quer os que possuem clinopiroxena não anfibolizada, nos surgem fortemente mineralizados. O mesmo é válido para os granatitos ricos em plagioclase não sericitizada. Não existem, por outro lado, transformações no seio destes "skarns" que ilustrem alcalinizações contemporâneas da mineralização.

Ivanova (1988) escreve: "A deposição da scheelite depende da actividade de Ca^{2+} nas soluções, sendo controlado por factores correlacionados: temperatura, pH, composição das soluções mineralizadoras".

O conhecimento que adquirimos pelo estudo de mais de seiscentas

lâminas e superfícies polidas dos "skarns" de Covas facultou-nos alguns elementos que podem prestar um contributo útil para a compreensão da precipitação de scheelite. Entre eles são de destacar:

- a íntima associação petrográfica entre scheelite e fluorite;
- o aparente papel inibidor exercido pela presença de escapolite sobre a formação de scheelite;
- a forte alcalinização verificada nos níveis metassedimentares greso-pelíticos da área do jazigo;

Para além de a co-precipitação da scheelite e da fluorite reforçar a convicção de que o tungsténio e o fluor se encontram ligados à mesma forma de transporte, as observações referidas sugerem que:

1. A presença localizada de escapolite nos "skarns" do estádio V, manifesta um aumento local da fugacidade de CO_2. A diminuição drástica ou o desaparecimento de scheelite na vizinhança destes pontos, pode ser interpretada como consequência da redução da actividade do CaO no fluído, imposta pelo incremento daquela fugacidade, ao induzir a formação de escapolite e da calcite que lhe aparece associada.

2. A forte alcalinização ocorrida nos greso-pelitos anexos aos "skarns" pode ter sido motivadora da queda de alcalinidade que alguns autores invocam como condição necessária para que o incremento da actividade de CaO induza a precipitação da scheelite.

A evidência petrográfica e composicional do Domo de Covas é compatível com um mecanismo de deposição do tungsténio nos "skarns", traduzível pelos equilíbrios hipotéticos abaixo indicados, representativos da formação da scheelite e da fluorite.

$$(K,Na)_2[WO_2F_4] + 3\ CaO = 2\ CaF_{2(sol)} + CaWO_{4(sol)} + (Na,K)_2O$$

e/ou

$$(K,Na)_2[WO_3F_2] + 2\ CaO = CaF_{2(sol)} + CaWO_{4(sol)} + (Na,K)_2O$$

Desta guisa, parece-nos plausível admitir que a precipitação da scheelite nos "skarns" de Covas a partir dos fluídos do estádio V de metassomatose, cujo pH teria sido previamente controlado pelo fenómeno

de alcalinização dos greso-pelitos encaixantes, se deve ao facto de a reduzida fugacidade de CO_2 permitir o aumento da actividade de CaO para valores que induzem a instabilização dos oxi-fluor-complexos e consequentemente conduzam à precipitação da scheelite e da fluorite, fig. 10.25.

Este mecanismo de controle em que a fugacidade elevada do CO_2 determina uma redução da actividade do CaO no fluído, permite inclusivamente explicar por que motivo os fluídos produtivos não depositam directamente scheelite sobre os mármores.

Os estudos termodinâmico-químicos e de inclusões fluídas que temos projectados para o futuro, permitirão concerteza, se não comprovar ou infirmar este modelo, pelo menos contribuir significativamente com importantes dados esclarecedores adicionais.

10.1.13 Origem do tungsténio

Bayer (1965) sustenta que o tungsténio de Covas "...já se encontrava no seu meio ambiente sedimentar original, onde foi acumulado singeneticamente por processos vulcânicos. Apenas experimentou deslocações e concentrações locais <u>in situ</u> por metamorfismo e processos metassomáticos de contacto."

As manifestações vulcânicas que observamos no Domo de Covas resumem-se muito modestamente ao kersantito que descrevemos, sem que sejam visíveis quaisquer indícios de ordem química ou petrográfica que sugiram influência daquela índole nos níveis mineralizados ou seus adjacentes.

O estudo que efectuamos sobre os mármores residuais no seio dos "skarns" de Covas, bem como a génese dos sucessivos estádios metassomáticos, não permitem acalentar a hipótese de o tungsténio já residir inicialmente no nível mineralizado. Cremos que aquele elemento foi efectivamente introduzido no sistema.

Com efeito, Ivanova (1986) concluiu, pela análise dos dados de distribuição do tungsténio em rochas magmáticas e sedimentares, que os processos intervenientes na génese destes dois grupos rochosos são incapazes de conduzir a concentrações importantes naquele elemento.

Conforme deixamos atempadamente expresso o tungsténio é, pela primeira vez introduzido no jazigo em quantidades significativas,

durante o estádio V de metassomatose, sob a forma de scheelite I no interior dos "skarns" e de volframite no "endoskarn" e/ou nos aplito-pegmatitos.

Os mecanismos da metassomatose e os balanços mássicos semi-quantitativos que efectuamos, indicam que o fluído mineralizador não continha teores elevados em tungsténio, nem tal é necessário dado o potencial concentrador daqueles processos na retenção ("filtragem química") deste elemento e os enormes volumes de "água" envolvidos.

O facto de as quantidades de fluídos residentes nos metassedimentos não serem suficientes para explicar os volumes necessariamente envolvidos na metassomatose, Fonteilles (1986), faz apelo também a uma comparticipação de outra origem na constituição dos fluídos metassomáticos.

Autran et al (1980) defendem que "...a identificação de uma «assinatura magmática» nos minerais hidrotermais ou nos fluídos constitui uma indicação positiva da existência de uma mineralização em tungsténio em profundidade".

Fonteilles & Garcia (1985) sustentam que a presença de uma granada de composição mista grossulária-almandina (Espessartite) nos "skarns" mineralizados, semelhante à granada (Gr2) de Covas, é indicativa de uma fonte magmática próxima.

Os estudos preliminares efectuados por Garcia et al (in prep) sobre os "skarns" de Covas identificam uma "assinatura magmática" no comportamento dos isótopos de enxofre ($^{34}S/^{32}S$).

Advogamos, pois que os fluídos responsáveis pela mineralização dos "skarns" do Domo de Covas tiveram uma origem magmática, se não na íntegra, pelo menos parcial.

Os elementos de que dispomos não permitem porém excluir, à priori, uma comparticipação de águas de infiltração, retidas nos metassedimentos, se bem que parcelar. Coloca-se portanto a interrogação sobre qual dos contributos é responsável pelo tungsténio mineralizador.

A possibilidade de o tungsténio, introduzido no meio pelo fluído do estádio V, ter sido incorporado por este a partir dos metassedimentos, no seu percurso até ao local do jazigo, merece alguma discussão.

Tal como ficou vincado no capítulo 7, a deslocação de fluídos através da porosidade em grande dos meios naturais, pressupõe que a

pressão fluída seja superior ou próxima da pressão sólida ($P_f \geq P_s$). Nestas condições a velocidade de deslocação do fluído é muito grande em ordem à velocidade a que se processam as reacções químicas. Consequentemente apenas é possível que, no seu trajecto, os fluídos tenham sofrido um pequeno efeito de difusão com as paredes com que contactaram, sendo muito improvável que tal processo bastasse para incorporar o tungsténio que mais tarde viria a mineralizar o Domo de Covas. Efectivamente postas em confronto as reduzidas espessuras de rocha sólida da "conduta" afectadas pelo processo metassomático difusivo, com o grande caudal de fluído escoado, rapidamente elas se veriam distituidas de todo o seu tungsténio, por elevado que fosse o seu teor inicial.

Mesmo se admitíssemos, por mera abstracção, que o fluído do estádio V incorporou o tungsténio em questão a partir dos metassedimentos, dificilmente se compreenderia por que motivo nenhum dos quatro primeiros estádios metassomáticos produziu mineralização, apesar de os fluídos correspondentes terem incidido sobre substratos composicionalmente análogos e de serem enquadrados pelo mesmo meio encaixante. Pelo menos o fluído do estádio IV possui um quimismo semelhante ao do estádio V, isto é, alcalino e rico em alumínio, possuindo as características necessárias à solubilização do tungsténio, se este existisse nos sedimentos, Pascal (1984), Ivanova (1986).

A evidência aponta consequentemente no sentido de que os fluídos metassomáticos sejam, pelo menos parcialmente, oriundos de meios magmáticos e que o tungsténio foi por essa fracção introduzido no sistema.

Todo este circunstancialismo advoga em favor de uma especificidade composicional do fluído gerador da mineralização, explicável pela conjuntura termodinâmica-química determinante de coeficientes de partilha dos transportadores do tungsténio favoráveis ao fluído, reinante por ocasião da sua separação do meio magmático parental, com que estava equilibrado.

CAPITULO XI - FASES TARDIAS DESENVOLVIDAS SOBRE OS "SKARNS" FORMADOS SOBRE MARMORES OU AQUELES ASSOCIADAS

As paragéneses primárias de "skarns" foram parcial ou totalmente transformadas por fases tardias, de carácter geralmente hidratado, que se desenvolveram selectivamente sobre as diferentes mineralogias de temperatura mais elevada. Estão nesse caso algumas das fases já citadas em capítulo anterior, aquando da abordagem dos minerais opacos. Nas linhas que se vão seguir trataremos aquelas que, pela abundância ou pelo significado especial, mais chamaram a nossa atenção. Dispensar-nos-emos de tratar de novo os opacos atrás referidos.

11.1 Anfíbolas

No interior dos "skarns" anteriormente tratados, ocorrem paralelamente com outras fases tardias, anfíbolas que, ou são claramente retromórficas de fases primárias, foto 2 estampa 29, ou são dependentes das suas desestabilizações, foto 2 estampa 20. Estão no primeiro caso as anfíbolas retromórficas sobre as clinopiroxenas dos "skarns", e no segundo as anfíbolas formadas na dependência da destruição das escapolites. Um terceiro tipo surge bordejando pirites que se situam no interior e na periferia dos veios plagioclásicos que irrompem no interior dos "skarns", foto 1 estampa 26.

Estas anfíbolas repartem-se essencialmente por dois grupos composicionais, de acordo com os critérios de nomenclatura devidos a Leake (1978). São eles o grupo cálcio e o grupo Fe-Mg-Mn, monoclínico.

Uma característica destas anfíbolas reside na sua forte dependência composicional em ordem ao substrato sobre que se desenvolvem.

O estudo petrográfico das propriedades ópticas destes minerais revelou um perfeita correspondência entre as composições determinadas à microssonda electrónica e as descrições encontradas nos manuais de petrografia clássica, pelo que nos eximimos de as transcrever.

A composição global destas fases e bem assim as suas variações podem ser avaliadas a partir das fig. 11.1 a 11.7, que situam amostras representativas de cada caso nos diagramas $Si/(Mg/Mg+Fe^{2+})$, Si/Fe^{3+}, $Si/(Na+K)_A$, Si/Na_B, $Si/(Ca+Na)_B$, Si/Ti, Si/Al^{VI}.

As anfíbolas do grupo cálcico são naturalmente as que se formam no

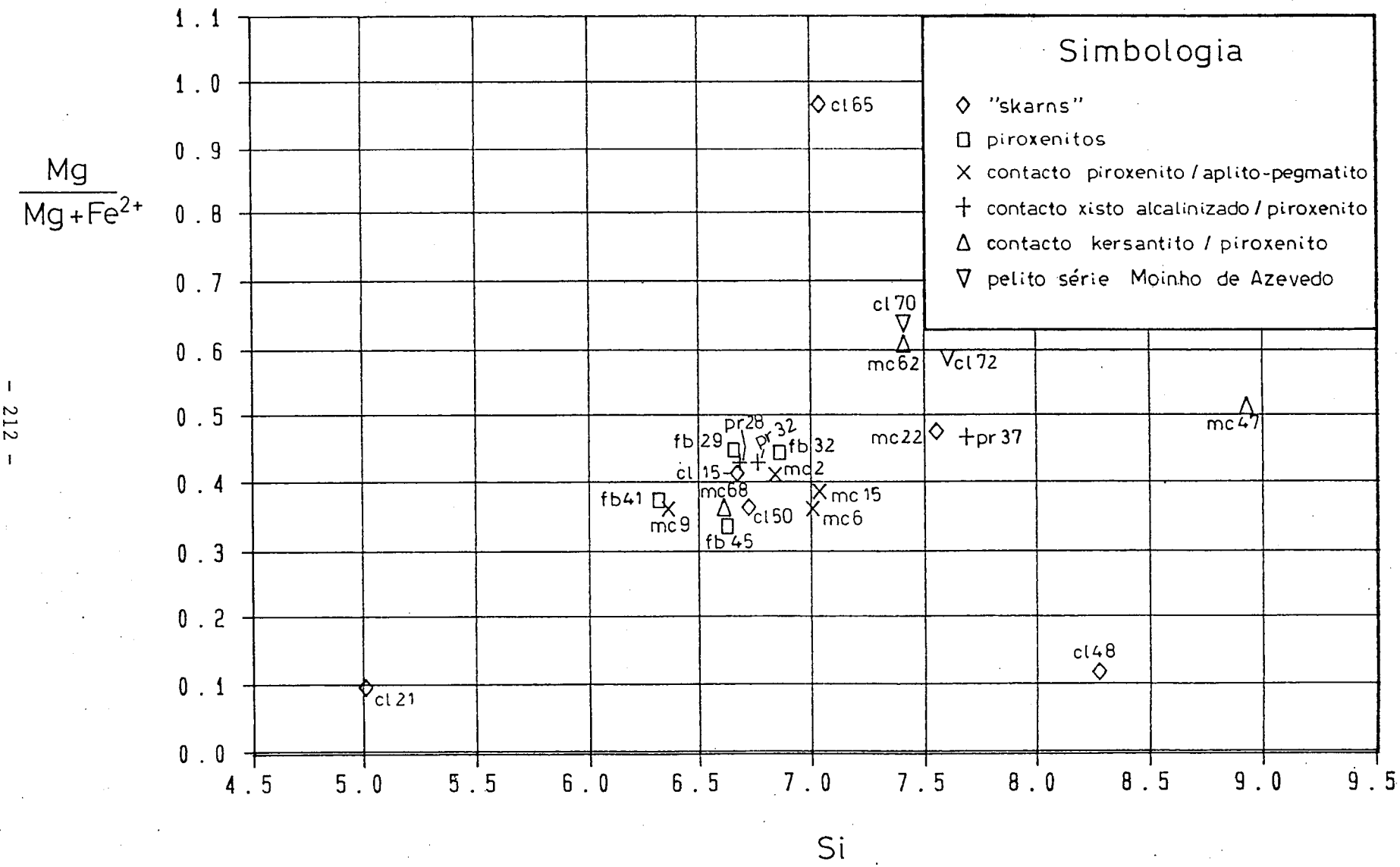


Fig. 11.1 - Diagrama Si - $\frac{Mg}{Mg+Fe^{2+}}$, expresso em número de moles, representativo das anfíbolas ocorrentes nos diferentes litótipos da região de Covas.

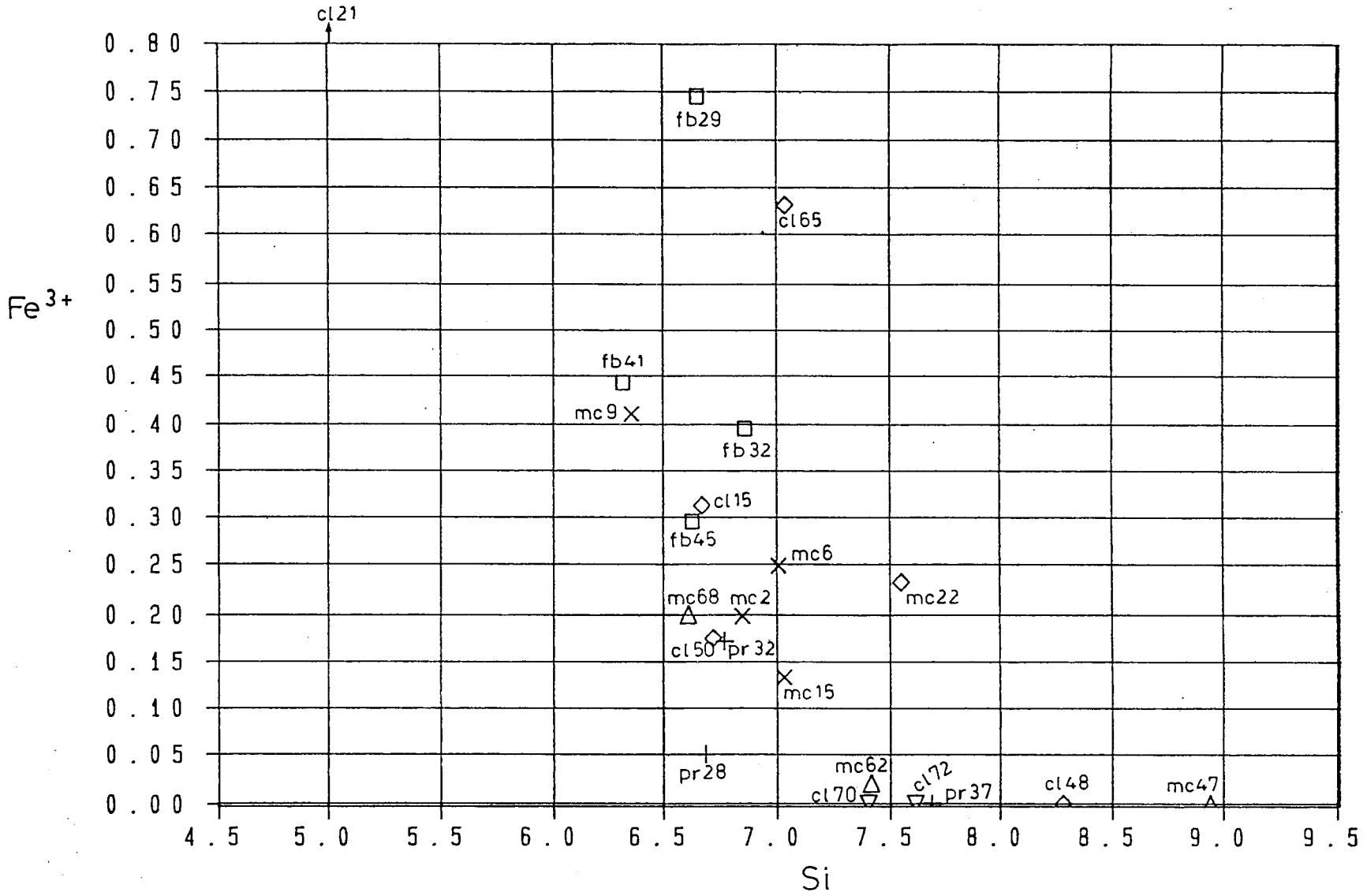


Fig. 11.2- Diagrama Si - Fe^{3+}, expresso em número de moles, representativo das anfíbolas ocorrentes nos diferentes litótipos da região de Covas. Foi utilizada a mesma simbologia que na fig. 11.1 .

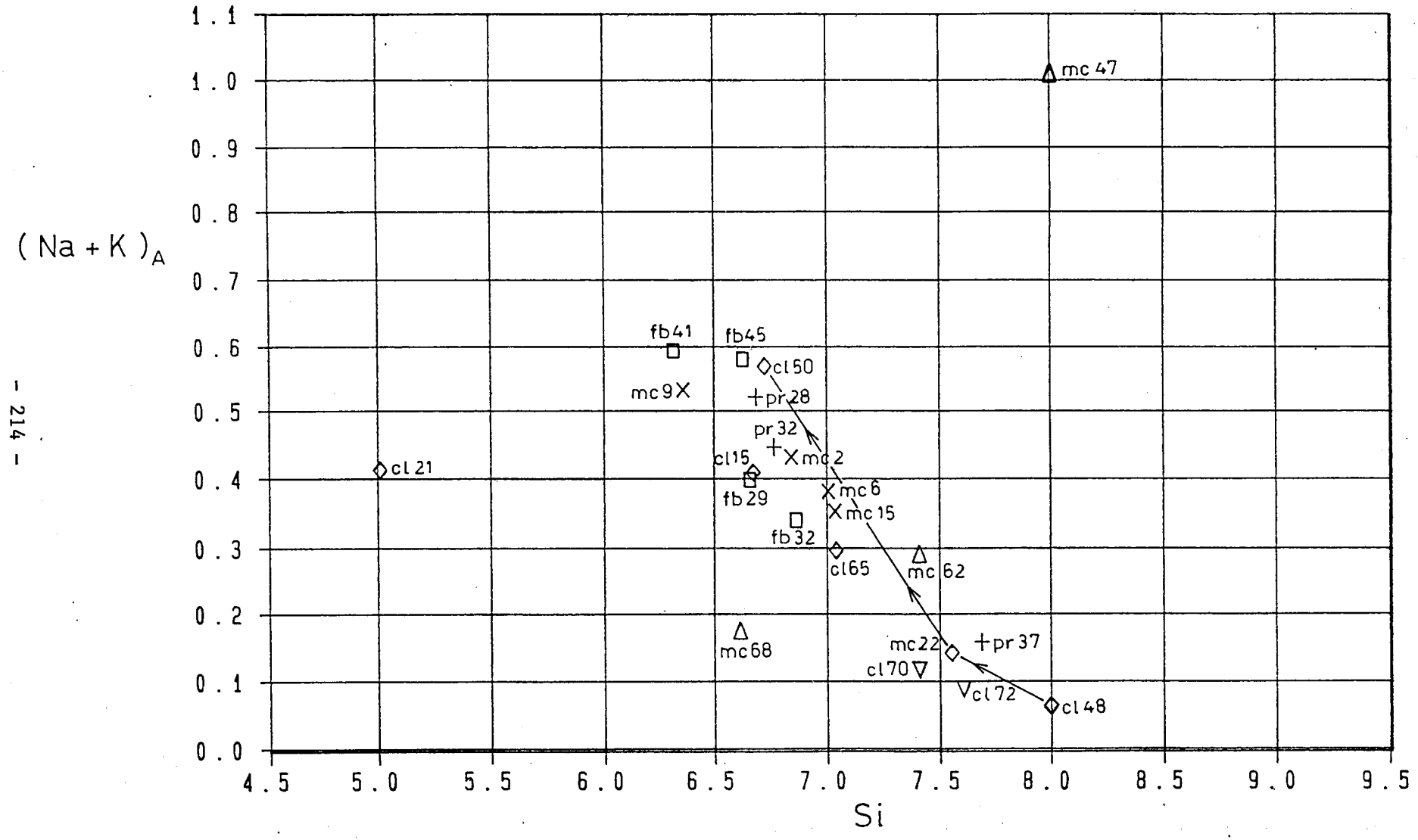


Fig. 11.3 - Diagrama Si - $(Na+K)_A$, expresso em número de moles, representativo das anfíbolas ocorrentes nos diferentes litótipos da região de Covas. Foi utilizada a mesma simbologia que na fig. 11.1 .

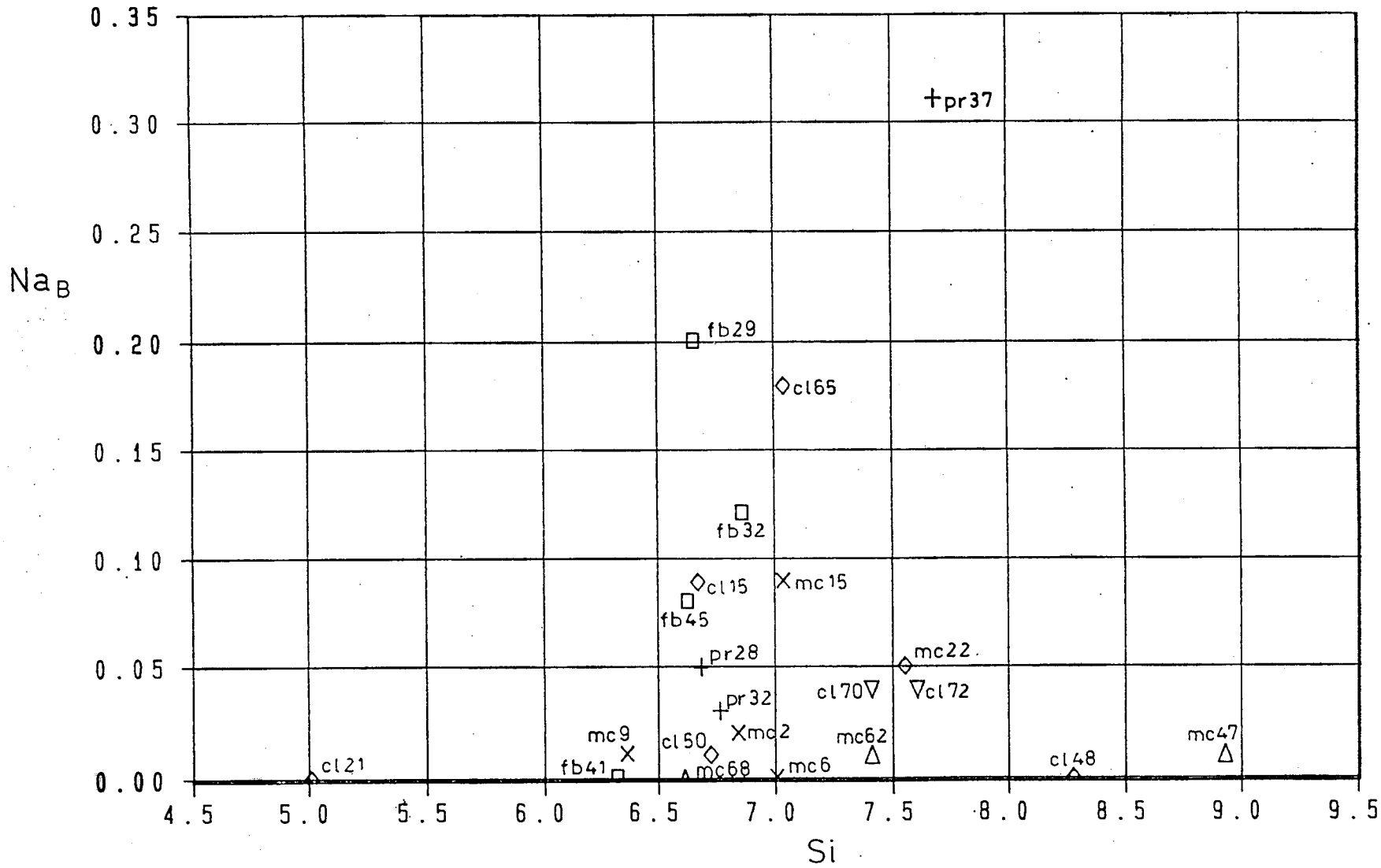


Fig.11.4 - Diagrama Si - Na_B, expresso em número de moles, representativo das anfíbolas ocorrentes nos diferentes litótipos da região de Covas. Foi utilizada a mesma simbologia que na fig.11.1.

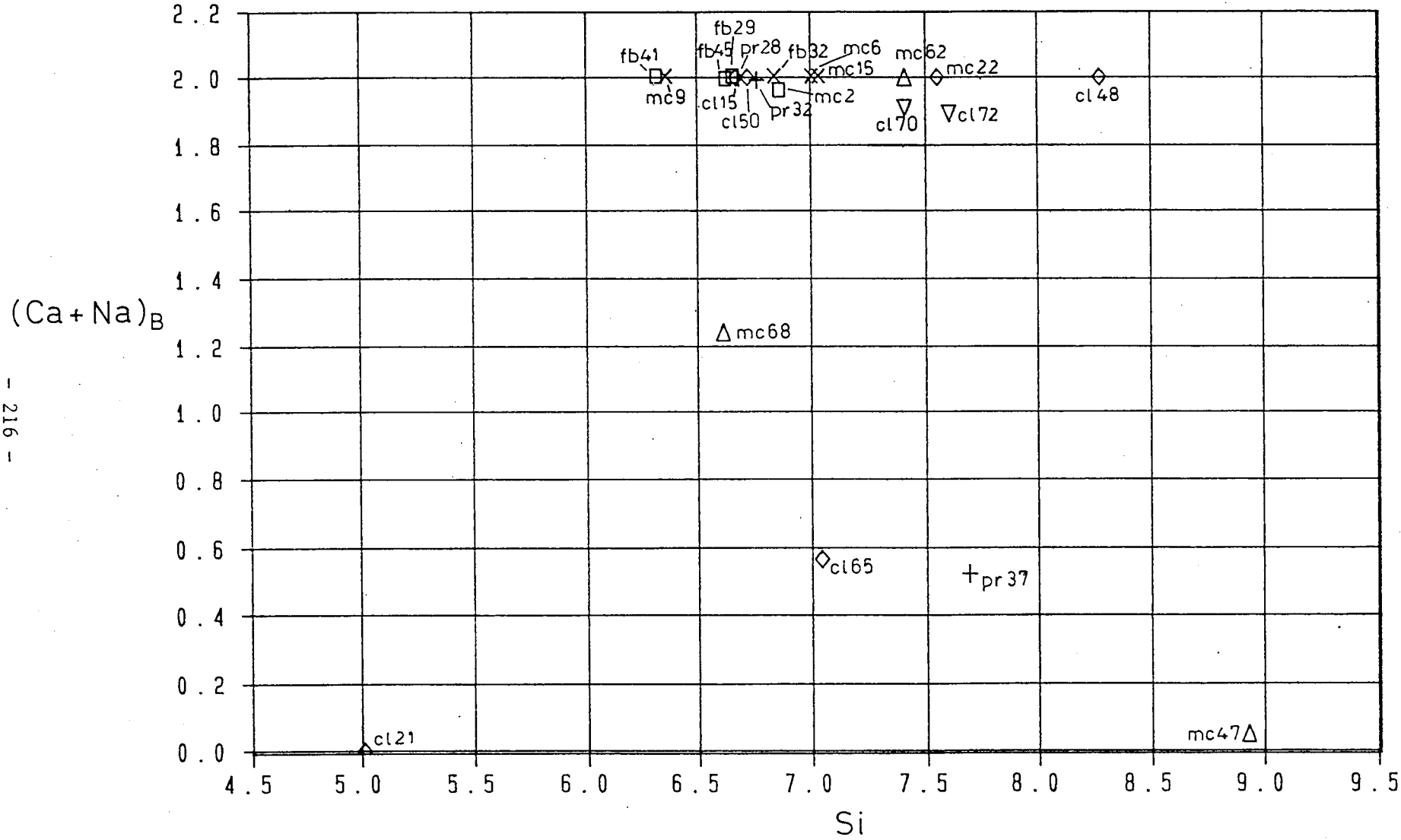


Fig.11.5 - Diagrama Si - $(Ca+Na)_B$, expresso em número de moles, representativo das anfíbolas ocorrentes nos diferentes litótipos da região de Covas. Foi utilizada a mesma simbologia que na fig.11.1.

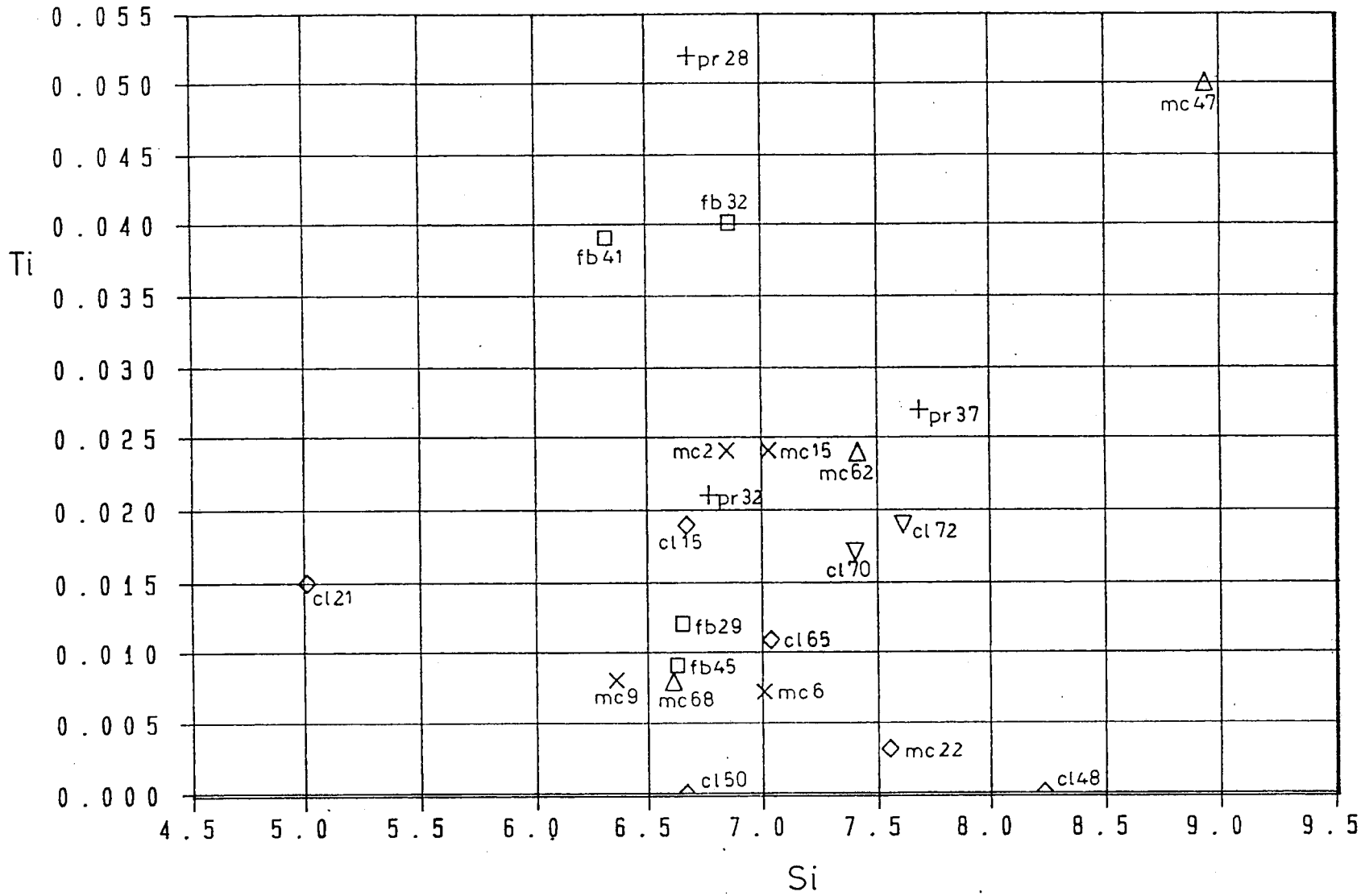


Fig. 11.6 - Diagrama Si - Ti , expresso em número de moles , representativo das anfíbolas ocorrentes nos diferentes litótipos da região de Covas. Foi utilizada a mesma simbologia que na fig. 11.1 .

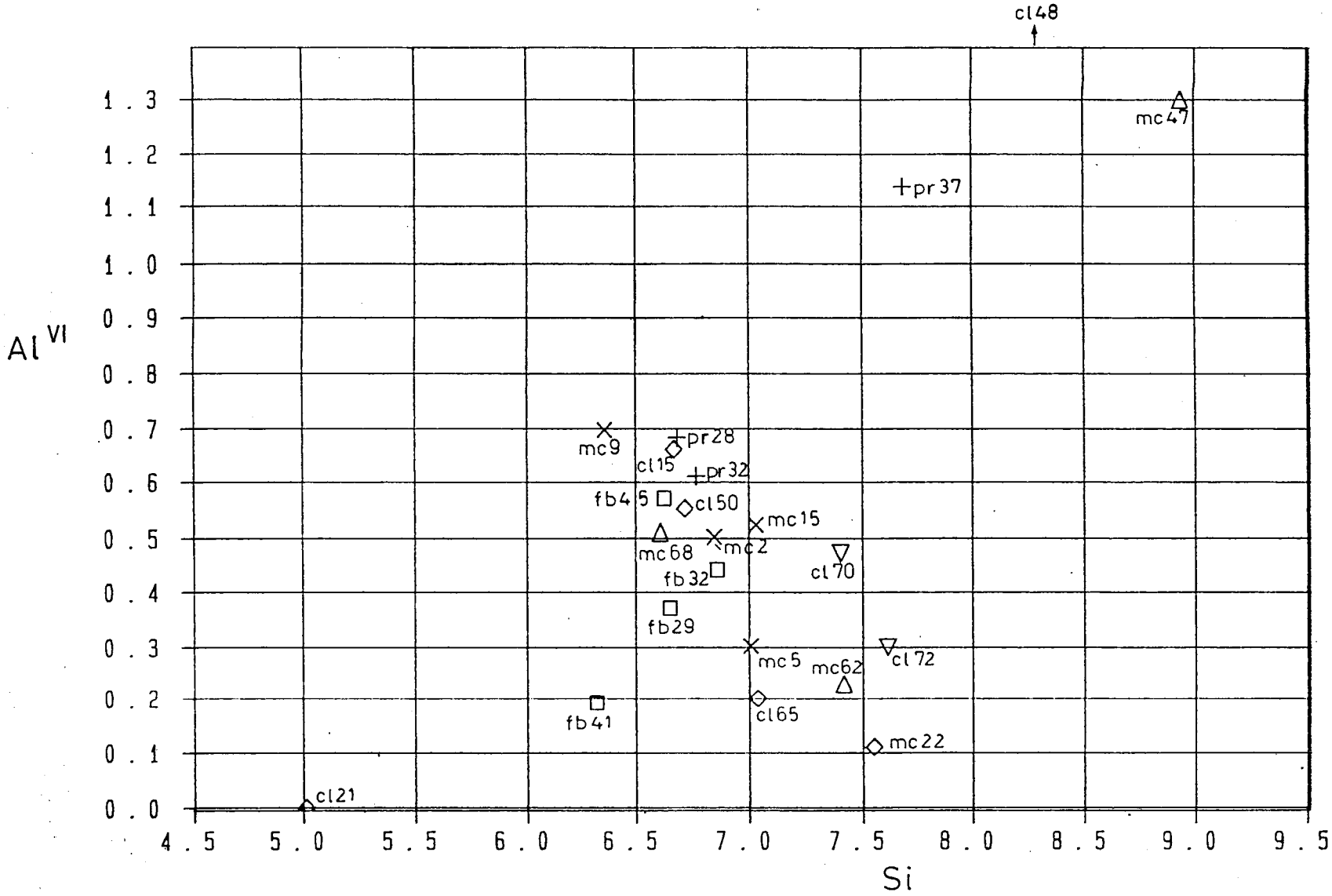


Fig.11.7 - Diagrama Si - Al^{VI}, expresso em número de moles, representativo das anfíbolas ocorrentes nos diferentes litótipos da região de Covas. Foi utilizada a mesma simbologia que na fig.11.1.

seio de massas em que o potencial químico do CaO é elevado. É o caso dos "skarns". Assim as retromorfoses das clinopiroxenas dos "skarns" primários dão aso à formação de anfíbolas, geralmente fibrosas, do grupo cálcico, de tipo ferro-actinolite (ex. análise cl48), fig. 11.8. Estas anfíbolas associam-se espacialmente, por via de regra, a minerais de gerações anteriores tais como clinopiroxena, Gr2, fluorite, scheelite, idocrase, escapolite, e a outros da sua própria geração, como são os casos de prenites, epídotos, quartzo, clorites, etc.

As anfíbolas retromórficas da piroxena possuem uma composição diferente quando se localizam na bordadura dos "skarns", próximo dos veios feldspáticos atrás citados ou dos aplito-pegmatitos, i.e. passam a composições ainda do grupo cálcico, mas com teores de $(Na+K)_A$ crescentes na função directa da proximidade àqueles meios feldspáticos. A sequência das análises cl48 (ferro-actinolite), mc22 (ferro-actinolite) e cl50 (horneblenda ferro-edenítica) efectuadas a distâncias progressivamente menores de veios feldspáticos, ilustram essa situação, figs. 11.3, 11.8 e 11.9.

As anfíbolas associadas à desestabilização da escapolite, que manifestam uma clara tendência para o idiomorfismo, são também do grupo cálcico, mas do subgrupo $(Na+K)_A < 0.50$ e $Ti < 0.50$ (ex. ferro-horneblenda, análise cl15), fig. 11.8. As fases mineralógicas associadas a esta anfíbola são as mesmas que ocorrem com as anfíbolas de retromorfose da clinopiroxena.

As anfíbolas que, no interior das zonas feldspáticas, moldam as pirites são do grupo Fe-Mg-Mn, variáveis entre grunerites, (ex. análise cl21) e magnésio-cumingtonites (ex. análise cl65), fig. 11.10, traduzindo variações da razão $Mg/(Mg+Fe^{2+})$. Estas anfíbolas aparecem conjuntamente com feldspatos, siderite, moscovites, apatite, clorite, quartzo e com a generalidade dos opacos anteriormente referidos neste contexto.

A sensibilidade composicional desta fase ao substrato em que se implanta evidencia, em nossa opinião, o carácter restrito e local dos equilíbrios responsáveis pela sua formação.

A fig 11.11 completa a classificação das anfíbolas de acordo com o critério supra mencionado.

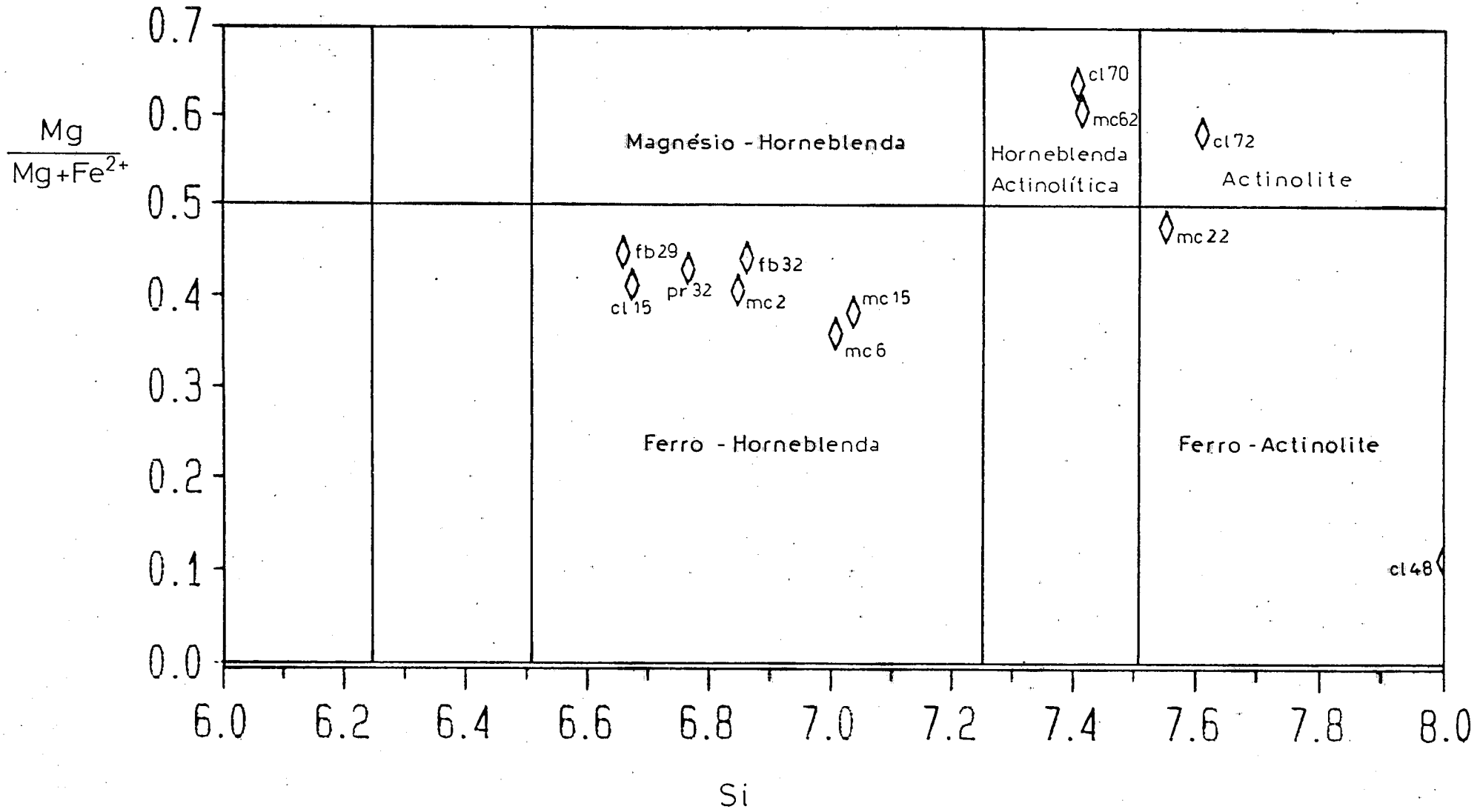


Fig.11.8 - Classificação das anfíbolas cálcicas ocorrentes nas diferentes rochas do distrito mineiro de Covas, de acordo com Leake (1978). Subgrupo $(Na+K)_A < 0,50$; $Ti < 0,50$.

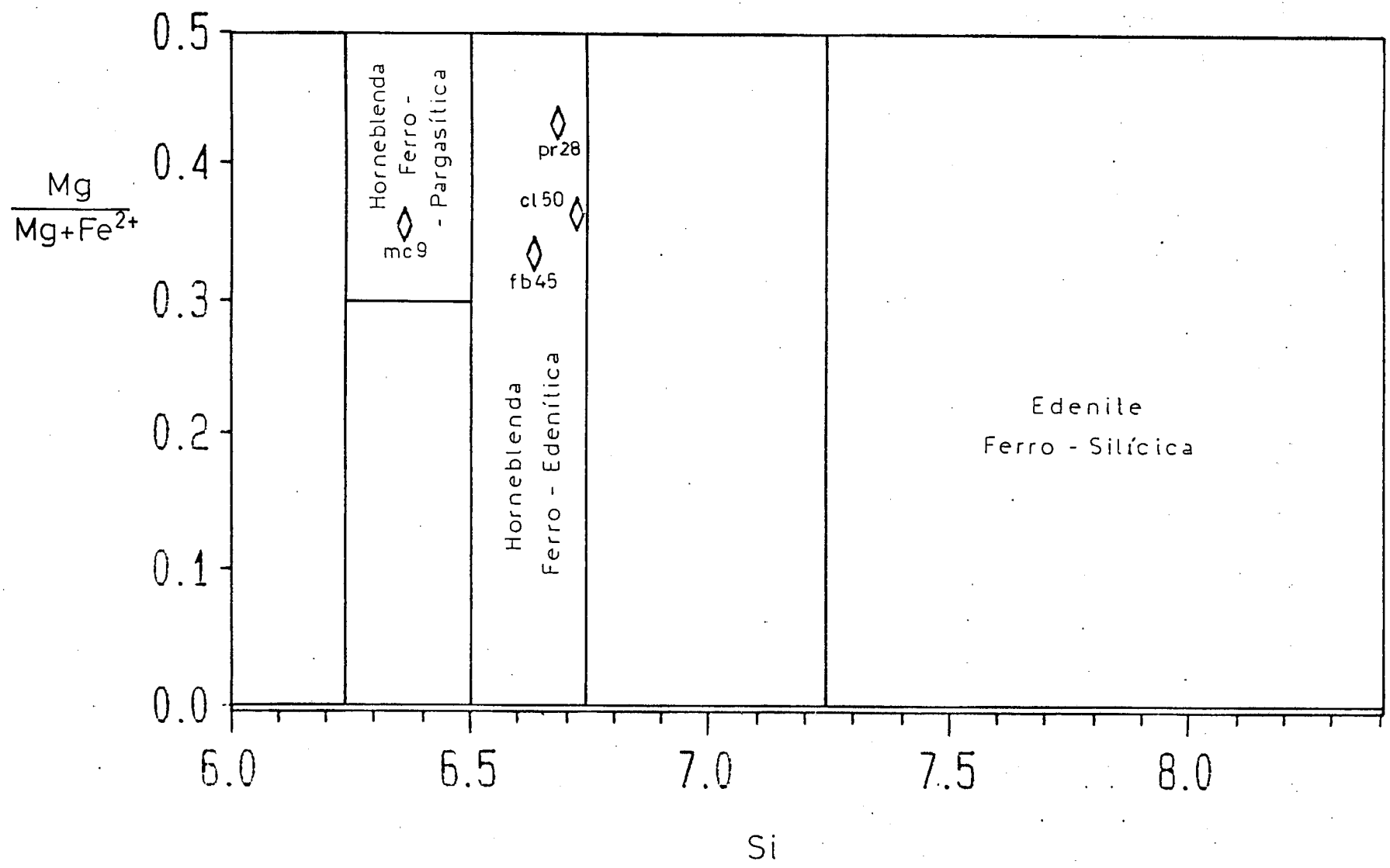


Fig.11.9 - Classificação das anfíbolas cálcicas ocorrentes nas diferentes rochas do distrito mineiro de Covas, de acordo com Leake (1978). Subgrupo $(Na+K)_A \geq 0,50$; $Ti < 0,50$; $Fe^{3+} \leq Al^{VI}$.

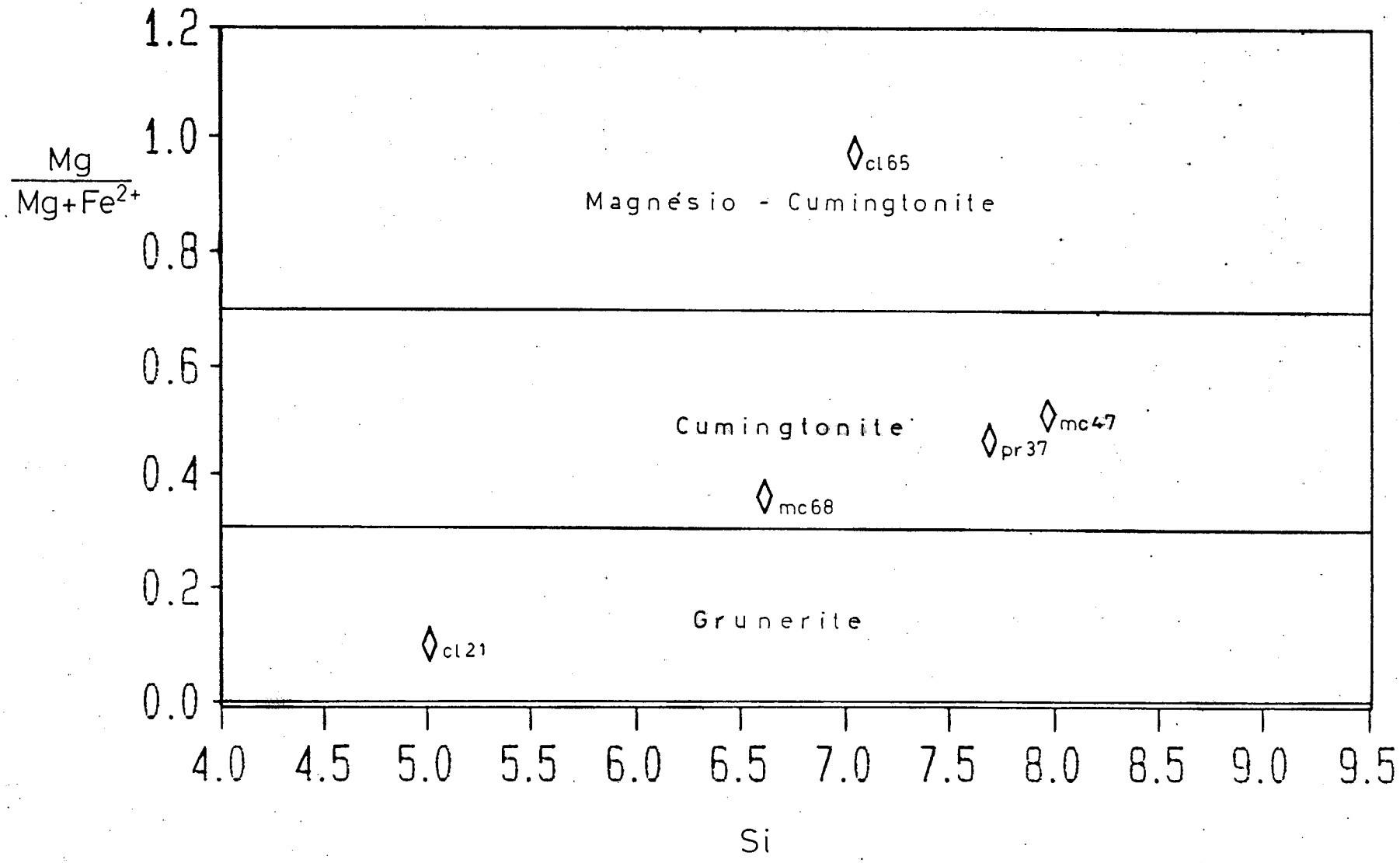


Fig.11.10- Classificação das anfíbolas monoclínicas ocorrentes nas diferentes rochas do distrito mineiro de Covas, de acordo com Leake (1978). Grupo Fe-Mg-Mn.

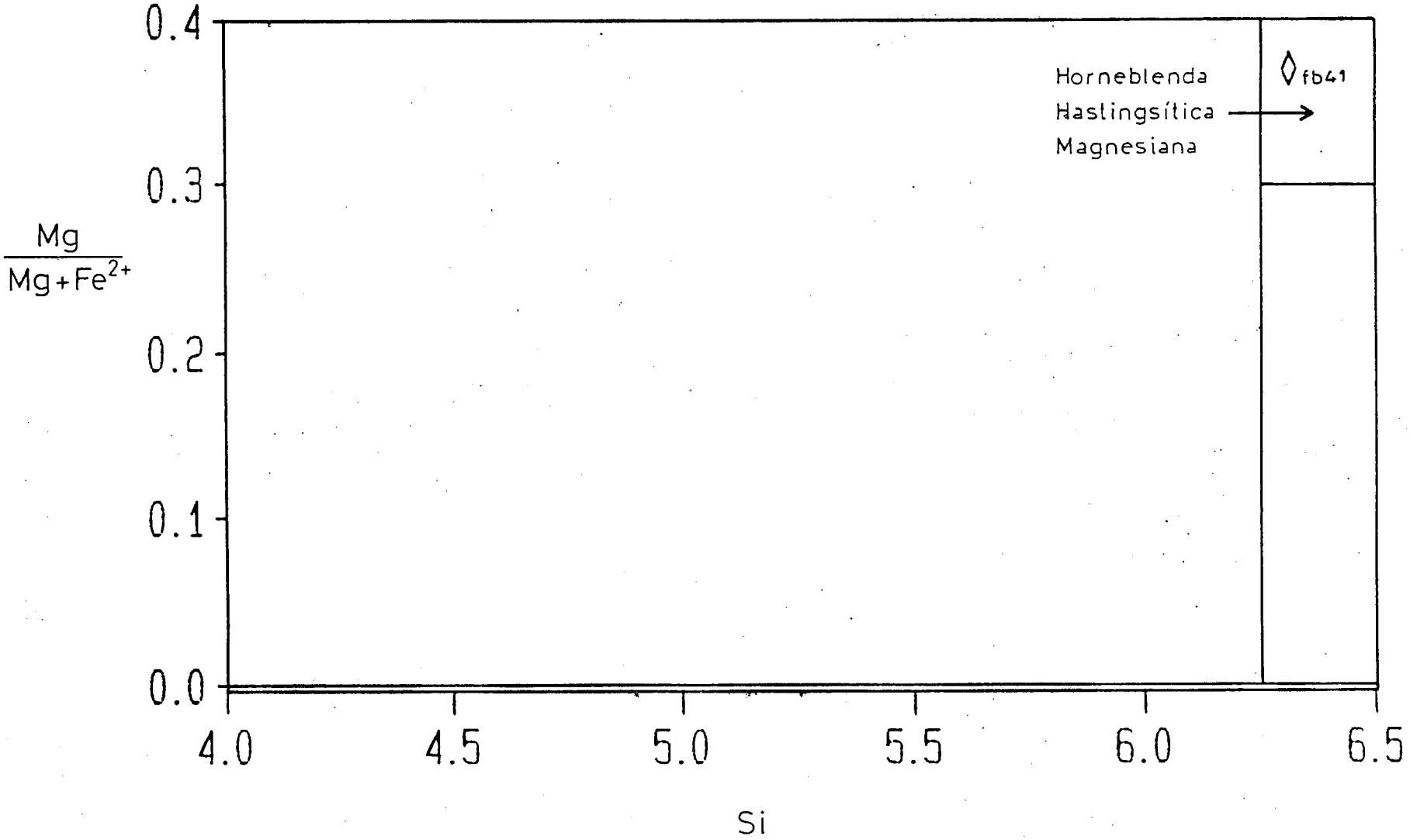


Fig.11.11- Classificação das anfíbolas cálcicas ocorrentes nas diferentes rochas do distrito mineiro de Covas, de acordo com Leake (1978). Subgrupo $(Na+K)_A \geqslant 0.50$; $Ti < 0.50$; $Fe^{3+} > Al^{VI}$.

11.2 Micas brancas

De um e outro lado dos contactos estabelecidos entre os veios plagioclásicos e os "skarns" derivados de níveis calcários e em "bolsadas" no interior dos próprios "skarns", desenvolve-se, em associação com fases tardias, tais como pirite, carbonatos e clorite, uma mica branca, em formas com disposição radial ou em plaquetas pouco alongadas de terminação digitada, foto 2 estampa 26.

No contexto supra citado foram seleccionadas e analisadas à microssonda electrónica oito micas brancas representativas, cujas composições em termos dos principais constituintes são:

Análise	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	MnO	TiO_2	Na_2O	K_2O	CaO
i24	48.63	35.32	1.58	1.36	0.04	0.00	0.17	8.75	0.00
i40	47.89	35.16	2.48	1.98	0.04	0.37	0.30	7.59	0.00
c15	45.07	32.51	2.89	1.51	0.07	0.07	0.35	10.83	0.00
c125	45.56	32.18	1.85	1.17	0.01	0.07	0.38	9.78	0.00
c140	45.63	32.00	3.02	1.75	0.04	0.06	0.39	10.67	0.02
c143	45.09	32.11	3.26	1.27	0.13	0.02	0.33	10.73	0.00
c154	47.91	34.74	1.45	1.67	0.08	0.14	0.37	10.52	0.04
c157	47.27	33.57	2.58	1.93	0.07	0.42	0.35	10.37	0.00

Um quadro de análises mais completo pode ser consultado nos anexos deste trabalho de tese.

Tendo por base 44 cargas, calculamos a fórmula estrutural destas amostras que, para os mesmos elementos, forneceram os valores:

Análise	Si	Al	Fe3T	Mg	Mn	Ti	Na	K	Ca
i24	6.32	5.41	0.15	0.26	0.00	0.00	0.04	1.45	0.00
i40	6.22	5.38	0.24	0.38	0.00	0.04	0.08	1.26	0.00
ci5	6.18	5.25	0.30	0.31	0.01	0.01	0.09	1.89	0.00
ci25	6.32	5.26	0.19	0.24	0.00	0.01	0.10	1.73	0.00
ci40	6.23	5.15	0.31	0.36	0.01	0.01	0.10	1.86	0.00
ci43	6.21	5.21	0.34	0.26	0.02	0.00	0.09	1.88	0.00
ci54	6.25	5.34	0.14	0.33	0.01	0.01	0.09	1.75	0.01
ci57	6.22	5.20	0.26	0.38	0.01	0.04	0.09	1.74	0.00

A respectiva composição química média, em termos dos principais constituintes, expressa em número de moles, também sobre 44 cargas, é a que segue:

elemento	média	desvio padrão
Si	6.24	0.05
Al	5.27	0.09
Mg	0.31	0.05
K	1.70	0.21
Na	0.09	0.02
Ti	0.01	0.01
Mn	0.01	0.00
Fe3(total)	0.24	0.07
Ca	0.00	0.00
Na/(Na+K)*100	4.81	0.83 (paragonite)
[(Si-6)/2]*100	12.07	4.81 (celadonite)

Recalculando para 12 Oxigénios determinamos os seguintes parâmetros

	média	desvio padrão
Σ Cargas Interlaminares	0.97	0.12
Σ Iões Octaédricos	0.31	0.05
Σ C.Tetraédricas e Octaédricas	21.13	0.08
Σ Cargas Estrutura	22.10	0.06

Numa base de 12 oxigénios, Velde (1965) preconiza para as verdadeiras micas dioctaédricas os seguintes valores:

1. Os iões interlaminares devem possuir uma carga total de 1.00 ± 0.10;

2. O número de iões ocupantes das posições estruturais em coordenação octaédrica não pode exceder 2.00 ± 0.10;

3. O total das cargas dos catiões em coordenações octaédrica e tetraedrica deve ser de 21.00 ± 0.10;

4. A soma das cargas dos iões interlamelares com a dos iões em coordenação tetraédrica e octaédrica deve ser de 22.00 ± 0.10.

A apreciação dos resultados das análises que efectuamos informa-nos, à luz dos critérios de Velde (1965), que as nossas micas brancas são verdadeiras micas dioctaédricas

Tendo em consideração a exiguidade de cálcio nestas micas, os principais termos dioctaédricos que interessa considerar no vertente contexto são:

moscovite - $K_2Al_4(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$
paragonite - $Na_2Al_4(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$
celadonite - $K_2(Al_2R^{2+}_2)Si_8O_{20}(OH)_4$ $\quad R^{2+}$=Mg,Fe,Mn...

Nestas micas as principais intersubstituições possíveis são de três tipos, Guidotti (1984), Dias (1987):

a) Substituição Al^{IV},Al^{VI} «» Si^{IV},R^{VI} com R^{2+}=Mg,Fe,Mn,...

O Al^{IV} em posição tetraédrica é substituído por Si^{IV}. O reequilíbrio da estrutura é alcançado pela substituição de Al^{VI} octaédrico por iões bivalentes R^{2+}.

Consequentemente a projecção gráfica da função $Al^{IV}=f(Al^{VI})$ possuirá um declive positivo.

Uma vez que a diferença ideal entre Al^{VI} e Al^{IV} é de 2, a função $Al^{IV}=f(Al^{VI}-2)$ terá declive unitário excepto se o Fe^{3+} substituir pelo menos parte do Al^{3+} octaédrico. Nesse caso os pontos projectar-se-ão afastados da recta, o que permitirá calcular este catião.

Por seu turno a diferença (Si-6) traduz o número de iões Al^{IV} que são substituídos por iões Si^{IV} e simultâneamente balanceados com iões R^{2+}. Se todo o balanço for efectuado por Mg ou por Mn ou por Mn+Mg, então a representação gráfica da função Mg+Mn=f(Si-6) será uma recta. Nestas circunstâncias todo o ferro da estrutura estará na forma Fe^{3+}.

Se o Fe^{2+} participar naquele balanço os pontos estarão abaixo daquela recta, caso que permitirá calcular o Fe^{2+}.

b) Substituição $2Al^{VI}$ «» R^{VI},Ti^{VI}

O titânio pode também substituir o Al^{VI} octaédrico associando-se a iões R^{2+}.

Um raciocínio análogo ao de a) conduz-nos a

$$Al^{IV} = f(Al^{VI}-2+2Ti)$$

$$R^{2+} = f(Si-6+Ti) \qquad \text{com } R^{2+} = Fe^{2+},Mn,Mg$$

de que decorrem "mutatis mutantis" as mesmas conclusões e aplicações a que se chegou já em a).

Estes parâmetros bem assim como a representação gráfica destas funções e respectivas interpretações foram já utilizadas por autores como Le Bel (1979), Ramboz (1980), Cathelineau (1982), Leroy & Cathelineau (1982), Friedrich (1984) e Dias (1987).

c) As posições estruturais interlamelares são ocupadas nas micas di-octaédricas por iões de K e/ou Na em intersubstituição, entre os termos extremos moscovite e paragonite respectivamente. O teor de molécula paragonítica das micas potássicas pode ser calculado por Na/(Na+K)x100.

A fig. 11.12 ilustra a projecção gráfica de $Al^{IV}=f[(Al^{VI}-2)+2Ti)]$ aplicada às micas associadas aos "skarns" de Covas. Dela calculamos os valores de Fe^{3+}. O valor médio estimado para Fe^{3+} é de 0.22 moles por unidade formular, numa base de 44 cargas. Consequentemente a relação Fe^{2+}/Fe^{3+} média é de 0.307.

A fig. 11.13 representa graficamente a função $R^{2+} = f(Si-6+Ti)$, assumindo R^{2+} = Mg, também aplicada às mesmas amostras. O excedente de Mg manifestado pelo ligeiro deslocamento de alguns pontos para a esquerda da recta Fe^{2+}+Mn=0 pode dever-se à circunstância de a formula estrutural, ao ter sido calculada pressupondo todo o ferro como Fe^{3+}, inflacionar ligeiramente os valores dos catiões R^{2+}, com especial

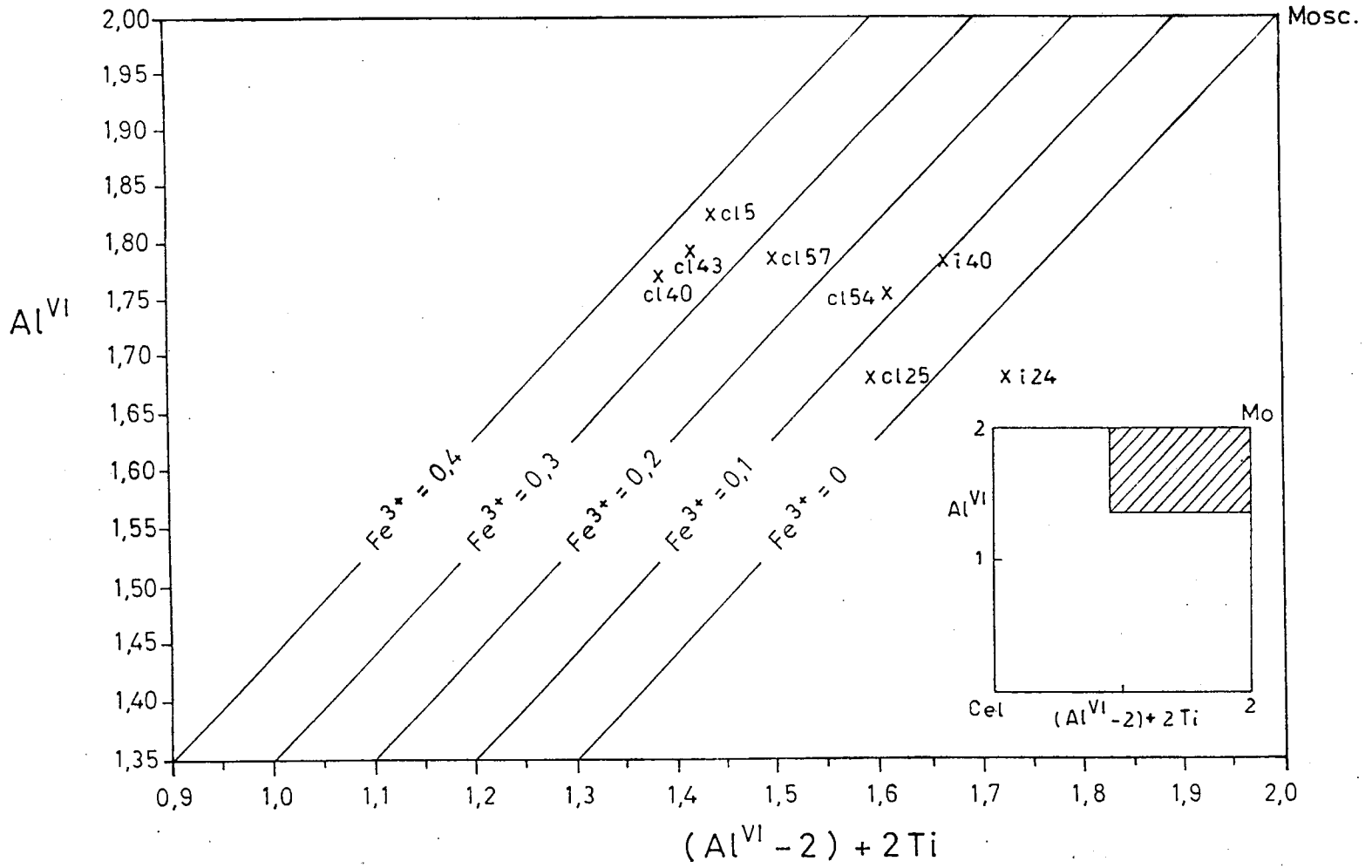


Fig. 11.12- Representação da função $Al^{IV} = f[(Al^{VI} - 2) + 2Ti]$ aplicada às micas brancas associadas aos "skarns" de Covas. Diagrama expresso em número de moles.

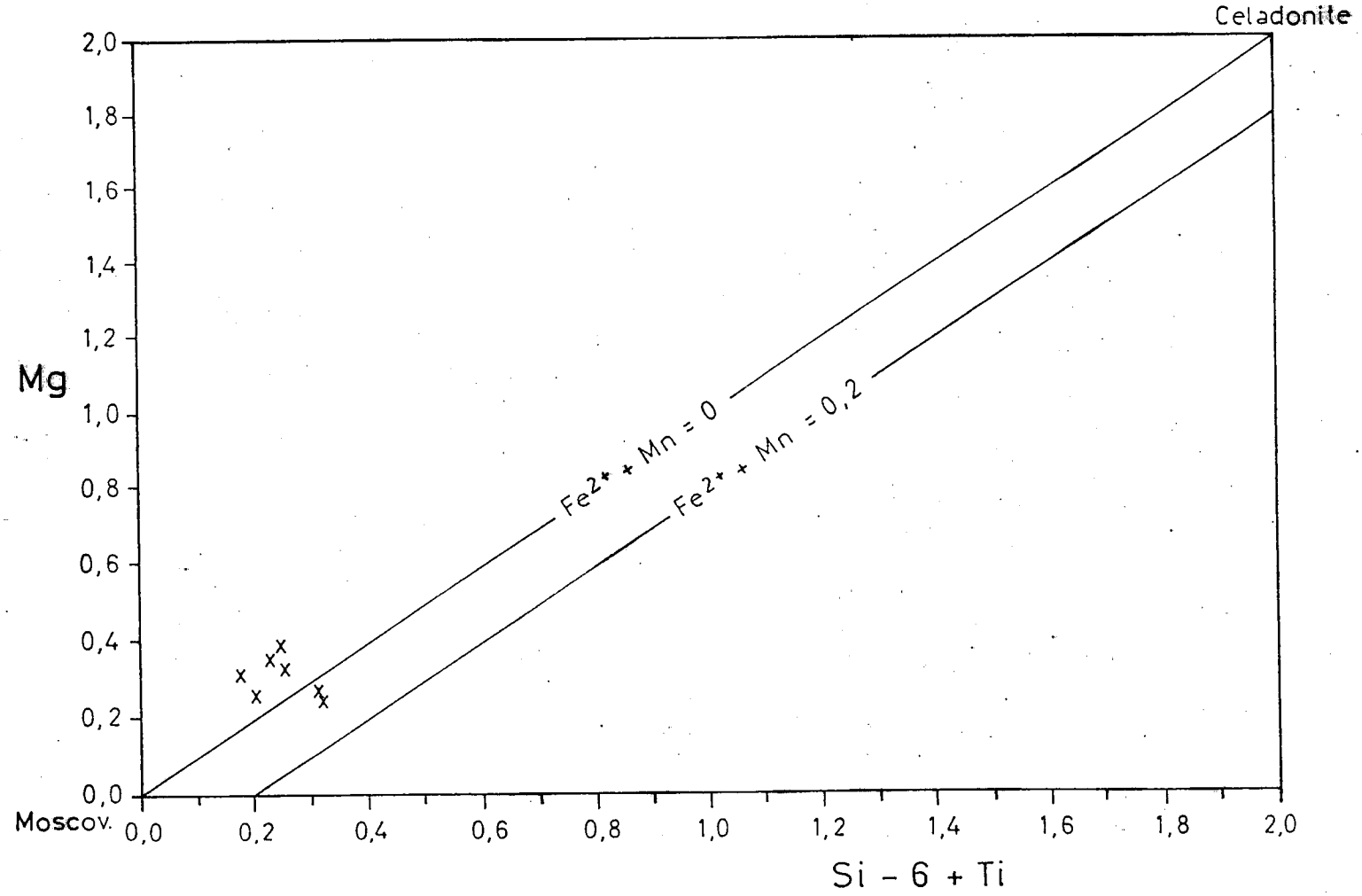


Fig. 11.13 - Representação da função $Mg^{2+} = f(Si - 6 + Ti)$ aplicada às micas brancas associadas aos "skarns" de Covas. Discussão no texto. Diagrama expresso em número de moles.

incidência em Mg, por ser o de maior expressão. Não obstante, este diagrama evidencía, que o Fe^{2+} participa muito discretamente na compensação do balanço da estrutura como consequência da substituição de tipo a).

Dias (1987) propõe a seguinte fórmula estrutural para as micas di-octaédricas:

$$(K_{2-z}Na_z)(Al,Fe^{3+})_{4-x-2y}(Mg,Fe^{2+},Mn)_{x+y}Ti_y(Si_{6+x}Al_{2-x})O_{20}(OH)_4$$

em que x,y e z designam respectivamente as substituições de tipo a), b) e c).

Em conformidade, a nossa mica branca terá a seguinte fórmula estrutural média aproximada:

$$(K_{1.1}Na_{0.9})(Al,Fe^{3+})_{3.75}(Mg,Fe^{2+},Mn)_{0.25}Ti_{0.01}(Si_{6.24}Al_{1.76})O_{20}(OH)_4$$

Na fig. 11.14, que representa a projecção das micas potássicas em termos de Al^{IV}, Al^{VI} e Σ(Mg+FeT), Guidotti (1984), podemos constatar que as nossas amostras obedecem a uma distribuição do tipo

$$Al^{VI} = -0.698(FeT+Mg)-0.649\ Al^{IV}+5.0483$$

em que a molécula Celadonítica se mantem em valores moderados (8.85 a 16.05 moles %), fig. 11.15. As nossas micas brancas são consequentemente moscovites fengíticas.

O carácter secundário destas moscovites, relativamente às paragéneses primárias dos "skarns" formados sobre mármores, fortemente sugerido pelas suas relações paragenéticas e pelos aspectos texturais, atrás expressos, suscita a curiosidade de investigarmos se existe uma tradução deste carácter a nível composicional.

Tal circunstanscialismo sublinha o interesse e a necessidade da efectuação de um estudo estatístico comparativo das composições de micas em ambiente metassomático de "skarn".

Miller et al (1981), efectuou um estudo estatístico comparativo de moscovites associadas a rochas plutónicas com características texturais primárias versus secundárias. Conquanto que as relações petrográficas

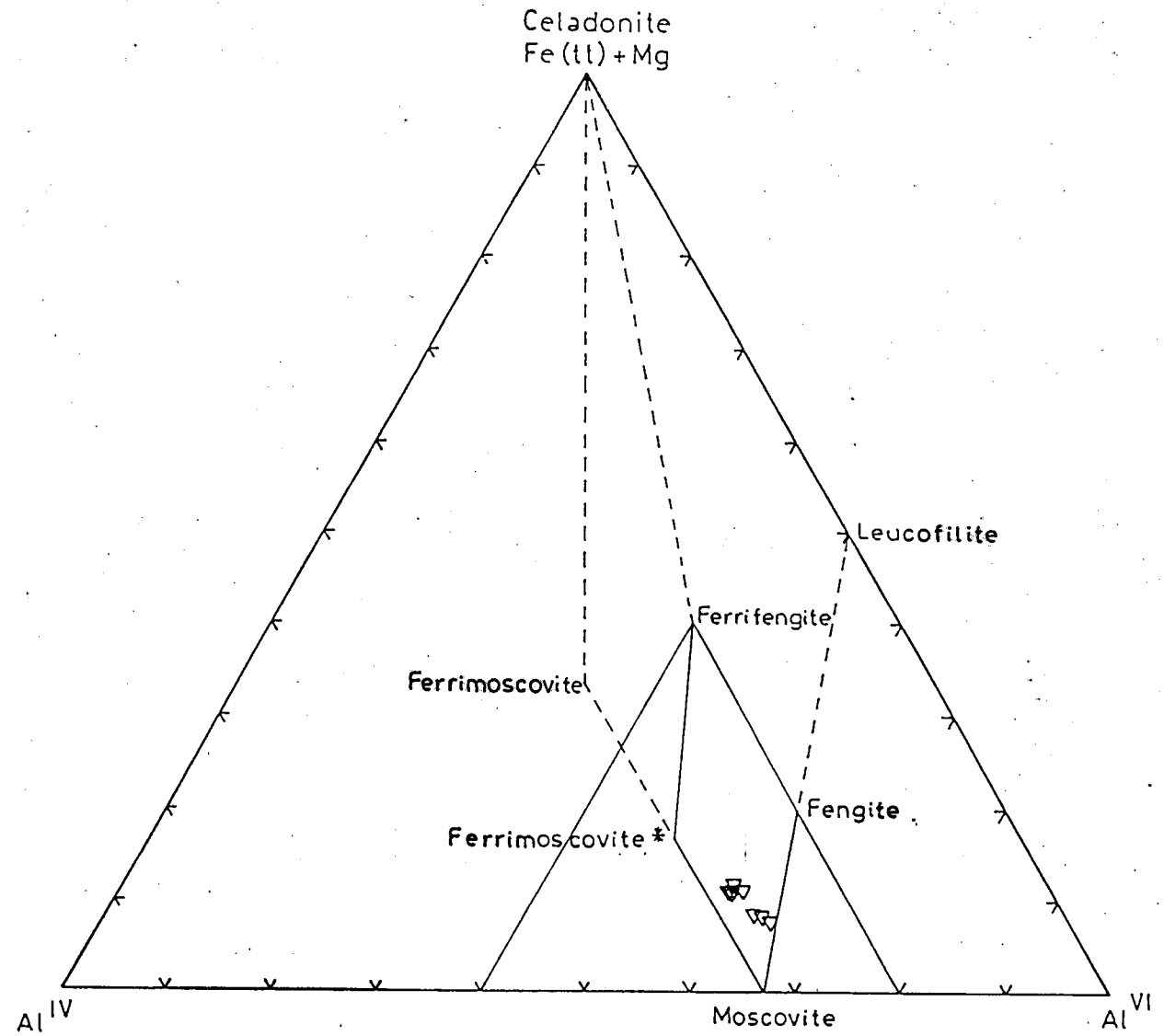


Fig. 11.14 - Projecção das micas brancas potássicas associadas aos SK1 Covas em termos de $Mg+Fe(tt), Al^{IV}, Al^{VI}$.

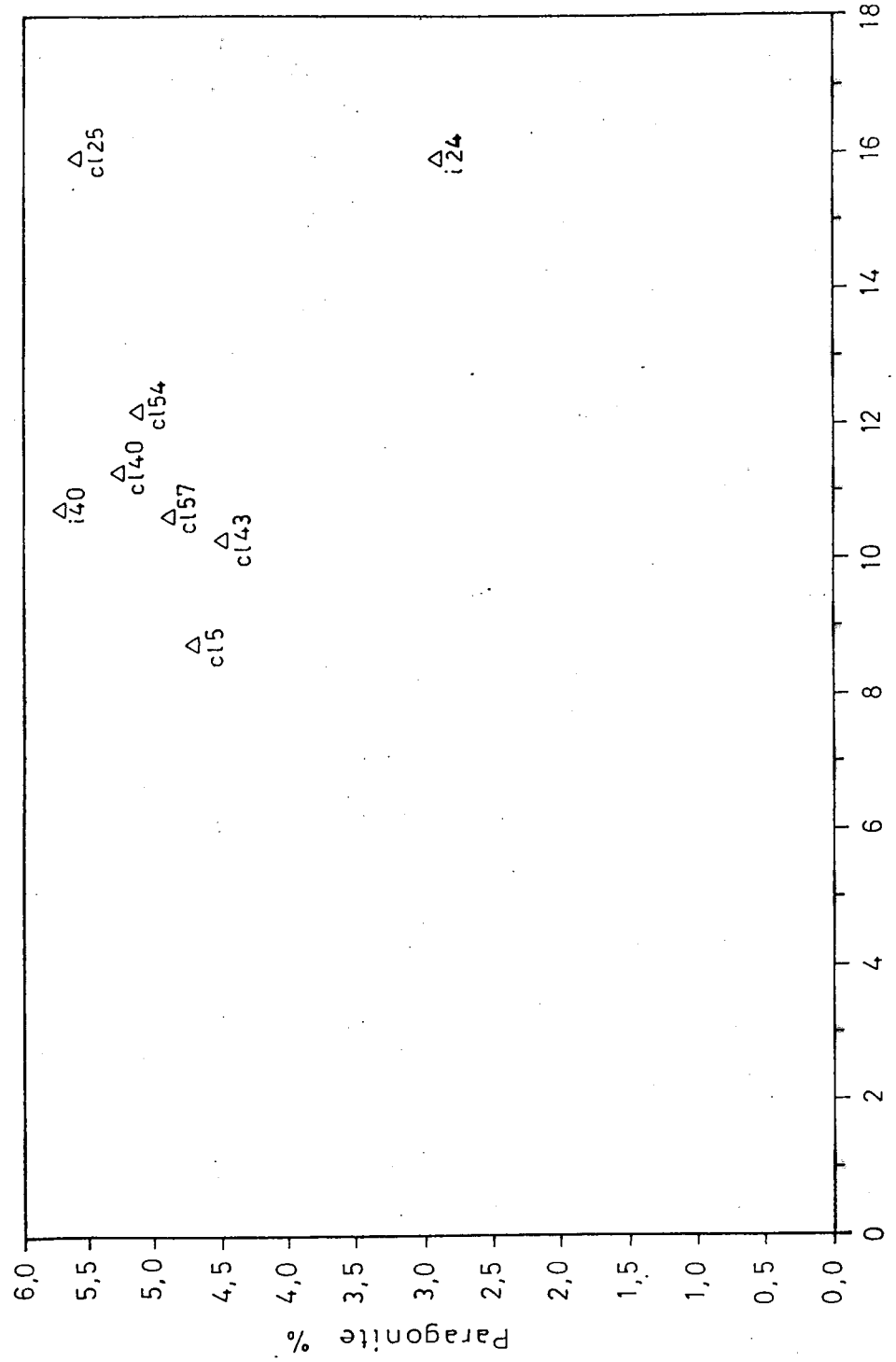


Fig.11.15 - Composição das micas brancas tardias dos "skarns" de Covas em termos das moléculas celadonítica e paragonítica.

das moscovites que agora tratamos traduzam condições de formação em ambiente termo-químico distinto de pelo menos uma parte, do universo amostrado por Miller et al (1981), projectamos as nossas amostras nos diagramas Mg/Ti/Na, e (Fe+Mg+Ti+Mn+Cr)/Si/Al, figs. 11.16 e 11.17 respectivamente, daquele autor, de modo a ilustrarmos os posicionamentos relativos.

O facto de as moscovites fengíticas associadas aos "skarns" de Covas e as moscovites secundárias dos granitóides circum-vizinhos derivarem de equilíbrios, estabelecidos entre fluídos eventualmente afins aos considerados por Miller et al (1981) e rochas sólidas distintas (granitóides para Miller e "skarns" no nosso caso), será de esperar que elas manifestem composições distintas, no entanto tendo em vista, por um lado prestarmos uma contribuição para o refinamento da correlação textura-composição das moscovites envolvidas em processos metassomáticos e as de outros contextos, e por outro uma futura clarificação da natureza dos diferentes fluídos actuantes na região, reputamos de pertinente a projecção conjunta dessas fases nos diagramas supra-referidos, figs 11.18 e 11.19. Estes propósitos serão ainda mais alicerçados se, como é perfeitamente possível, a composição das fases fluídas forem exclusivamente determinantes da composição das moscovites.

Miller et al (1981) defende que no plano composicional as moscovites primárias manifestam teores mais elevados de Ti, Na e Al e teores mais baixos de Si e Mg, relativamente às moscovites secundárias. Com efeito, não esquecendo as reservas que a comparação nos deve merecer, as moscovites fengíticas dos "skarns" de Covas, situam-se no domínio das moscovites claramente secundárias no diagrama Mg/Ti/Na, e num domínio ambíguo, como aliás algumas das amostras secundárias de Miller, no diagrama (Fe+Mg+Ti+Mn+Cr)/Si/Al.

11.3 Epídotos

Uma das primeiras manifestações de desestabilização das fases das paragéneses primárias dos "skarns" é o aparecimento de epídotos de alteração.

Estes epídotos ocorrem em três situações petrográficas distintas:

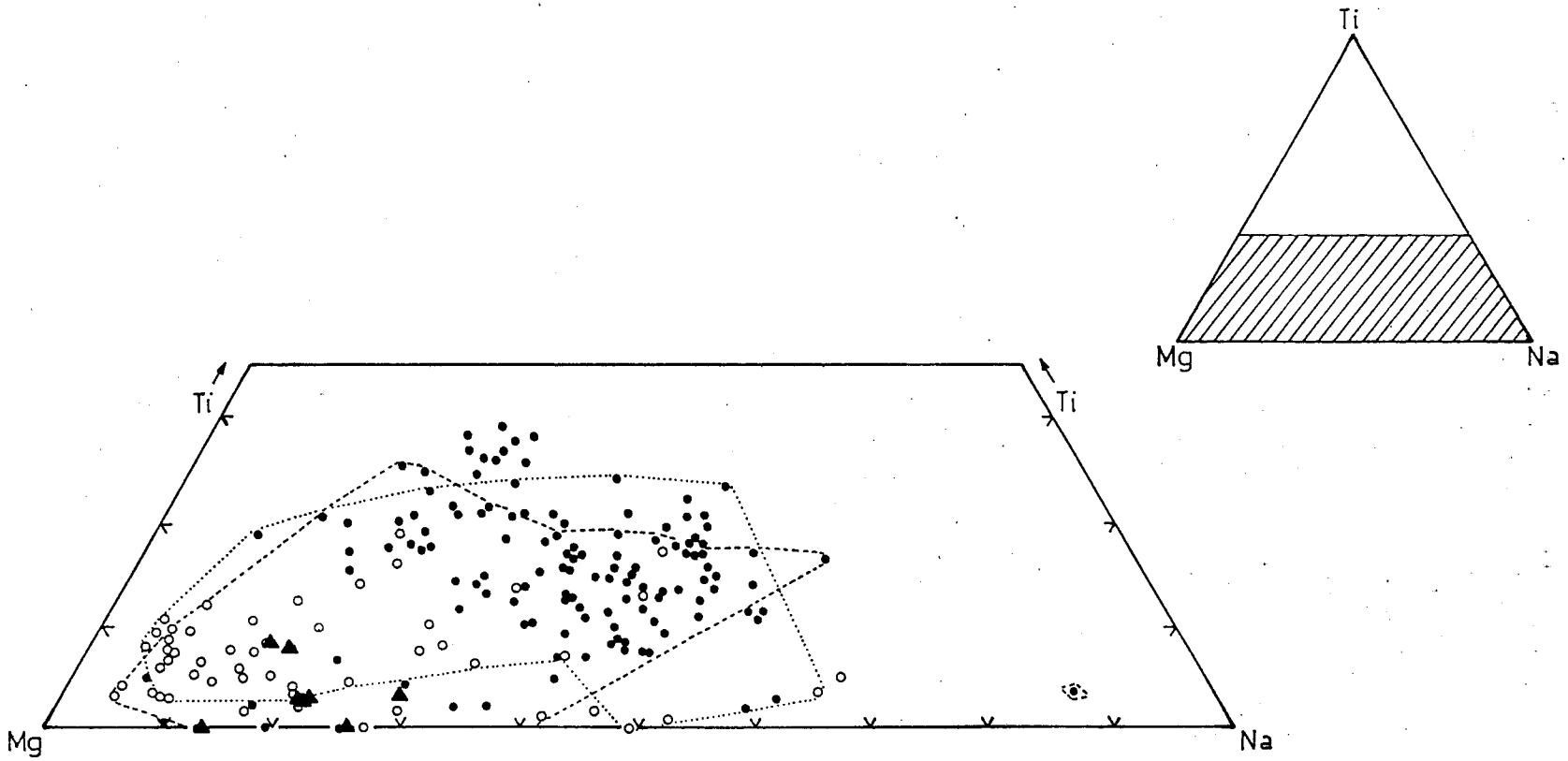


Fig.11.16- Comparação das composições das moscovites fengíticas associadas aos "skarns" de Covas com as moscovites primárias e secundárias de Miller et al (1981), fig. 2.b , no espaço Mg / Ti / Na . Foi usada a mesma simbologia que na fig.11.17 .

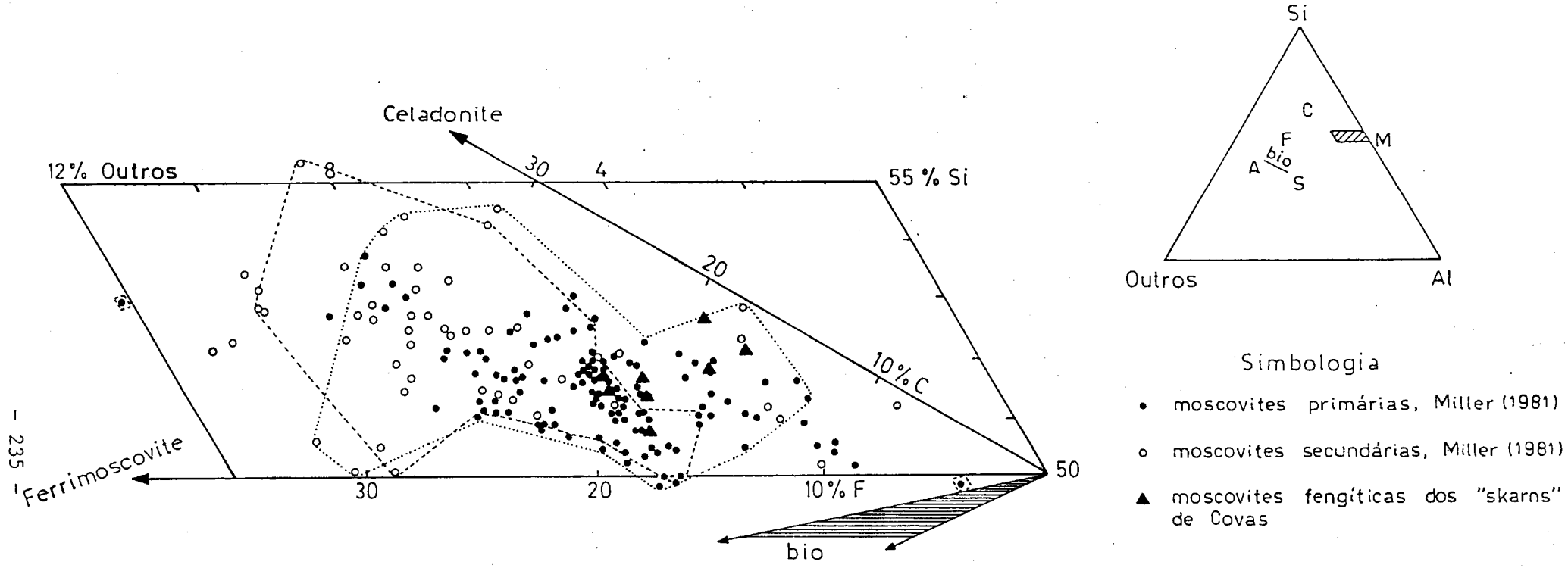


Fig.11.17- Comparação das composições das moscovites fengíticas associadas aos "skarns" de Covas com as moscovites primárias e secundárias de Miller et al (1981), fig. 2 a, no espaço Outros/Si/Al.

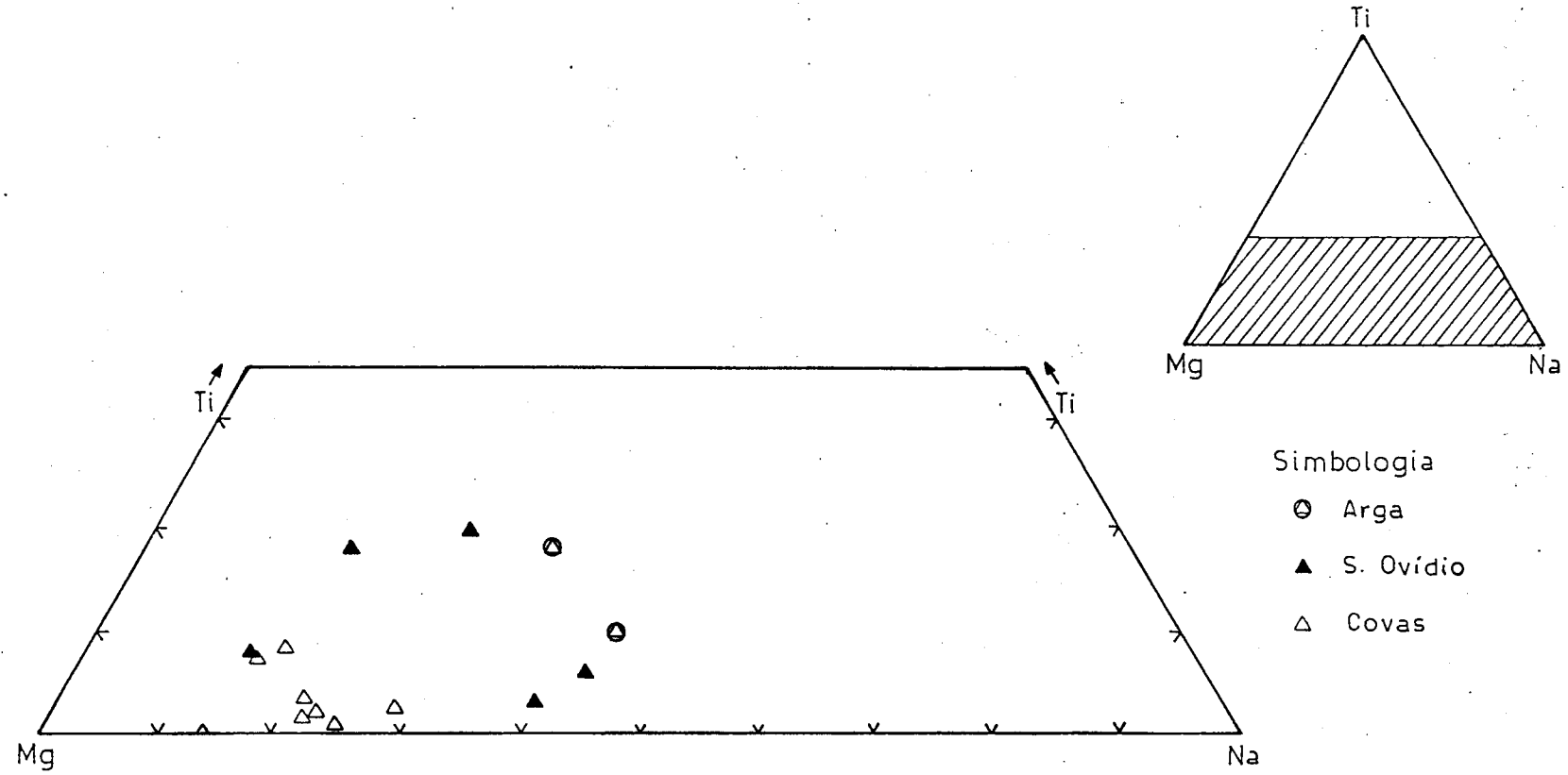


Fig. 11.18 - Projecção comparativa das moscovites fengíticas associadas aos "skarns" de Covas com as moscovites secundárias dos maciços de Arga e S. Ovídio (Dias, 1987) no diagrama Mg / Ti / Na de Miller et al (1981).

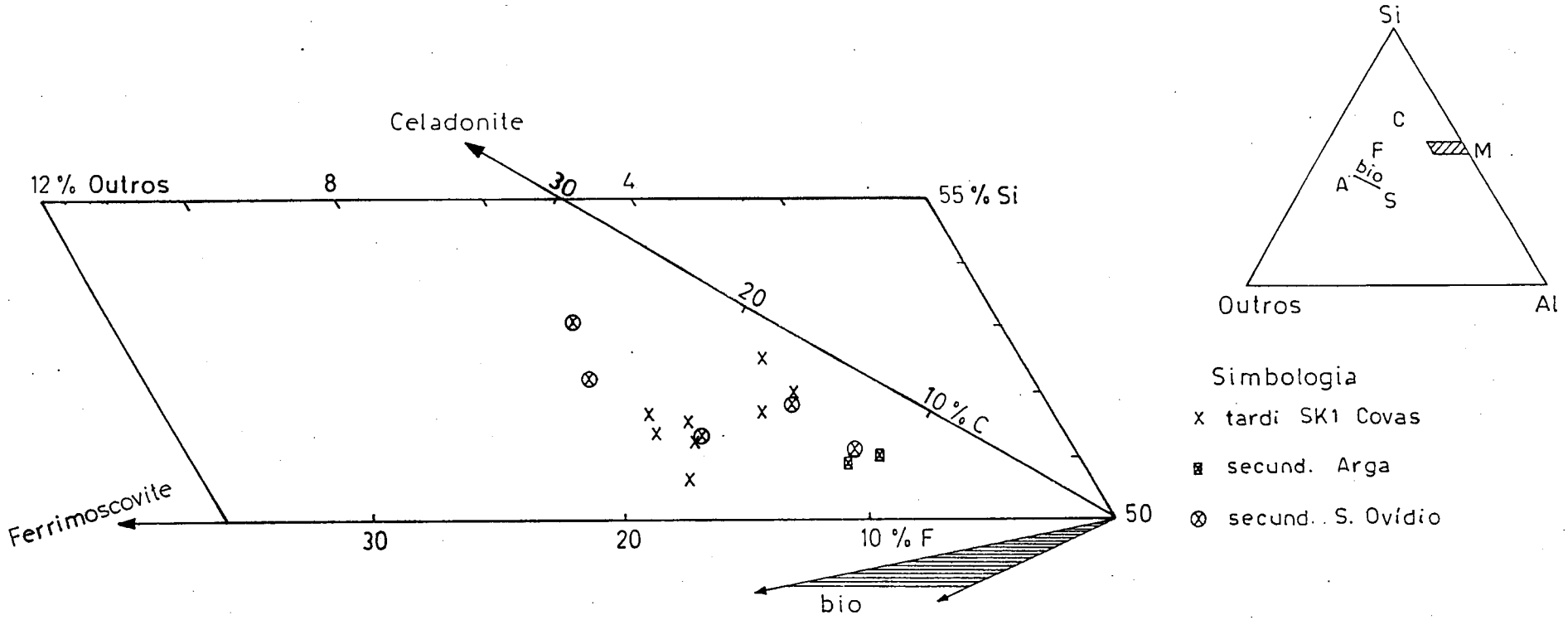


Fig.11.19 - Projecção das moscovites fengíticas associadas aos "skarns de Covas e das moscovites secundárias dos maciços de Arga e S. Ovídio segundo Dias (1987), no diagrama (Fe + Mg + Ti + Mn + Cr) / Si / Al de Miller et al. (1981) expresso em proporções molares.

a) Como produtos de alteração íntima da idocrase;

b) Preenchendo espaços geódicos conjuntamente com outras fases tardias;

c) Nas áreas anexas às interfaces entre os corpos feldspáticos e os "skarns";

Apesar das claras diferenças de posicionamento petrográfico as composições destes epídotos revelam-se notavelmente homogéneas no interior de cada exploração.

A maior parte dos epídotos que ocorrem no interior dos "skarns" são clinozoisites derivadas principalmente da alteração da idocrase. Estas clinozoisites, com polarizações anómalas em colorações pálidas e heterogéneas de amarelos, cinzentos e vermelhos, desenvolvem-se quase exclusivamente sobre as idocrases que substituem, em parte ou na íntegra, na dependência de microfracturas.

As clinozoisites naturais apresentam espectros de variação composicional consideravelmente reduzidos, formando soluções sólidas de termos:

Clinozoisite - $Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$
Pistacite - $Ca_2Al_2FeSi_3O_{12}(OH)$
Piedmontite - $Ca_2Al_2MnSi_3O_{12}(OH)$

Dollase (1972) mostrou que no grupo dos epídotos o ferro assume principalmente a forma Fe^{3+} e se localiza na posição estrutural M3, se os epídotos forem ordenados. No caso dos epídotos desordenados o ferro pode acidentalmente ocupar a posição M1. Uma vez que nas nossas análises a posição estrural M1 se encontra completamente preenchida, depreendemos que estamos no primeiro caso.

Como já ficou expresso, em Covas os epídotos estudados revelaram uma variação composicional reduzida, no entanto o teor em Fe é um pouco mais elevado em Valdarcas que em Cerdeirinha.

Globalmente os nossos epídotos correspondem a uma solução sólida a três termos, clinozoisite/pistacite/piedmontite, em que a piedmontite não ultrapassa 1.7 moles %. Portanto, estamos na presença de uma solução sólida a praticamente dois termos clinozoisite/pistacite, cuja composição pode ser representada por

$$Ca_2Al_{2.6-2.7}Fe_{0.4-0.5}Mn_{0.01-0.02}Si_3(OH)$$

As análises que seleccionamos (c116, c147 e c164), fig. 11.21 mostram essa variação para os epídotos dos grupos a) e c).

Em Valdarcas, num granatito do estádio V, tivemos a oportunidade de observar um epídoto fortemente zonado, com propriedades ópticas que o aparentam às alanites, preenchendo geodicamente com calcite mosaiquica, espaços intergranulares definidos pela granada (Gr2). Um espectro de dispersão de energia em microssonda electrónica indicou que esta fase possuia efectivamente fortes teores de La e Nd.

O estudo da zonação deste epídoto revelou grande variação nos teores de Fe e Mn, crescentes do núcleo para a periferia, fig. 11.20.

No diagrama Al-2/Fe/Mn, fig. 11.21 verificamos que se trata de um epídoto que é uma solução de termos Clinozoisite/Pistacite/Alanite.

A natureza da zonação desta "alanite" afirma-a como distinta das clinozoisites dos grupos a) e c) e levanta a hipótese de que se não trate de uma fase tardia, mas sim de um crescimento terminal no estádio V de metassomatose. O carácter excepcionalmente esporádico da sua ocorrência não permite contudo responder a esta questão.

11.4 Clorites

Os minerais do grupo da clorite encontram-se com frequência associados espacialmente às paragéneses dos "skarns", de que representam com clareza, produtos de alteração tardia, não surgindo quando estes "skarns" se mostram frescos.

Nunca sendo automórficas, estas clorites possuem cores em tons de verde, desde levemente coradas até verde azeitona, revelando cores de polarização extremamente variáveis, quer as normais para este grupo, quer anómalas. As suas dimensões são, por via de regra, reduzidas (inferiores a 2 milímetros).

Encontramos clorites tanto no interior das massas de "skarns", como nos ambientes feldspáticos que os cruzam. Distinguimos quatro tipos de situações petrográficas:

a) Clorites nitidamente resultantes da alteração de sulfuretos, com especial relevo para a pirite, de que frequentemente conserva

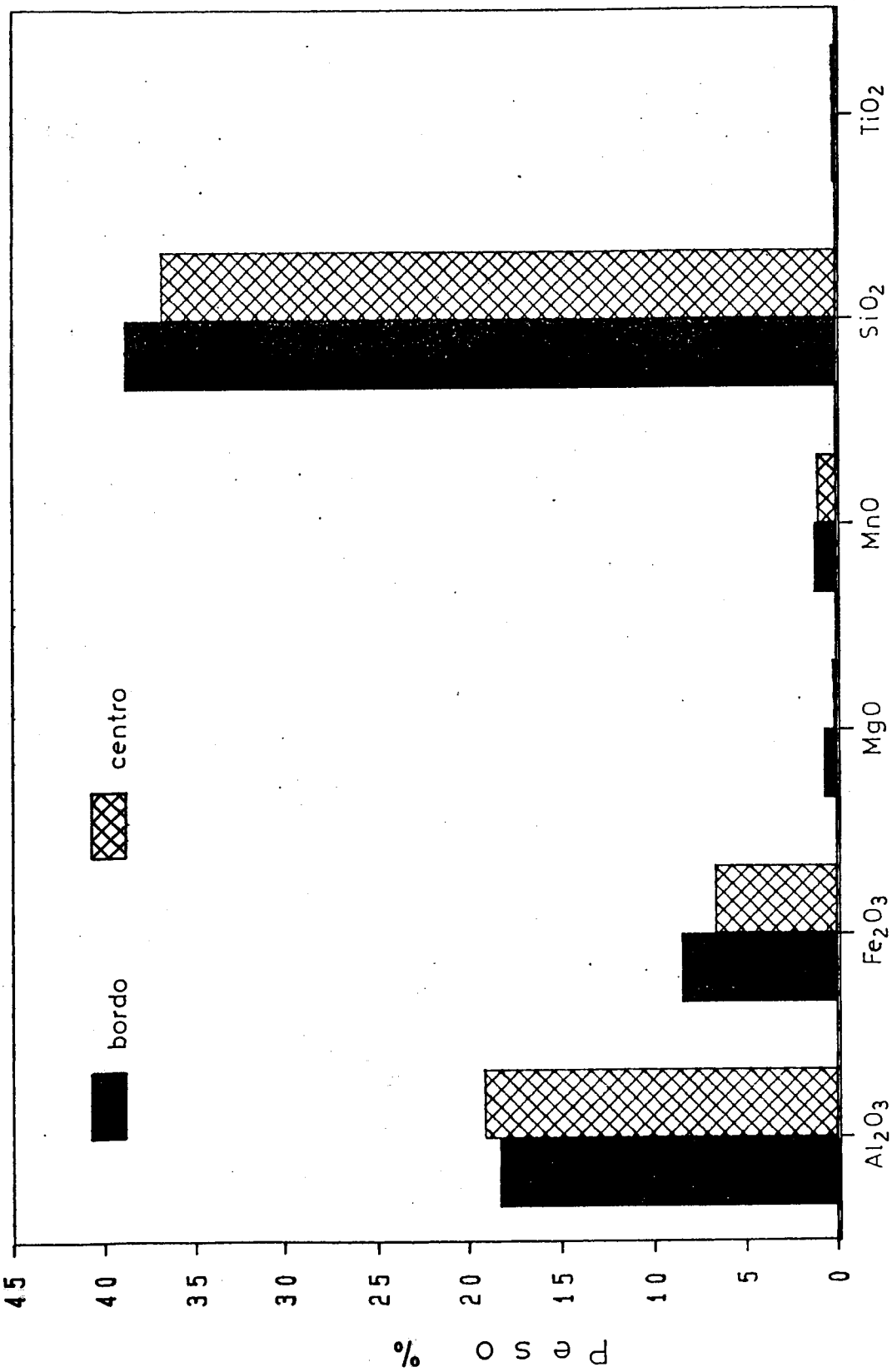


Fig.11.20- Zonação centrífuga dos epídotos da solução sólida Clinozoisite/Pistacite/Alanite ocorrentes nos "skarns" da exploração de Valdarcas.

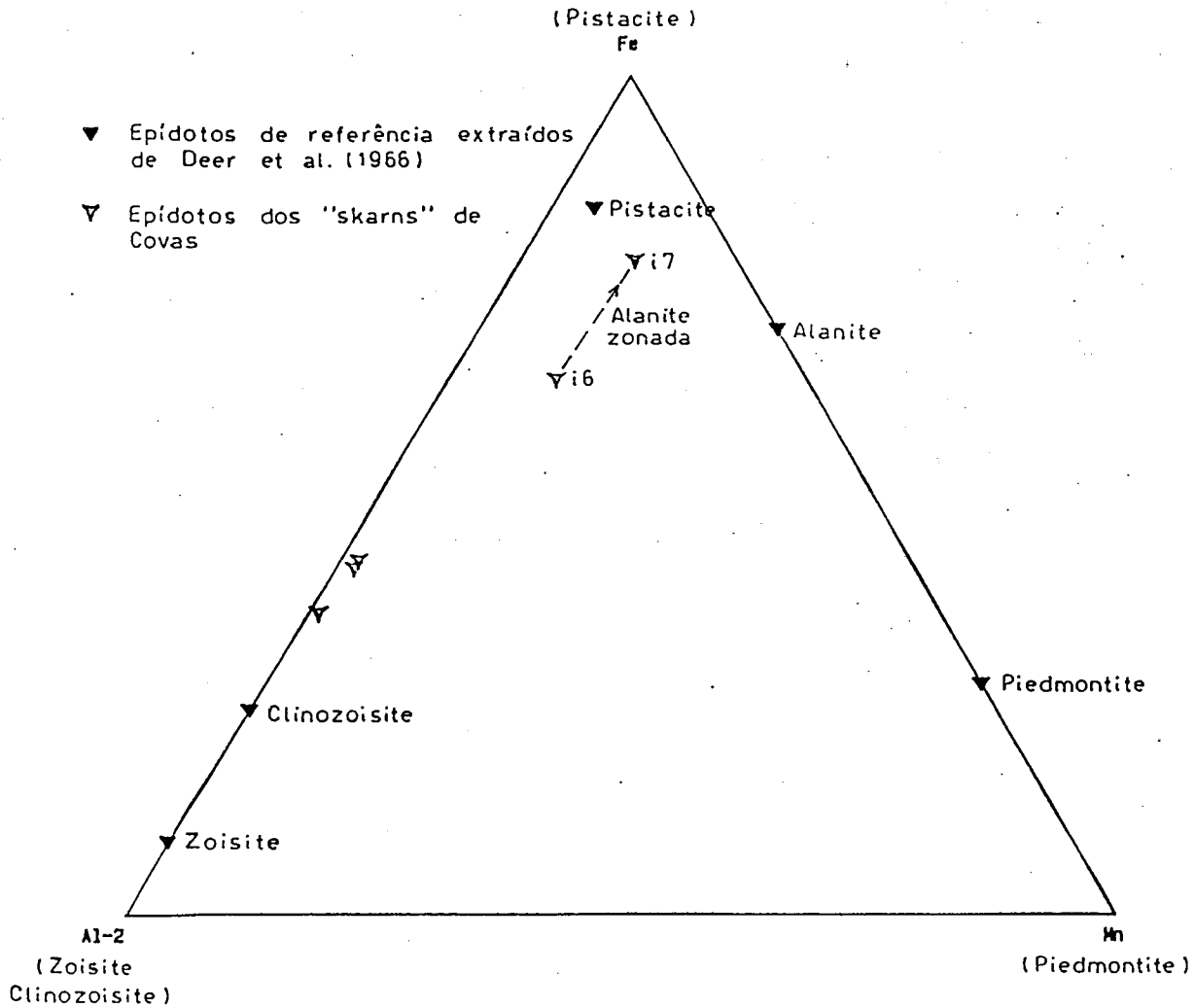


Fig.11.21- Diagrama (Al-2) / Fe / Mn, em proporções molares, dos epídotos ocorrentes nos "skarns" de Covas. Foram projectados conjuntamente epídotos de composições publicadas em Deer et al. (1966), para referência.

testemunhos residuais. Vimo-las tanto no seio dos "skarns", como nos veios feldspáticos. São clorites de côr verde clara, exibindo pleocroísmo entre incolor e verde e manifestando uma birrefringência anómala em azuis de Berlim mesclados com verde pardo;

b) Clorites formadas no interior dos "skarns" em fendas e/ou clivagens de grandes cristais de escapolite. Trata-se de clorites verde azeitona, com pleocroísmo pouco intenso, também em tons de verde pardo. Apresentam birrefringências em verdes amarelados de 1ª ordem;

c) Clorites resultantes da transformação de moscovites em veios feldspáticos. Este cenário é pouco frequente. Estas clorites apresentam-se incolores a esverdeadas, finamente lamelares, mimetizando o padrão textural das moscovites já descritas. São levemente pleocróicas em tons de verde e àmarelo acastanhado. A birrefringência reflecte a estrutura lamelar referida, com bandas alternantes em azul Berlim anómalo e amarelos de 1ª ordem;

d) Clorites localizadas no interior de veios feldspáticos, associadas a moscovites, apatite, anfíbolas, opacos e siderite. São incolores a verde ténue baço, praticamente sem pleocroísmo e irregularmente birrefringentes em azuis de Berlim e amarelos.

A caracterização e classificação das clorites com base unicamente nas suas propriedades ópticas são obviamente limitadas. Por tal motivo optamos por tentar estabelecer a sua classificação com base no quimismo, de acordo com Hey (1954) in Deer et al (1966).

A fig. 11.22 representa a projecção das análises das clorites em questão no espaço $(Fe^{2+}+Fe^{3+})/[(Fe^{2+}+Fe^{3+})/(Fe^{2+}+Fe^{3+}+Mg)]/Si$, de acordo com o preconizado por aquele autor.

A descrição da composição química e da estrutura das clorites pode ser feita supondo uma clorite ideal $Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4+Mg_6(OH)_{12}$, com igual número de estratos de talco e de brucite.

São múltiplas as possibilidasdes de intersubstituição em ambos os estratos. A substituição do Si pelo Al^{IV} é compensada pela troca do Al^{VI} por Mg e/ou Fe^{2+} ou Fe^{3+}, num ou ambos os estratos, Deer et al (1966).

A distinção entre clorites oxidadas e não oxidadas é feita com base no teor de Fe_2O_3. Se este óxido for inferior a 4% em peso estaremos no segundo caso. Se, no entanto, este óxido ultrapassar os 4%

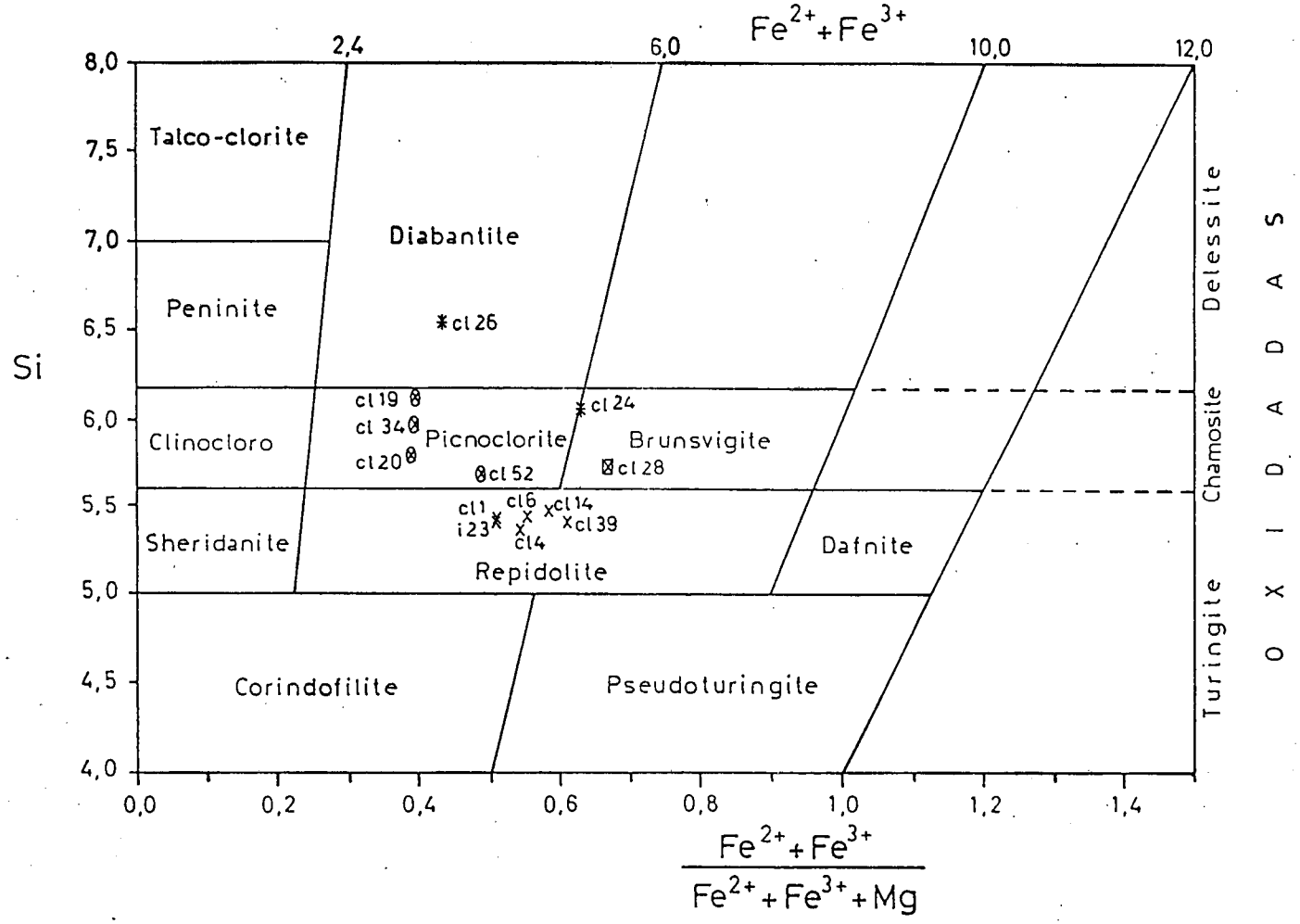


Fig.11.22- Classificação e nomenclatura das cloritas associadas aos "skarns" de Covas, de acordo com o critério proposto por Hey (1954) in "Deer et al" 1966.
a) x b) ⊠ c) ✱ d) ⊗. Para explicação dos grupos atinentes à simbologia veja-se o texto.

estaremos perante clorites não oxidadas.

Segundo Bayley (1988), Deer et al (1966) e Foster (1962), nas clorites não oxidadas ideais, o número de catiões de Al em posição tetraédrica iguala o número de catiões daquele elemento em posições octaédricas, acrescido eventualmente de Fe^{3+}. Em conformidade a representação gráfica da função $Al^{IV}=f(Al^{VI})$, poderá em circunstâncias favoráveis ilucidar-nos sobre o estado de oxidação das clorites.

Com efeito, a fig. 11.23, representativa daquela função para as clorites que estudamos, mostra que na generalidade dos casos elas se situam acima da recta $Al^{IV}=Al^{VI}$. Uma vez que o valor de Al^{VI} excede significativamente o de Al^{IV} podemos concluir que a substituição de Al^{VI} por Fe^{3+} octaédrico é extremamente limitada. O teor de Fe^{3+} deve ser consequentemente muito reduzido.

O valor de 4% em peso de Fe_2O_3 estabelecido para fronteira entre as clorites oxidadas e não oxidadas, corresponde em média a cerca de 3.8 catiões de Fe^{3+} por unidade formular, numa base de 28 equivalentes de oxigénio. Dado os baixos teores neste catião, que as nossas amostras parecem possuir, estamos em crêr que as clorites associadas aos "skarns" de Covas são clorites não oxidadas.

A análise cl28, constitui única excepção ao posicionamento acima referido. Esta análise, está associada à alteração de escapolite. A comparação desta análise com as restantes sugere, em face do seu baixo valor de Al^{VI}, um maior grau de substituição de Si por Al^{IV}. Pensamos que cl28 é, tal como as restantes, uma clorite não oxidada, ficando o seu posicionamento abaixo da recta $Al^{IV}=Al^{VI}$ a dever-se à existência de Fe^{3+} octaédrico, que deliberadamente nigligenciamos nesta figura. Um valor de Fe^{3+} superior a 0.35 catiões por unidade formular ($Fe^{3+}/Fe^{2+}>0.054$), muito aquem dos 3.8 catiões supra aludidos, bastará para que a análise cl28 se aproxime da relação ideal $Al^{IV}=Al^{VI}$ e dê suporte a esta interpretação.

Em conformidade com o que deixamos expresso, as clorites associadas aos "skarns" de Covas repartem-se essencialmente entre os domínios da picnoclorite, da brunsvigite e da repidolite, das clorites não oxidadas, segundo os critérios classificativos de Hey (1954), fig. 11.22.

De certo modo as composições das clorites dos "skarns" de Covas reflectem o ambiente petrográfico onde se inserem. De facto, pudemos

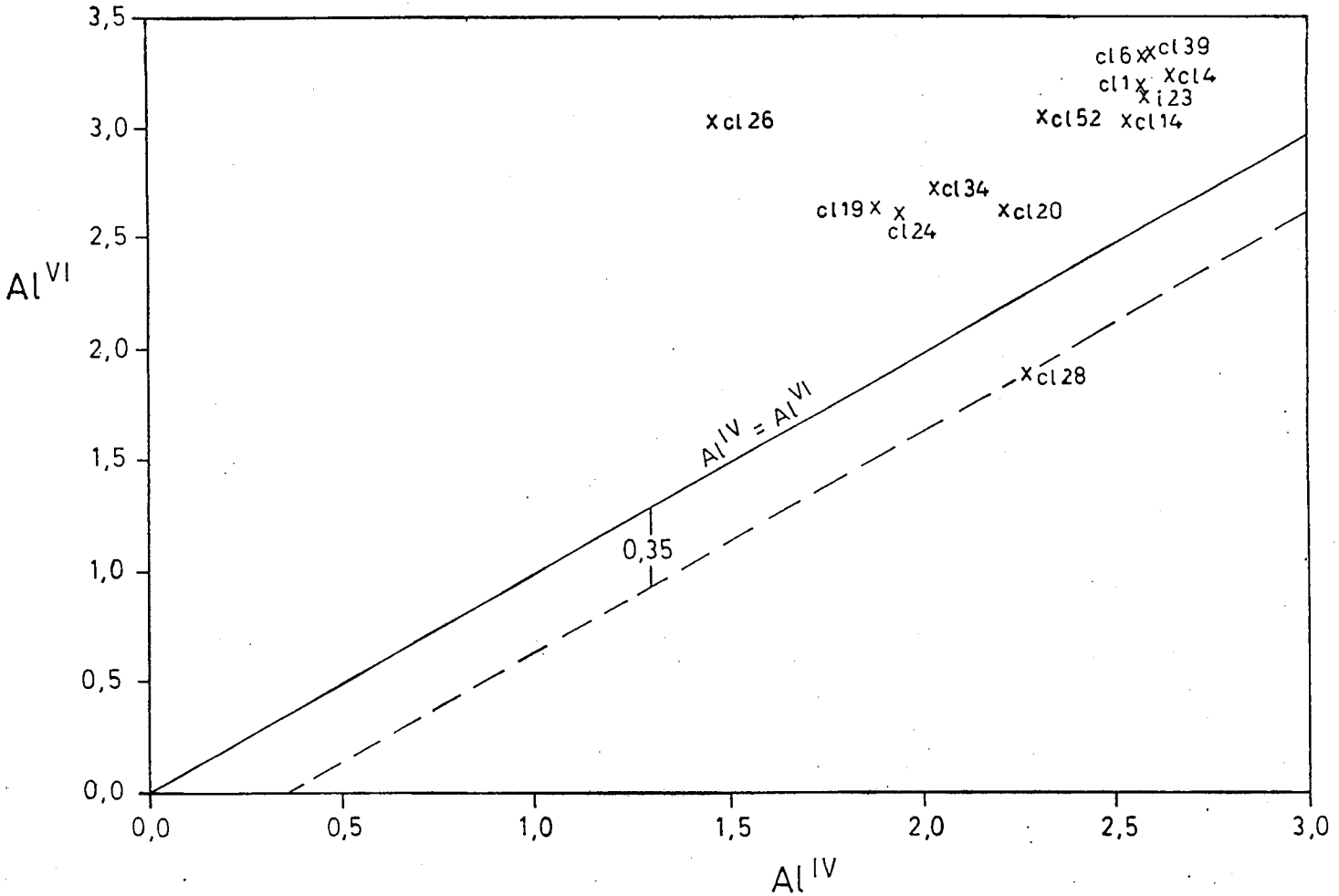


Fig.11.23- Diagrama representativo da função $Al^{IV} = f(Al^{VI})$ aplicado às clorites associadas aos "skarns" de Covas. Discussão no texto. Diagrama expresso em número de moles.

definir na fig. 11.22 quatro domínios distintos grosseiramente correspondentes às quatro situações petrográficas descritas anteriormente sob as alíneas a) a d).

Na mesma figura constatamos que:

- as clorites associadas à alteração de sulfuretos se situam exclusivamente no domínio repidolítico;
- as clorites associadas à desestabilização da escapolite se situam no campo da brunsvigite;
- as clorites resultantes da transformação da moscovite têm composições dos domínios da brunsvigite e da diabantite;
- as clorites situadas em veios feldspáticos, sem visível relação parental, correspondem a picnoclorites.

A variação composicional das clorites, observada como função da localização petrográfica, embora traduza condicionalismos de equilíbrios de carácter nitidamente local, não reflecte directamente o quimismo das fases primárias de que aquelas resultam.

11.5 Carbonatos

As associações mineralógicas do domínio dos "skarns" de Covas comportam carbonatos que assumem duas composições e expressões petrográficas distintas.

a) calcites

Petrograficamente é possível distinguir quatro situações diferentes de ocorrência de calcites:

- calcites provenientes dos mármores situadas no interior dos "skarns", próximo das respectivas bordaduras, sob a forma de relíquias. Trata-se evidentemente de calcite precoces;
- calcites, mal cristalizadas, associadas à desestabilização da volastonite, fazendo-se acompanhar geralmente de fluorite e/ou quartzo;
- calcites muito tardias, ligadas à alteração dos calco-silicatos dos "skarns" por acções supergénicas hidrotermais. Podem ter expressões

texturais variadas;

- calcites intimamente associadas com a escapolite do estádio V de metassomatose, bem cristalizadas em formas geódicas mosaiquicas.

Composicionalmente todos elas correspondem a carbonato de cálcio praticamente puro.

b) Siderites oligoníticas

Este carbonato, de formação nitidamente mais tardia que a maioria das calcites, caracteriza-se por agregados de pequenos cristais, pouco automórficos, fortemente pleocróicos, que tanto preenchem cavidades no interior dos "skarns", como penetram em microfracturas e em clivagens dos calco-silicatos mais antigos, de acordo com a cronologia relativa e as associações minerais que anteriormente indicamos.

No plano composicional, este carbonato manifesta-se como uma solução sólida de siderite (Sid), magnesite (Magn), calcite (Calc) e rodocrosite (Rod), em que a siderite é amplamente dominante.

As composições que determinamos à microssonda electrónica situam-se no domínio

$$Sid_{78.4-81.1}Calc_{13.9-15.9}Magn_{0-1.3}Rod_{4.4-4.9}$$

Trata-se consequentemente de uma siderite oligonítica.

CAPITULO XII - METASSOMATISMO INCIDENTE SOBRE OS GRESO-PELITOS METASSEDIMENTARES

Os fluídos de carácter metassomático que afectaram os níveis carbonatados da unidade 7 percolaram também as assentadas greso pelíticas imediatamente adjacentes induzindo nelas, como veremos, alterações composicionais e texturais. Todavia esses processos, mesmo os contemporâneos do estádio V de metassomatose, não conduziram a mineralização em scheelite nos níveis greso-pelíticos.

12.1 Os greso-pelitos na área do jazigo

As bancadas greso-pelíticas que se situam nas proximidades dos "skarns" mostram variações nas composições mineralógicas e químicas acentuadas relativamente aos correspondentes níveis da série metassedimentar que estudamos. Conquanto que existam variações naquelas composições (veja-se Bayer, 1968) as que a seguir descrevemos são as mais representativas.

Das variações citadas, mereceu-nos especial atenção um litótipo observado na galeria do terceiro piso da mina de Valdarcas. Trata-se de uma associação mineralógica exclusivamente integrada por grandes secções de quartzo, de onde se destacam belos e bem desenvolvidos cristais de uma clinopiroxena com composição

$$Di_{25.6-31.8}^{Hd}{}_{57.8-66.7}^{Jo}{}_{5.0-11.4}$$

A composição química e as propriedades ópticas desta ferro-salite são muito semelhantes à da clinopiroxena (Cpx2) dos "skarns", fig. 12.1. Esta associação mineral, comunga ainda de uma manifesta pobreza em alumínio com o estádio de metassomatose em que Cpx2 é gerada (estádio II) .

Apesar de, como se afirmou, existirem nas composições de greso-pelitos da área do Domo de Covas algumas flutuações, são de considerar essencialmente, no âmbito supra-citado, para além do que acabamos de abordar, dois tipos de associações minerais, que se sucedem espacialmente em bancadas infra-métricas segundo uma direcção aproximadamente perpendicular à estratificação. Apesar das delimitações destas duas

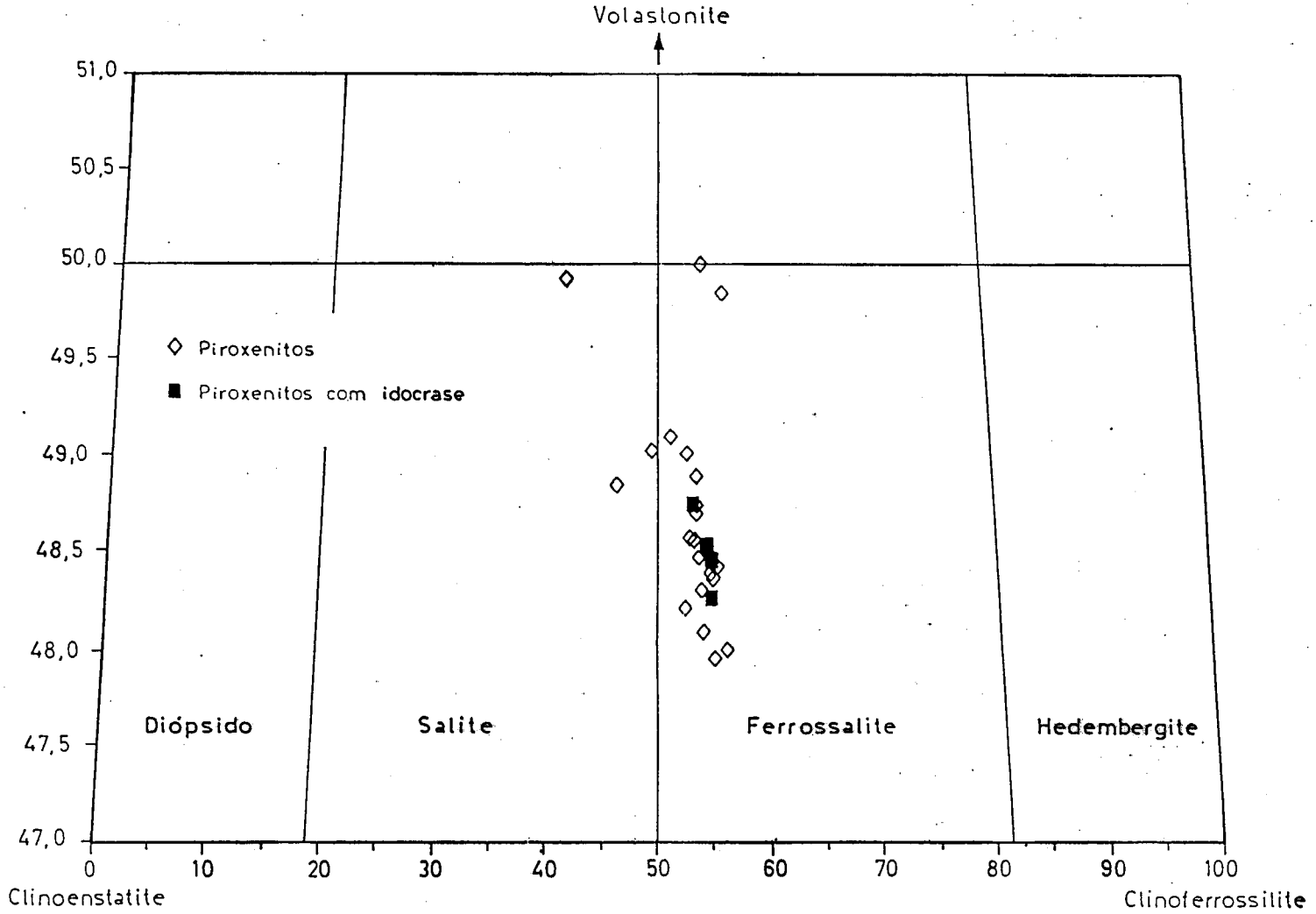


Fig. 12.1 - Classificação das clinopiroxenas dos piroxenitos anexos aos "skarns" de Covas, no sistema $CaMgSiO_2$ - $CaFeSi_2O_6$ - $Mg_2Si_2O_6$ - $Fe_2Si_2O_6$ (Poldervaart et Hess, 1951). Diagrama expresso em proporções molares.

associações serem sub-concordantes elas não parecem corresponder a contactos litológicos, em face da marcada descontinuidade lateral.

12.2 A associação Biot+Mosc+FK+Plagio+Qz

É das duas associações minerais a mais afastada dos "skarns". Mineralogicamente é constituída por uma biotite orientada predominante a que se associa uma moscovite intercrescida, menos abundante. Ambos os filossilicatos são de fraca granulometria e definem a xistosidade da rocha que se densenvolve em direcção aproximadamente paralela à estratificação. A matriz, também muito fina, é constituída quase integralmente por microclina. Pequenas plagioclases de composição An_7 irrompem do seio desta matriz. O quartzo, muito subordinado, surge em resíduos amibóides e em gotas, também no seio da matriz, não excedendo 15 % da rocha. A medida que nos aproximamos do contacto com a associação mineral seguinte, a moscovite apresenta claros sintomas de instabilização, surgindo corroída por feldspato potássico.

Observamos localmente alguns pequenos cristais de alanite com auréola interior de pleocroísmo.

12.3 A associação Biot+FK+Qz±Plagio

A textura desta fácies é análoga à da que acabamos de descrever.

A sua xistosidade, é paralela à da associação anterior e unicamente definida à custa da orientação dos cristais de biotite. Já não se observa moscovite, salvo na vizinhança do contacto com a associação das duas micas, onde são frequentes as figuras de substituição de moscovite por microclina.

A matriz igualmente fina, é também quase exclusivamente constituída por microclina, e alberga de modo semelhante ao acima descrito plagioclase e quartzo subordinados. A composição da plagioclase é da gama An_{36-40}.

Algumas esfenas de pequenas dimensões ocorrem nos planos definidos pela mica e contêm no interior resíduos de ilmenite.

Esta fácies nunca contacta directamente com os "skarns", existindo de permeio a rocha que abordaremos de seguida.

12.4 Os piroxenitos

As primeiras impressões que se obtêm no terreno são dominadas pela presença de níveis anexos aos "skarns", que os separam das associações minerais que acabamos de analizar, constituídos por rochas de côr verde claro desconhecidas na série metassedimentar que estudamos na região, e que lateralmente correspondem a greso-pelitos daquela série, com composição variada.

Estes níveis, que formam bancadas com possanças que oscilam entre alguns centímetros e dois metros, encontram-se íntima e concordantemente interestratificados com as assentadas de "skarns", de mármores "residuais" e de greso-pelitos pouco transformados.

São, como se disse, rochas verdes, de aspecto corneânico, muito duras, de grão fino, que ora se mostram macroscopicamente uniformes e maciças, ora manifestam um fino listrado milimétrico paralelo aos limites das assentadas, definido por níveis verdes e brancos alternantes. Encontramos vários termos intermédios entre estes dois extremos.

A distâncias métricas, e mesmo infra-métricas, destas rochas verdes observamos também os níveis greso-pelíticos pouco transformados, acima citados, muito afins às fácies da série metassedimentar com que são lateralmente correlacionáveis, de tal modo que as suas identificação e origem não suscitam quaisquer dúvidas.

É de suprema importância salientar que o posicionamento de terreno das rochas de côr verde, supra-mencionadas, não revela qualquer geometria de dependência relativamente aos corpos intrusivos conhecidos na área do jazigo surgindo, tanto entre estes corpos intrusivos e os "skarns", como para além de ambos.

As sequências que integram simultâneamente os "skarns" e as rochas verdes em questão, localizam-se às mais variadas distâncias daqueles corpos intrusivos.

As rochas verdes mostram uma composição mineralógica simples. A côr verde que lhes é característica é conferida por uma clinopiroxena (macroscopicamente verde) análoga às já nossas conhecidas dos "skarns".

A importância da clinopiroxena na definição da arquitectura e das características litológicas desta rocha suporta a sua designação de terreno como piroxenito.

Conforme ficou anteriormente expresso, os piroxenitos encontram-se

interestratificados com níveis de mármore/"skarn" e de greso-pelitos mais ou menos hidrotermalizados. Nas relações com estes seus contactos não pudemos observar qualquer frente metassomática discordante. Tal facto não exclui de modo algum que essas frentes possam existir, se não mais pelo forte controle da permeabilidade exercido pela anisotropia dos greso-pelitos. Retomaremos este tema um pouco mais adiante.

Por razões de acessibilidade a maioria dos piroxenitos que observamos e amostramos provem da exploração de Cerdeirinha.

Apesar de estes piroxenitos revelarem um certa constância de composição mineralógica, é possível definir essencialmente dois tipos distintos de associações minerais:

a) Cpx + FK + Esf + Plagio subordinada;

b) Cpx + FK + Ido + Esf + Plagio + Qz;

Sobre estas duas paragéneses desenvolve-se tardiamente uma outra em que predomina uma anfíbola. Nos casos em que se observa a substituição total da clinopiroxena pela anfíbola, gera-se uma rocha de côr cinzenta que, na mesma base, podemos classificar de anfibolito. Esta fácies é caracterizada por:

c) Anf + Plagio + <FK> + <Cpx> + Esf ± Biot

A fig. 12.2 representativa do diagrama $CaO-K_2O-(Fe_2O_3+MgO)$, permite identificar três domínios de piroxenitos:

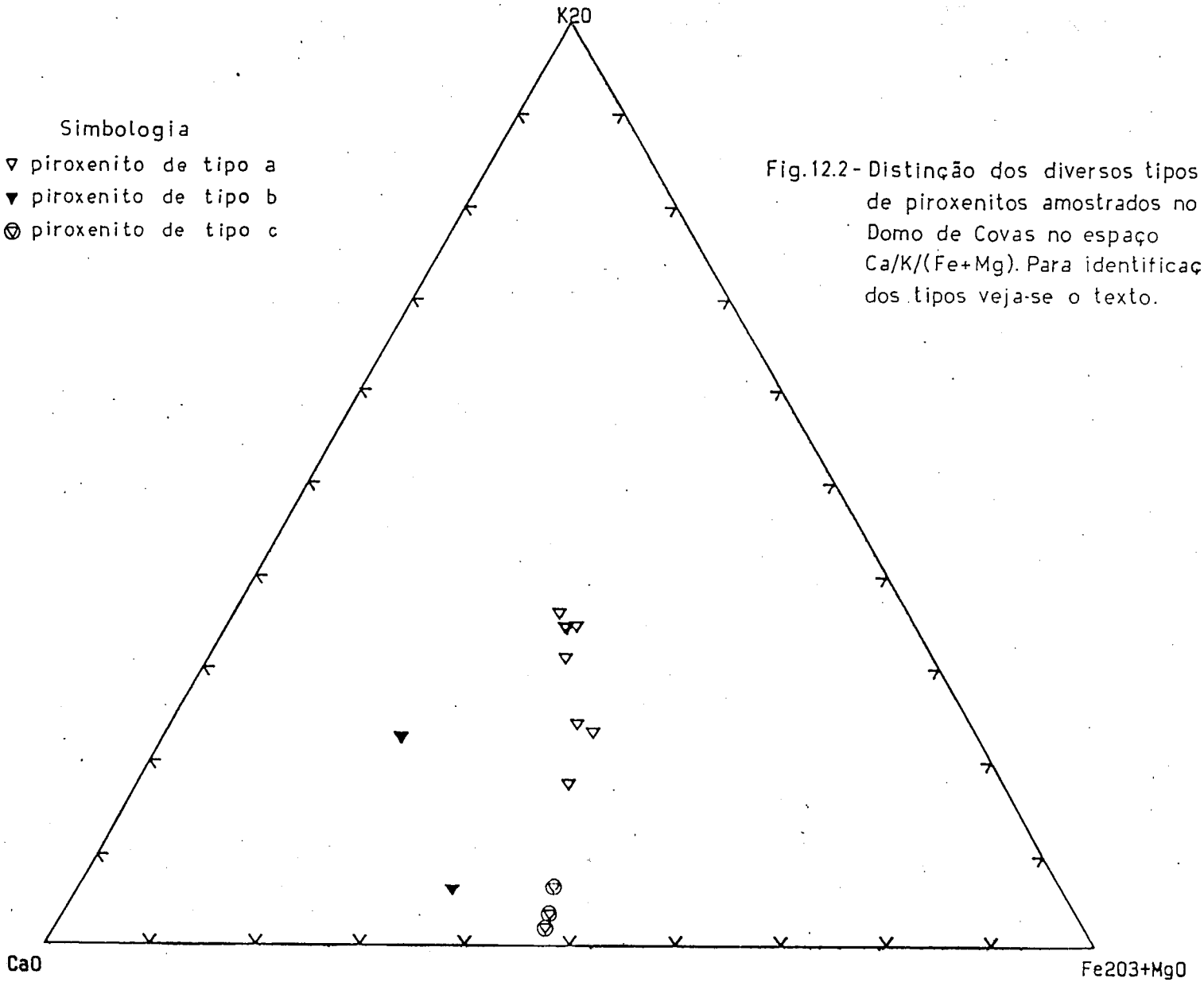
1) um domínio mais potássico correspondente aos piroxenitos de tipo a);

2) outro integrante dos piroxenitos anfibolizados;

3) um terceiro mais cálcico respeitante aos piroxenitos com associação mineral tipo b).

Os domínios 1) e 2) definem um alinhamento a $CaO/(CaO+Fe_2O_3+MgO)$ sensivelmente constante, da ordem de 0,50.

O diagrama vertente não nos permite concluir se o maior teor em CaO das amostras que integram idocrase na paragénese, se deve à presença na rocha de uma fracção carbonatada pré-metassomática, se pelo contrário o enriquecimento em CaO é consequência do próprio metassomatismo.



Simbologia

▽ piroxenito de tipo a

▼ piroxenito de tipo b

⊛ piroxenito de tipo c

Fig.12.2 - Distinção dos diversos tipos de piroxenitos amostrados no Domo de Covas no espaço Ca/K/(Fe+Mg). Para identificação dos tipos veja-se o texto.

A fig. 12.3 permite-nos verificar que a generalidade dos piroxenitos possui um relação $Fe_2O_3/(Fe_2O_3+MgO) \approx 0.75$.

12.4.1 Os piroxenitos de tipo a)

A clinopiroxena constitui como ficou já expresso, o mineral principal. Encontra-se disseminado por toda a rocha, constituindo desde pequenos grãos sub-arredondados até belos cristais milimétricos, alongados segundo o bandado desta litologia, foto 2 estampa 27. É ela, ao definir conjuntamente com a esfena, alinhamentos de aglomeração preferencial, mais ou menos contínuos, alternantes com bandas predominantemente feldspáticas, que confere o aspecto listrado característico desta fácies.

As zonas em que a clinopiroxena rareia e prevalece o feldspato, que é sempre uma microclina, são de côr mais clara e manifestam variações granulométricas irregulares de banda para banda.

No seio desta microclina, ou dispersa de modo muito subordinado nas bandas feldspáticas, ocorre, em discretos grãos, uma plagioclase andesínica, de composição oscilante entre An_{32} e An_{39}.

Nos casos em que a clinopiroxena manifesta menor tendência para se concentrar em bandas, a fácies assume um aspecto mais homogéneo e maciço.

É notável o exíguo teor de quartzo desta fácies, em qualquer das suas variantes.

Nos piroxenitos observamos uma biotite com aspecto corroído e residual, cujo teor decresce nitidamente a partir do contacto desta rocha com os pelitos metassomatizados, atrás descritos, para o interior da fácies. A biotite tem as mesmas características ópticas que a que observamos naqueles pelitos.

Sendo reconhecido o facto de os fluídos metassomatizantes alterarem, muito frequentemente o pH e o Eh dos meios com que reagem, não nos parece curial, mau grado o elevado conteúdo em matéria orgânica a este nível da série metassedimentar, assumir um estado de oxidação determinado para o ferro. Nesta conformidade não podemos com precisão calcular a composição da vertente biotite.

Todavia, com todas as reservas que o agora exposto nos deve merecer, elaboramos o diagrama triangular Fe^{2+}-K-Mg, na presunção de o

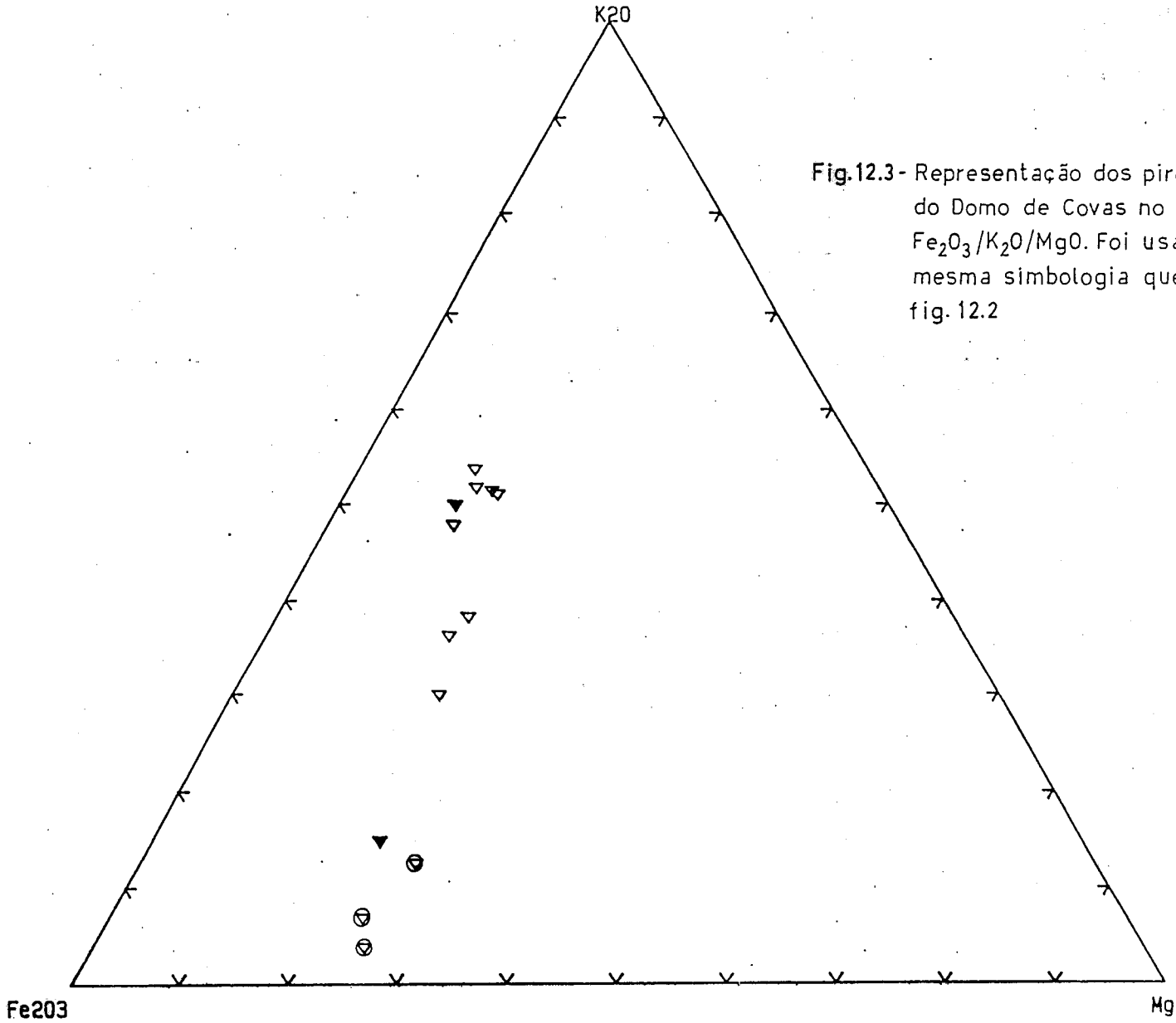


Fig.12.3 - Representação dos piroxenitos do Domo de Covas no espaço $Fe_2O_3/K_2O/MgO$. Foi usada a mesma simbologia que na fig. 12.2

ferro se encontrar predominantemente na sua forma reduzida, fig. 12.4.

Este diagrama, a ser válida a nossa hipótese, mostra que as biotites que ocorrem nos piroxenitos e nos pelitos metassomatizados anexos possuem uma mesma relação Fe^{2+}(total)/K.

A clinopiroxena fundamental dos piroxenitos é uma salite ou ferro-salite que possui sistematicamente uma composição análoga à da clinopiroxena (Cpx1) dos "skarns", figs. 9.4, 12.1 e 12.5.

A variação composicional encontrada foi:

$$Di_{37.8-63.8}{}^{Hd}{}_{33.8-61.5}{}^{Jo}{}_{0.4-2.4}$$

12.4.2 Os piroxenitos de tipo b)

Os piroxenitos que apresentam esta associação mineral, possuem anisotropias composicionais e granulométricas interbandas consideravelmente mais acentuadas que os do grupo anterior. São caracterizados por uma sucessão aleatória de microleitos, dos quais uns são definidos por contextos textural e composicionalmente muito semelhantes ao descrito em a) e outros, geralmente de maior granulometria, em que ocorre uma idocrase óptica e quimicamente afim à idocrase (Ido1), observada nos "skarns", figs. 10.9 e 12.6. Esta idocrase é claramente envolvente de uma clinopiroxena diferente da descrita em a), petrograficamente de maior porte e composicionalmente distinta.

A composição destas clinopiroxenas, sobretudo nas suas zonas periféricas é semelhante à clinopiroxena (Cpx3) dos "skarns", variável segundo

$$Di_{40.3-43.5}{}^{Hd}{}_{56.1-59.2}{}^{Joa}{}_{0.45-0.69}$$

No interior da idocrase podemos também observar a presença poicilítica de pequenos grãos de esfena e de feldspato potássico. Neste cenário o feldspato potássico assume um papel muito subordinado.

Nos domínios em que a idocrase e a clinopiroxena assumem maiores dimensões, vimos também uma plagioclase, em grandes cristais, que envolve o conjunto formado por aqueles dois minerais. A vertente plagioclase é uma andesina manifestamente distinta da que descrevemos em a). Efectivamente as suas secções apresentam-se mais límpidas e de

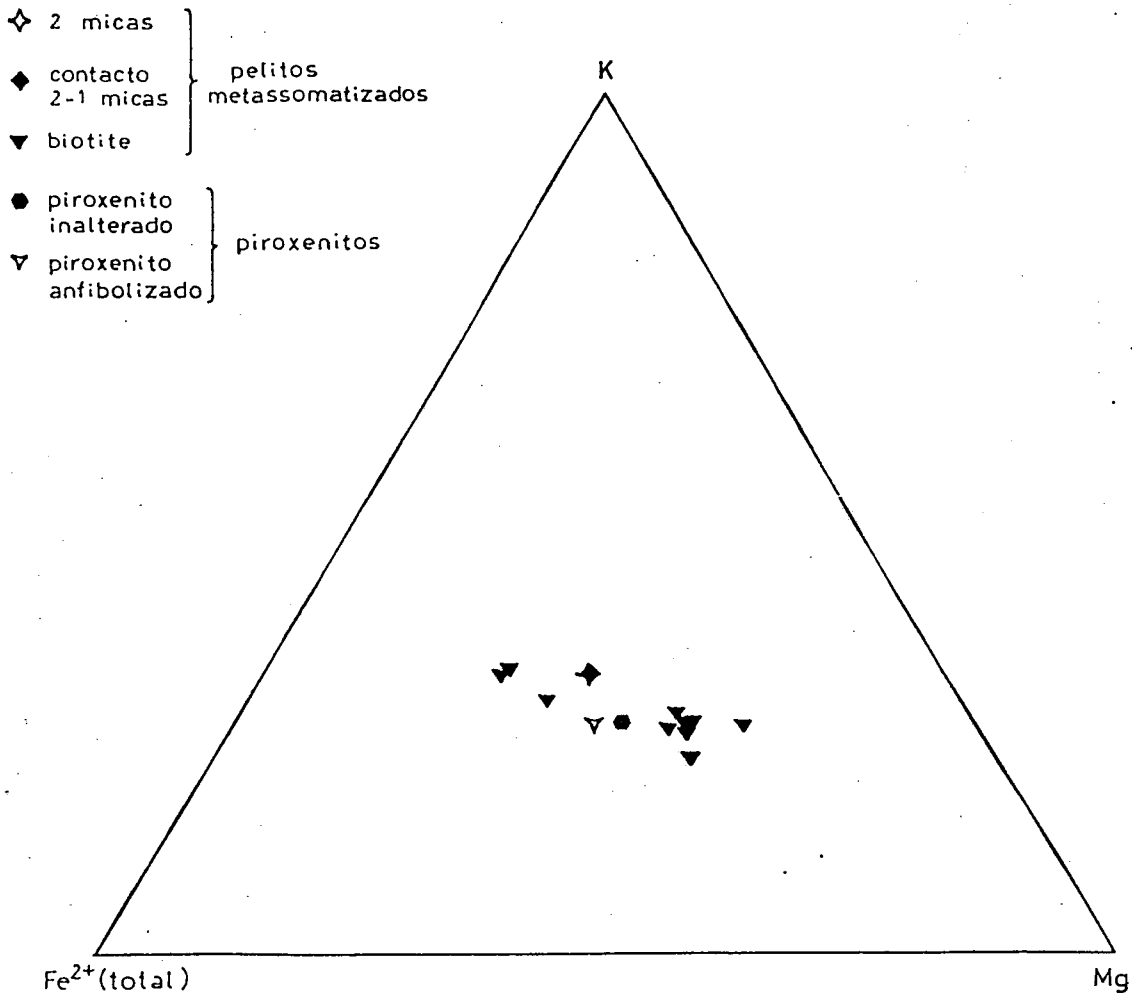


Fig.12.4 - Composição das biotites dos pelitos metassomatizados e dos piroxenitos anexos aos "Skarns" da exploração de Cerdeirinha, no plano Fe^{2+}(total) - K - Mg. Diagrama expresso em proporções molares.

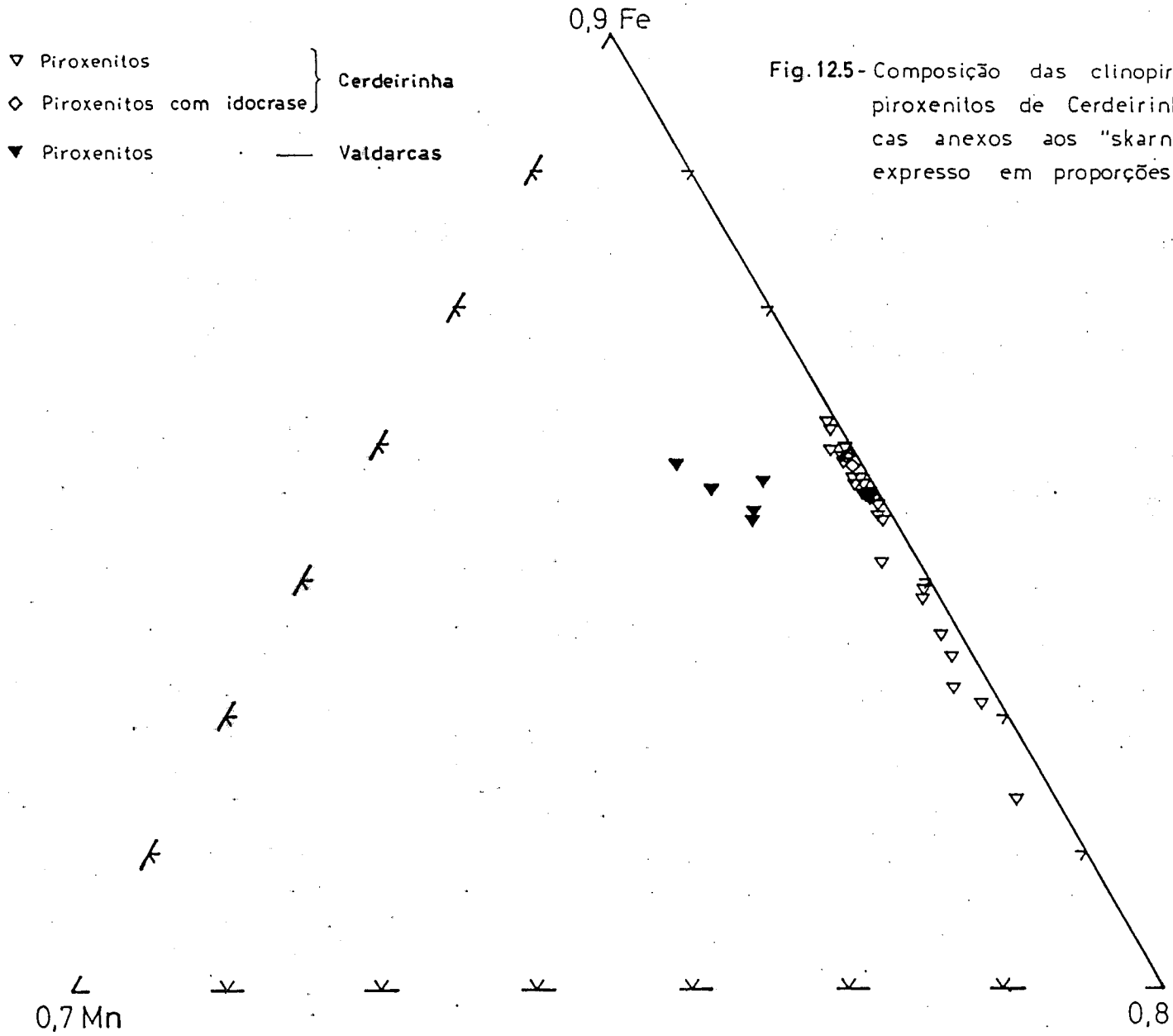


Fig. 12.5 - Composição das clinopiroxenas dos piroxenitos de Cerdeirinha e Valdarcas anexos aos "skarns". Diagrama expresso em proporções molares.

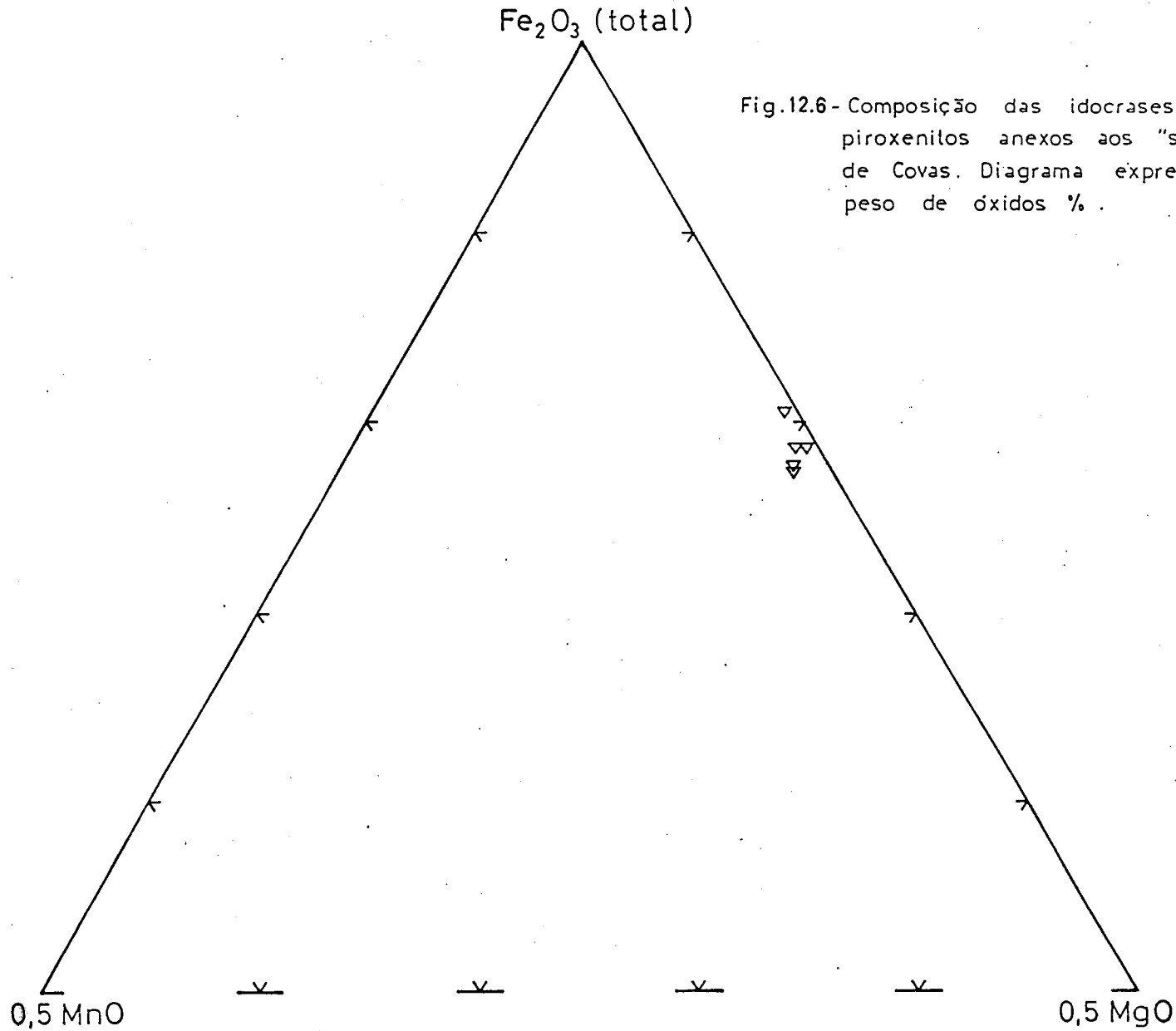


Fig.12.6 - Composição das idocrases dos piroxenitos anexos aos "skarns" de Covas. Diagrama expresso em peso de óxidos %.

maior porte, sendo a sua composição também distinta i.é. variável de entre An_{35} e An_{46}.

Esta plagioclase é acompanhada não só de pequenos quartzos intergranulares, mas também por uma apatite texturalmente semelhante à que observamos no estádio IVb de metassomatose dos "skarns", foto 1 estampa 27.

Os piroxenitos que contêm idocrase revelam-se claramente mais ricos em CaO que os restantes. Conforme anteriormente expressamos este CaO pode ter duas origens distintas:

- ser introduzido na rocha pelos processos metassomáticos;
- ser de natureza pré-metamórfica (e metassomática, obviamente);

Tendo em consideração que:

1º os domínios em que a idocrase se desenvolve são caracterizados por minerais de granulometria acentuadamente superior aos daqueles em que ela não ocorre;

2º esta maior granulometria pode ser interpretada como significativa de maior disponibilidade de espaço, i.é. porosidade, no momento da formação daquela fase;

3º A idocrase manifesta relações geométricas com os demais minerais que indicam que a sua formação foi posterior pelo menos à clinopiroxena da associação mineral descrita sob o tipo a);

4º A libertação de CO_2 motivada pelas transformações metassomáticas dos piroxenitos que integrem carbonatos pré-metamórficos constitui um mecanismo gerador de porosidade,

somos da opinião que os piroxenitos que revelam a associação mineral de tipo b), ou seja que contêm idocrase, possuíam uma fracção carbonatada pré-metassomática significativa, que nos primeiros episódios de percolação geraram porosidade por destruição dos carbonatos. Essa porosidade permitiu as posteriores percolações responsáveis pela formação de idocrase, facto que não parece ter ocorrido nos demais piroxenitos.

Confirmando esta interpretação a fig. 3.11 mostra que os piroxenitos que continham carbonatos pré-metamórficos possuem maiores valores

absolutos de TiO_2 e Zr (ex. 86.22). Este teores elevados devem-se a uma reconcentração adicional mais intensa dos componentes "perfeitamente inertes" durante o processo metassomático de formação dos piroxenitos, como consequência da maior porosidade criada pela libertação de CO_2 contemporânea da destruição dos carbonatos.

12.5 Os anfibolitos da associação mineral c)

12.5.1 Anfibolização dos piroxenitos de tipos a) e b)

Os piroxenitos que acabamos de referir são muito frequentemente anfibolizados, formando o contacto das duas fácies um forte contraste cromático verde/cinzento, que define uma superfície geometricamente semelhante às frentes metassomáticas, foto 1 estampa 35.

Os anfibolitos derivados apresentam relações de terreno, a abordar mais adiante, que os identificam como de formação assaz tardia.

Aliás, este fenómeno de anfibolização não se restringe naturalmente aos piroxenitos, não obstante ser esse o seu substrato privilegiado. Forma-se também anfíbola, embora em quantidades mais reduzidas, sobre as associações minerais dos greso-pelitos alcalinizados que atrás citamos.

A anfibolização não provoca alterações texturais de vulto nos piroxenitos, atingindo graus de transformação muito variados. Consequentemente é vulgar observar-se a coexistência de clinopiroxena e de anfíbola, bem como figuras de substituição da primeira na segunda.

São raros os casos em que a transformação é absolutamente completa, assim como também são pouco frequentes os piroxenitos absolutamente distituídos de anfíbola.

Sinteticamente a transformação opera-se provocando, para além da substituição de clinopiroxena por anfíbola, uma queda pronunciada do teor em microclina, que em alguns casos já não é o feldspato dominante, papel que circunstancialmente passa a ser assumido por uma plagioclase de composição An_{28-34}, bem geminada. A composição da plagioclase reflecte o grau de intensidade da transformação, sendo nitidamente mais sódica nos casos em que a anfíbola ganha mais expressão.

As "frentes" da transformação, se assim nos é permitido designar os aludidos contactos, surgem ao microscópio como um verdadeiro caos,

em que inúmeros pequenos retalhos de calcite e quartzo fortemente corroídos, rodeiam às áreas em que a transformação da clinopiroxena em anfíbola se processa.

Mais para o interior do anfibolito a rocha reassume o padrão textural muito análogo ao dos piroxenitos.

A anfíbola de que vimos a tratar pertence ao grupo das anfíbolas cálcicas no critério classificativo de Leake (1978). São na sua generalidade horneblendas, repartindo-se no entanto pelos domínios das ferro-horneblendas, horneblendas hastingsíticas magnesianas, horneblendas ferro edeníticas e horneblendas pargasíticas ferríferas, em função sobretudo dos parâmetro $(Na+K)_A$ e Si, que oscilam em cada unidade formular, traduzindo os distintos desenvolvimentos alcançados pela transformação, figs. 11.1 a 11.11.

Pequenas biotites retromórficas, de cristalização muita imperfeita, contornam localizada e aleatoriamente as anfíbolas que, muitas das vezes, ainda conservam vestígios residuais de clinopiroxena no seu interior.

12.5.2 Anfibolização dos kersantitos

Tal como os piroxenitos dos tipos a) e b) também os kersantitos do Domo de Covas e os metassomatitos seus derivados são tardiamente anfibolizados.

A anfibolização referida processa-se através do desenvolvimento de uma anfíbola verde, uma horneblenda actinolítica, quer envolvente dos agregados de segregação metamórfica do kersantito, quer mimetizando as palhetas alongadas de biotite, muitas vezes ainda visíveis em resíduos no seu interior.

O processo transformativo não induz alterações texturais de vulto, correspondendo também a um fenómeno de alcalinização.

12.6 A origem dos piroxenitos

As duas questões mais preocupantes e pertinentes, que se colocam a quem estuda rochas metassomaticamente transformadas são, (Grant, 1986):

- Qual é a natureza da rocha original ?

- Qual foi o balanço mássico que se processou na transformação ?

A resposta à primeira interrogação não é de obtenção imediata uma vez que, conforme já ficou expresso, por razões ligadas ao controle da permeabilidade pela estrutura das rochas originais, não se formaram frentes metassomáticas discordantes.

Por outro lado, a inexistência na série metassedimentar circundante da área mineralizada, de assentadas com composição química e mineralógica semelhante à dos piroxenitos, deixa em aberto, pelo menos à partida, a possibilidade de estarmos perante bancadas de carácter lenticular, cuja descontinuidade lateral justificaria a circunstância de os não termos observado (ou precursores óbvios) naquela série.

A existência de níveis metassedimentares com comparticipação vulcânica seria a hipótese mais provável.

Porém, a admitirmos esta hipótese, a sua validade será imperativamente de carácter estratigráfico e geográfico muito localizado já que, conforme demonstramos nas pags. 41 a 43, a comparticipação vulcânica na série não pode ser, por razões então apontadas, significativa.

O Prof.Dr.E.Pereira (com.pess.) relata a ocorrência no Silúrico Superior do Norte de Portugal, de vulcanismo fissural lenticular alcalino, detectável pelos elevados teores de TiO_2, Zr, Y, etc.

Face aos teores excepcionalmente elevados de TiO_2, Zr e Y observados nos piroxenitos, a possibilidade de vulcanismo ácido, mesmo que alcalino, é de excluir logo à partida.

A fig. 12.7 representa a projecção no espaço Ti-Zr-Y dos gresopelitos da série metassedimentar, das suas fácies transformadas da área de Cerdeirinha e dos piroxenitos de igual proveniência. Uma primeira inspecção a esta figura demonstra-nos que o espaço definido diferencia claramente várias fácies metassedimentares, tais como a dos xistos, dos grés pelíticos, dos grés convencionais e dos grés e xistos negros. Estas últimas, as fácies negras, revelam um padrão de dispersão em direcção ao polo Y, em relação à lei geral de variação da série.

As fácies transformadas dos xistos, descritas no início deste capítulo, situam-se nos mesmos domínios dos correspondentes xistos metassedimentares.

Os piroxenitos que colhemos em Cerdeirinha mostram possuir relações Ti/Zr/Y análogas a três das fácies metassedimentares referi-

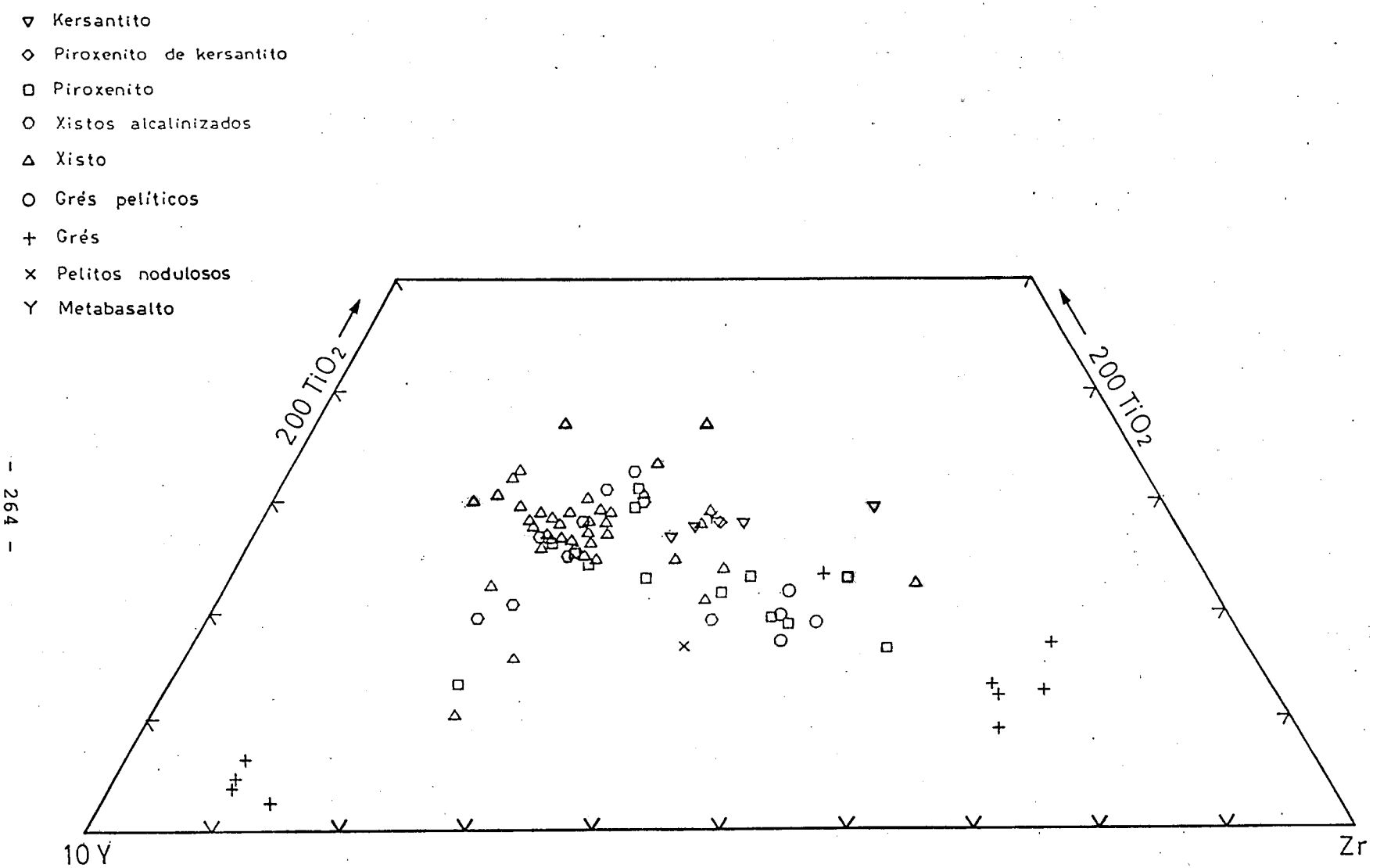


Fig. 12.7 - Posicionamento dos litótipos da série metassedimentar nas áreas da secção geológica de Moinho de Azevedo e do Domo de Covas no diagrama $(10Y)/(200\,TiO_2)/Zr$. Expresso em peso.

das, a saber: dos xistos, xistos negros e grés pelíticos. Merece especial atenção o facto de a dispersão nos teores relativos de Y observada nas fácies negras, encontrar paralelo nos piroxenitos ao assumirem um comportamento semelhante. É disso exemplo a amostra 185.

Complementarmente a mesma figura permite verificar que a lei de distribuição dos piroxenitos naquele espaço é genericamente a mesma dos greso-pelitos da série metassedimentar.

Em suma as distribuições dos greso-pelitos da série metassedimentar e dos piroxenitos no espaço Ti/Zr/Y parecem ser coincidentes.

A fig. 12.8 mostra que as unidades metassedimentares com relações Ti/Zr/Y afins aos piroxenitos, são a unidade 7 da secção geológica de Moinho de Azevedo e os níveis metassedimentares mais ou menos hidrotermalizados de Cerdeirinha e de Valdarcas, de tal modo que nas imediações da projecção de cada piroxenito, naquele diagrama, existe sempre um greso-pelito do mesmo nível estratigráfico.

Tendo em consideração que o Zr o Y e o Ti são elementos químicos incompatíveis que, regra geral, assumem um papel reconhecidamente "perfeitamente inerte" não só nos processos de metamorfismo regional, como também nos metassomáticos, somos da opinião que os piroxenitos em estudo não representam níveis com valores elevadamente anómalos em Ti, Zr e Y, uma vez que a sua interproporções são as mesmas das assentadas metassedimentares, quer adjacentes, quer lateralmente correlacionáveis. Traduzem, outrossim concentrações e diluições daqueles elementos, pelos elementos móveis nos processos que afectaram os greso-pelitos.

As variações observadas nas quantidades absolutas daqueles elementos "perfeitamente inertes", de bancada para bancada são, como vimos atempadamente, resultado da triagem sedimentar.

Pearce & Cann (1973) definiram critérios, alicerçados nos teores dos elementos incompatíveis "imóveis", que permitem diferenciar a origem geotectónica de rochas vulcânicas básicas. As figs. 12.9 e 12.10 representam a projecção dos piroxenitos de Covas e das rochas da série metassedimentar nos diagramas Zr-Ti, e Zr-(Ti/100)-3.Y da pág. 295 daqueles autores. O uso do diagrama Zr-(Ti/100)-(Sr/2) é desaconselhado por estes autores em rochas pouco frescas ou cujo metamorfismo tenha excedido a fácies dos xistos verdes. De acordo com o estudo sumário feito sobre o metamorfismo regional da área em estudo, a intensidade metamórfica ultrapassou aquele limite. Apesar de o Sr ter assumido um

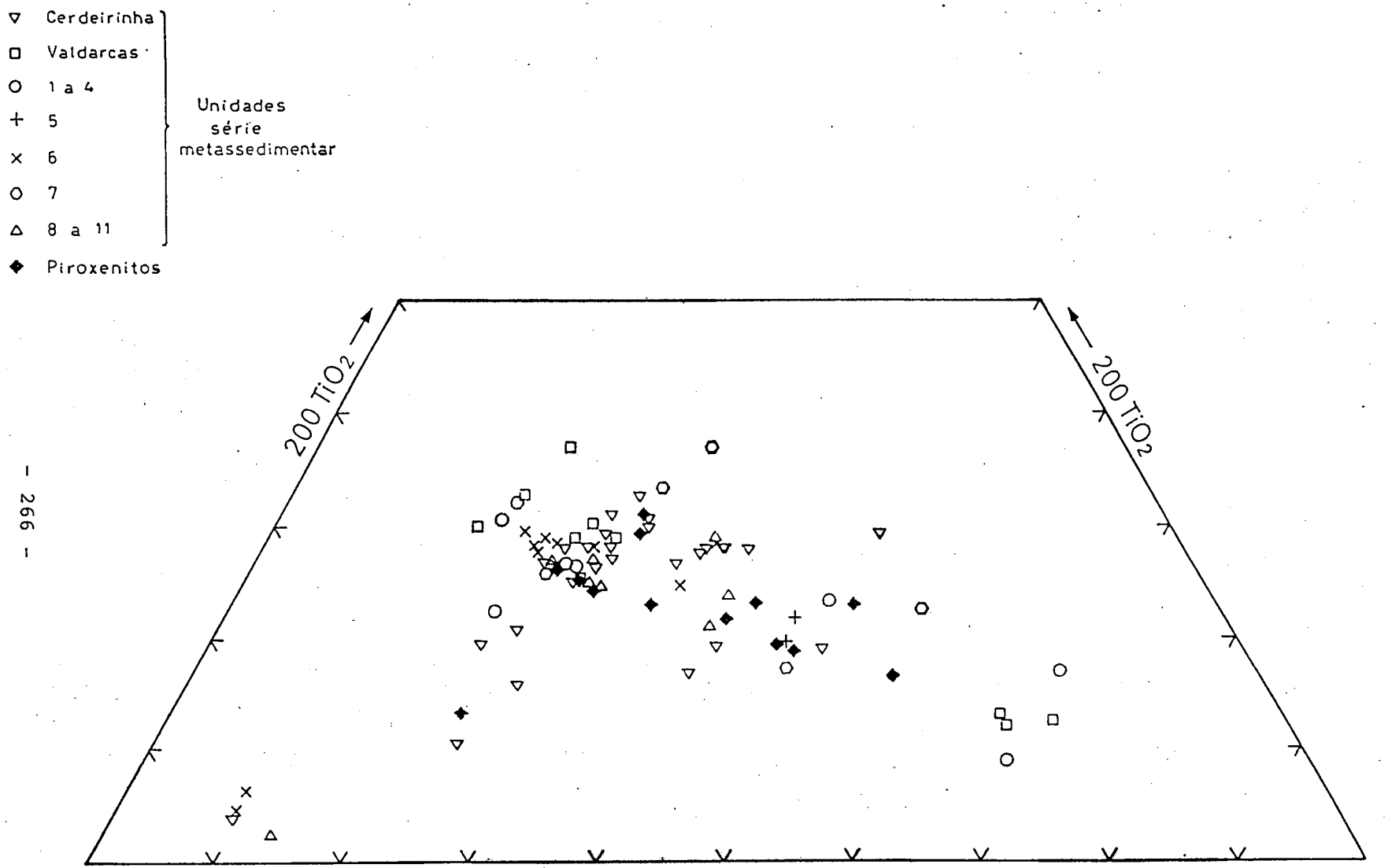


Fig. 12.8 - Diagrama (10Y) / (200 TiO_2) / Zr de diferentes litótipos da série metassedimentar e dos piroxenitos derivados nas áreas da secção geológica de Moinho de Azevedo e do Domo de Covas. Expresso em peso.

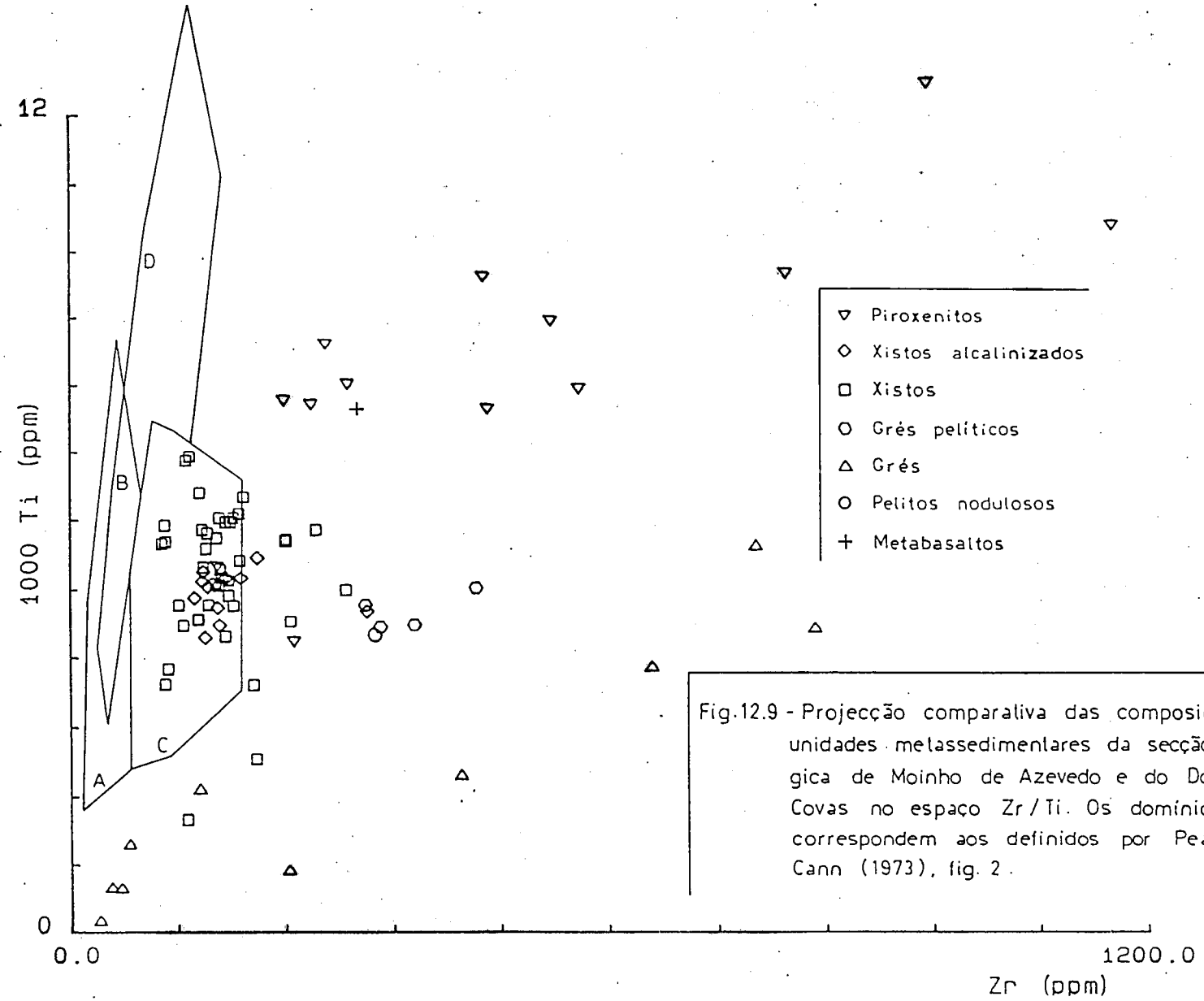


Fig.12.9 - Projecção comparaliva das composicões das unidades metassedimentares da secção geológica de Moinho de Azevedo e do Domo de Covas no espaço Zr / Ti. Os domínios A-D correspondem aos definidos por Pearce e Cann (1973), fig. 2.

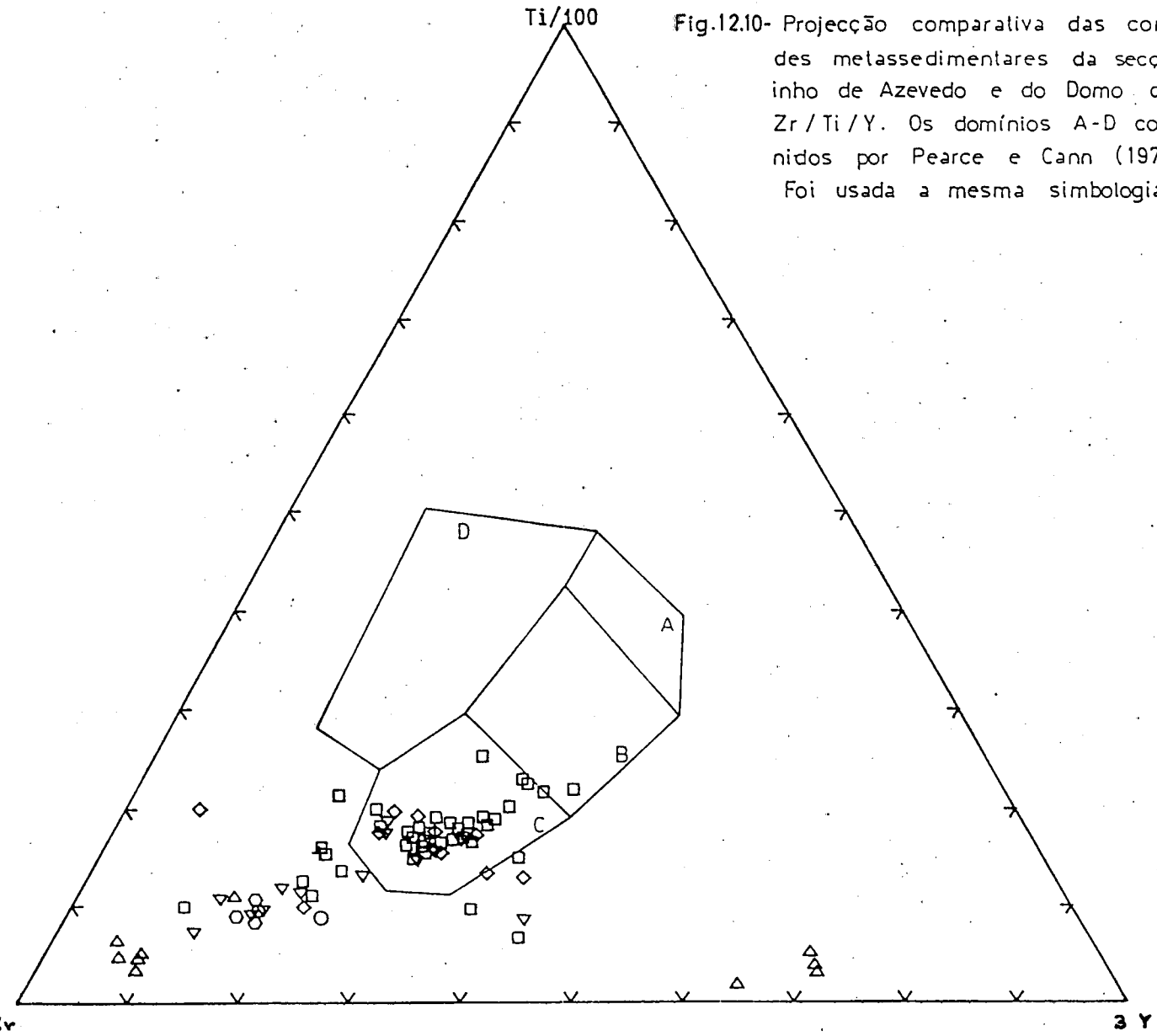


Fig.12.10- Projecção comparativa das composições das unidades metassedimentares da secção geológica de Moinho de Azevedo e do Domo de Covas, no espaço Zr / Ti / Y. Os domínios A-D correspondem aos definidos por Pearce e Cann (1973), fig. 3 .
Foi usada a mesma simbologia que na fig.12.9 .

comportamento "imóvel" na formação dos piroxenitos, como teremos oportunidade de confirmar adiante, o contributo do estudo do aludido diagrama deve ser tido com muitas reservas. Optamos consequentemente por excluí-lo.

A apreciação dos outros dois diagramas mostra-nos que:

- no espaço Zr-Ti os piroxenitos se projectam num domínio exterior à globalidade das rochas vulcânicas referidas, compelindo-nos a apelar a um mecanismo concentrador daqueles dois elementos para explicar os seus teores. A posição relativa dos grés, dos pelitos, dos vulcanitos e dos piroxenitos é absolutamente inconsistente quer com a hipótese de uma mistura vulcano-sedimentar, a dois termos, qualquer que seja a proporção, quer com a possibilidade de os piroxenitos representarem eles próprios rochas vulcânicas.
- no espaço Zr-(Ti/100)-3.Y os piroxenitos obedecem às leis de distribuição da série metassedimentar. A posição relativa dos pelitos, dos vulcanitos e dos piroxenitos é, também, por seu turno inviabilizadora, não só da hipótese de uma mistura vulcano-sedimentar, a dois termos, qualquer que seja a proporção, como também de os piroxenitos materializarem qualquer tipo de vulcanito básico.

Nesta conformidade podemos confirmar que os piroxenitos constituem fácies oriundas de rochas convencionais da série metassedimentar. Tal facto é suplementarmente corroborado pela inexistência de aspectos texturais, ou quaisquer outros do foro petrográfico, que suportem minimamente uma origem ou comparticipação vulcânica.

Não cremos pois que os piroxenitos representem ou derivem de materiais com comparticipação vulcânica, nem aliás, a invocação de tal origem é necessária para explicar os seus quimismos, como se viu.

Os teores elevados verificados para aqueles elementos nos piroxenitos, ficam a dever-se não só à sua concentração nas rochas de onde são oriundos, pela triagem sedimentar, mas também pelo mecanismo de transformação metassomática de que foram alvo.

Provado que ficou o carácter "perfeitamente inerte" dos elementos

Ti, Zr e Y, passamos a dispôr de um instrumento seguro para testar o comportamento de qualquer outro elemento químico no processo transformativo em causa.

Um dos elementos que frequentemente manifesta imobilidade nestes equilíbrios é o Nióbio. O espaço 10.Nb/200.TiO2/Zr encontra-se representado na fig. 12.11. A sua inspecção informa-nos que a distribuição dos piroxenitos evidencia uma tendência de desvio para o polo Nb, mais especificamente 90 % Nb, traduzindo com clareza a mobilidade deste elemento no processo de formação desta fácies. A geometria do vertente diagrama é, aliás, muito semelhante à manifestada pela fig. 12.12, que igualmente salienta a mobilidade do alumínio no mesmo processo.

Qualquer dos dois diagramas que acabamos de citar nos permite constatar que:

- o domínio de ocorrência dos piroxenitos é o lugar geométrico definido pelos limites TiO_2 (ppm)/Zr (ppm) compreendido entre 15.0 e 54.7 equivalente a $(200.TiO_2)/(200.TiO_2+Zr)$ situado entre 0.23 e 0.52, assinalados na fig. 12.12;

- parecem existir três fácies metassedimentares presumivelmente progenitoras dos piroxenitos, identificáveis por se encontrarem em distintos lugares geométricos de Ti/Zr constante.

Com efeito, é possível identificar:

a) um grupo de piroxenitos que parece ter resultado da metassomatose de grés pelíticos. Ex. amostras 85.22.A, 85.22.B e 86.22;

b) um outro grupo possivelmente oriundo de xistos comuns. Ex. amostras 85.26.A1, 86.23.1 e 86.27;

c) e um terceiro conjunto que pode ser procedente de xistos negros. Ex. amostra 185.

12.7 Trocas de material na formação dos piroxenitos

Para conhecermos as trocas de material operadas neste processo torna-se necessário seleccionarmos um par de amostras, cujos estudos microscópicos e de terrenos as identifiquem como rocha original e sua transformada, e procedermos ao cálculo das variações de massa e de volume envolvidas.

Conforme deixamos anterior e repetidamente expresso, o controle da

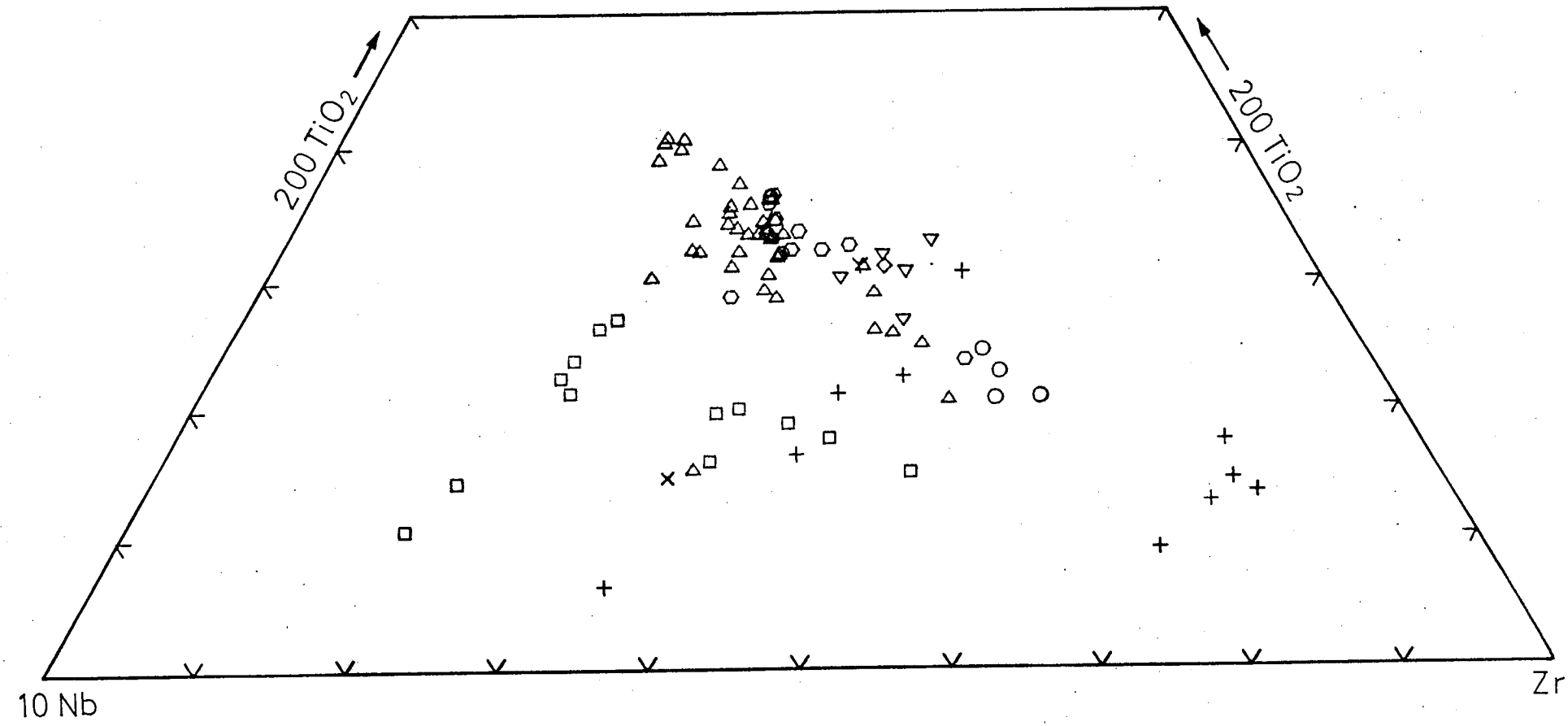


Fig.12.11- Posicionamento dos litótipos da série metassedimentar nas áreas da secção geológica de Moinho de Azevedo e do Domo de Covas no diagrama (10 Nb) / (200 TiO_2) / Zr. Expresso em peso. Foi usada a mesma simbologia que na fig.12.7

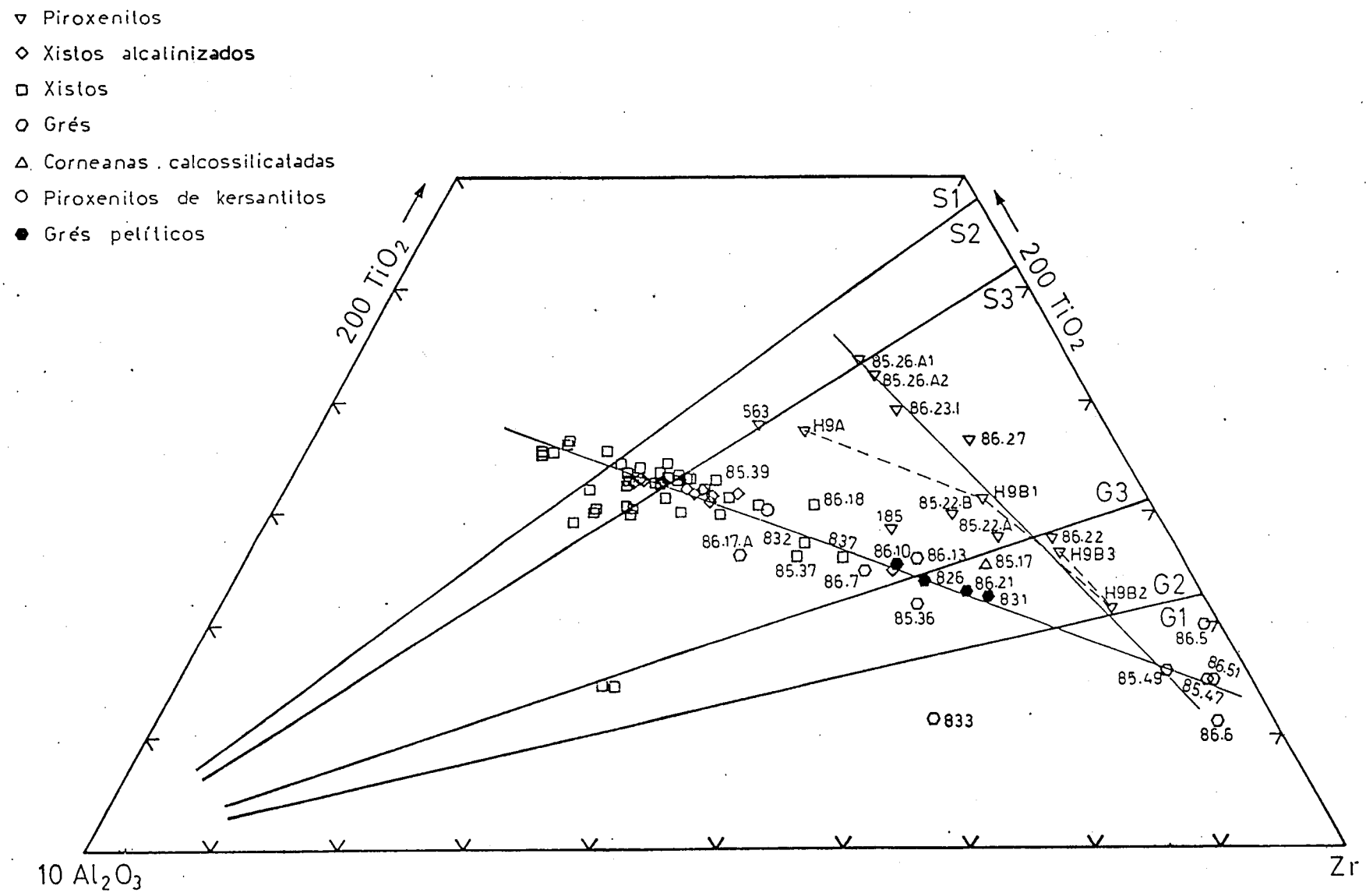


Fig.12.12 - Diagrama $(10Al_2O_3) / (200TiO_2) / Zr$ de diferentes litótipos da série metassedimentar nas áreas da secção geológica de Moinho de Azevedo e do Domo de Covas. Expresso em peso.

permeabilidade pela estrutura dos greso-pelitos determina que as frentes metassomáticas, eventualmente formadas sobre esses litótipos, não se manifestem de modo discordante. Consequentemente, nestes contextos, a distinção entre essas frentes e os contactos litológicos constitui uma dificuldade frequente.

Nesta situação a colheita de um par de amostras representativas de um par rocha original e sua transformada, constitui tarefa delicada.

No sentido de ultrapassar a dificuldade, torna-se pois imprescindível encontrar parâmetros facilmente determináveis, que identifiquem inequivocamente cada unidade lito-estratigráfica.

Em devido tempo vimos que o parâmetro, que então designamos por "factor de fraccionamento Dss", traduz uma característica intrínseca de cada material. Tal parâmetro assenta, no comportamento de dois elementos químicos imóveis nos processos de metamorfismo regional: o Ti e o Zr.

O Ytrio é, tal como o Zircónio e o Titânio, um elemento que assume geralmente um comportamento "perfeitamente inerte" no metamorfismo regional, bem assim como nas transformações metassomáticas.

A fig. 12.7, em que o Y ocupa o polo em que fizemos figurar o Al no diagrama Ti/Zr/Al, fig. 12.12, ilustra o mesmo tipo de relações na série metassedimentar que esta última, à excepção de separar complementarmente os grés típicos dos grés negros.

Efectivamente, conforme o ilustram as figs 12.7 e 12.8, a relação Ti/Zr/Y estabelece também uma fina seriação de cada unidade metassedimentar, de tal forma que cada assentada possui um valor específico e distinto deste parâmetro.

Constatamos assim que assentadas verticalmente adjacentes, manifestam distintos posicionamentos no espaço Ti/Zr/Y, expressando a acção da triagem sedimentar.

Com o objectivo de comprovar esta ideia colhemos em Cerdeirinha um bloco de piroxenito, com dimensões consideráveis, de modo a abarcar uma possança vertical que envolvesse mais que um nível metassedimentar.

A série de amostras H9A -> H9B1 -> H9B2 -> H9B3 representa uma sequência de níveis de piroxenito dispostas a distâncias progressivamente maiores do "skarn" numa direcção aproximadamente perpendicular ao bandado.

A amostra H9A representa um piroxenito mais cálcico que o

ordinário, que poderia eventualmente já conter uma fracção carbonatada importante antes da metassomatose.

A apreciação da projecção desta sequência de análises nos diagramas das figs. 12.13 a 12.16 ilucida-nos sobre o seguinte:

- os diferentes níveis de piroxenitos possuem razões distintas de elementos "perfeitamente inertes", comprovando a eficácia destes elementos como factor diferenciador dos sucessivos níveis metassedimentares;
- níveis greso-pelíticos de composições originárias diversas são transformados em piroxenitos análogos através de um mesmo processo metassomático. Esta homogeneização sublinha a capacidade do fluído metassomatizante para impôr a sua composição à rocha sólida.

Uma vez que conseguimos encontrar um critério para identicar inequivocamente a individualidade de cada nível, podemos com segurança abordar o problema do balanço mássico da formação dos piroxenitos.

O pelito 85.26.B e o piroxenito 85.26.A1 parecem estar nas condições que desejamos, ou seja, que a amostra 85.26.A1 simbolize um piroxenito derivado da rocha 85.26.B por um processo de metassomatismo, cuja frente é concordante com a estrutura planar das assentadas de onde provêm.

Com efeito o piroxenito 85.26.A1 não só possui as mesmas proporções de Ti/Zr/Y, (o que corrobora a "imobilidade" destes elementos), como também contem, à guisa de vários dos piroxenitos que amostramos e estudamos microscopicamente, biotite residual composicionamente análoga à de 85.26.B.

Para o cálculo das variações de massa e de volume atrás citadas utilizamos o método de Grant (1986).

A fig. 12.17 representa a projecção das concentrações dos distintos elementos químicos da amostra 85.26.B face aos mesmos elementos na amostra 85.26.A1. De novo, a projecção de cada ponto foi condicionada ao domínio espacial da figura, através do uso de constantes, adiante explicitadas, que fizemos operar simultâneamente sobre ambas as coordenadas. Com facilidade se verifica, postas as precisões analíticas, que os elementos Ti, Y, Zr e Hf se encontram quase perfeitamente

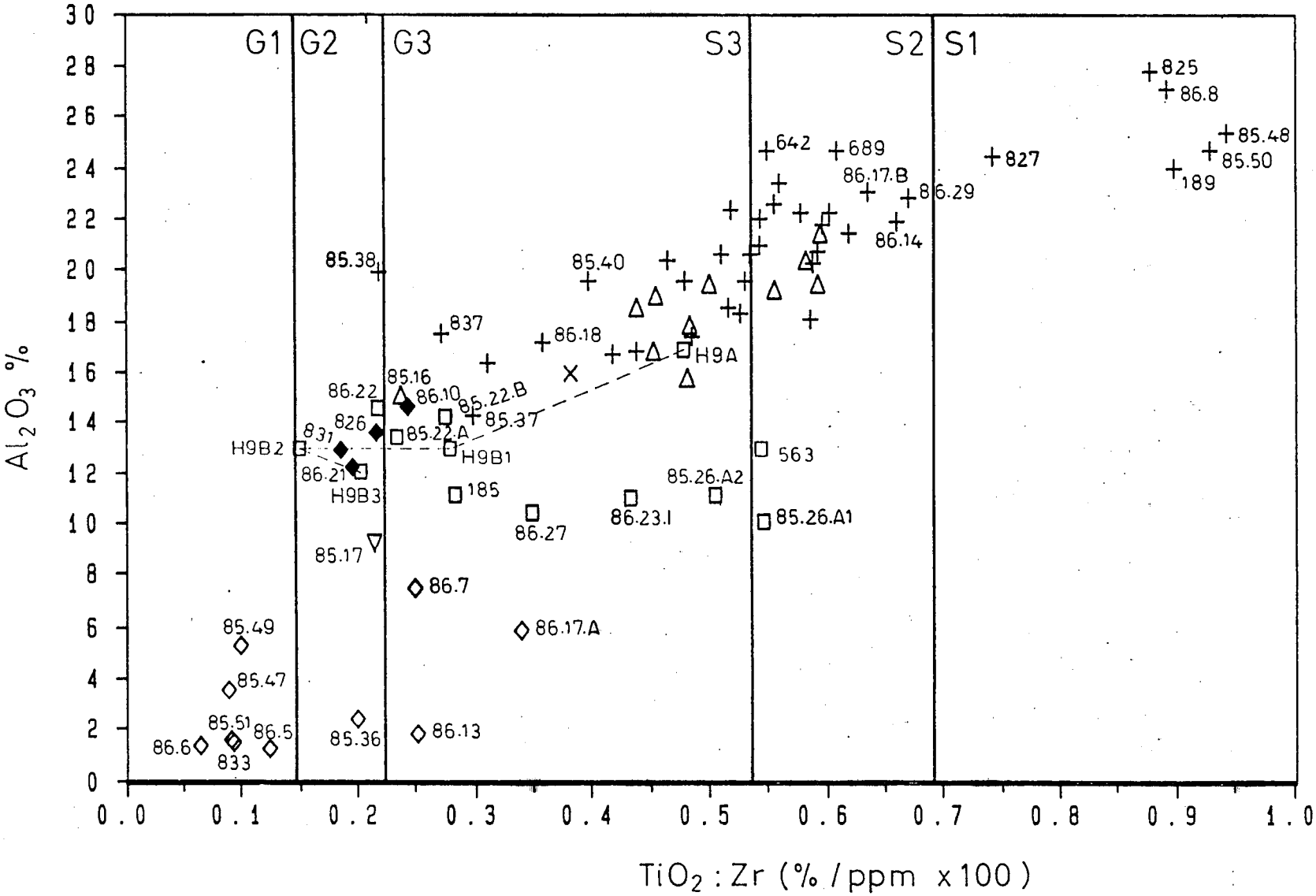


Fig.12.13- Composição em Al_2O_3 "versus" Dss de diferentes litótipos da série metassedimentar nas áreas da secção geológica de Moinho de Azevedo e do Domo de Covas.
Foi usada a mesma simbologia que na fig. 3.11

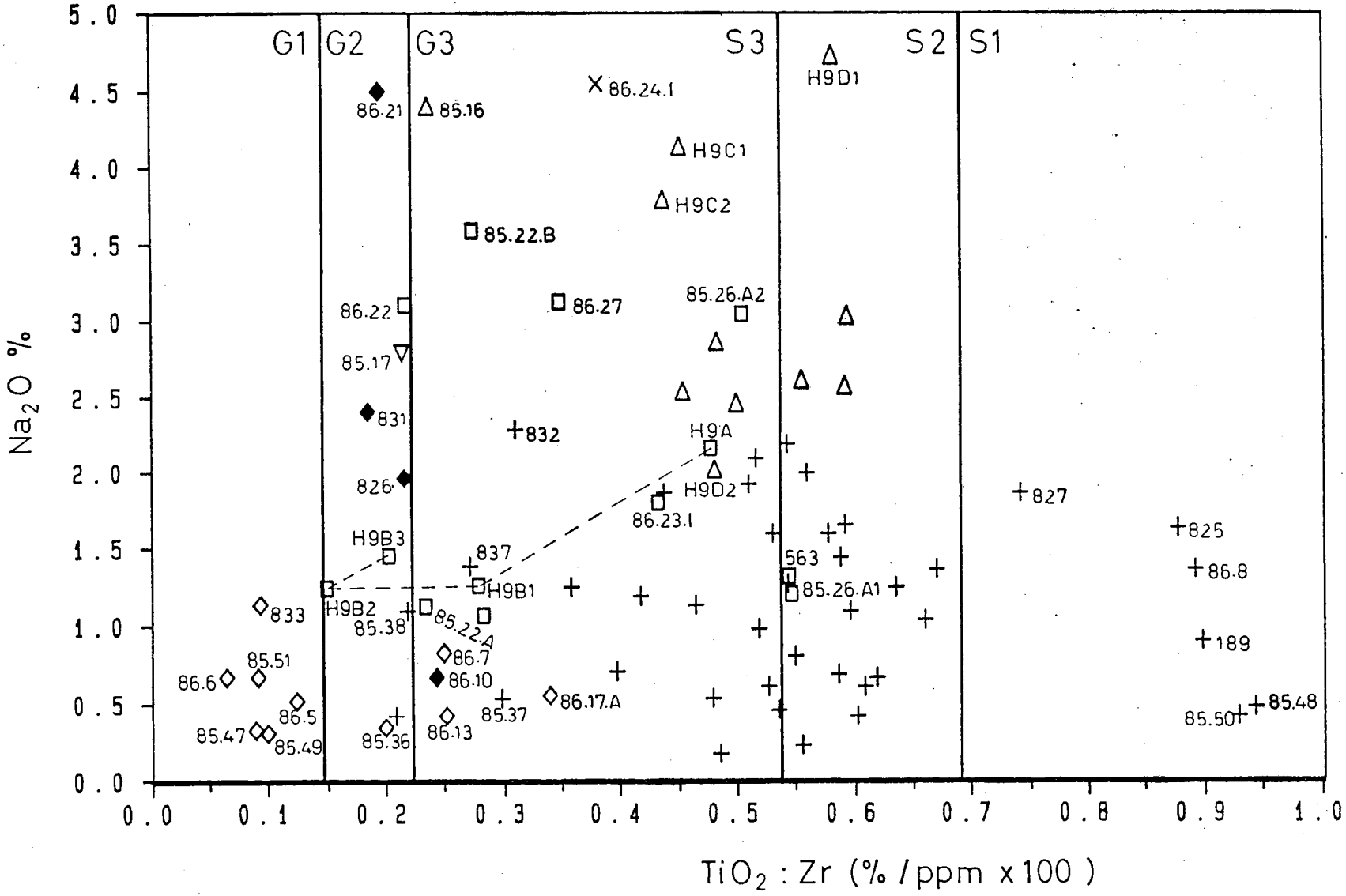


Fig.12.14- Composição em Na_2O versus Dss de diferentes litótipos da série metassedimentar nas áreas da secção geológica de Moinho de Azevedo e do Domo de Covas.
Foi usada a mesma simbologia que na fig. 3.11

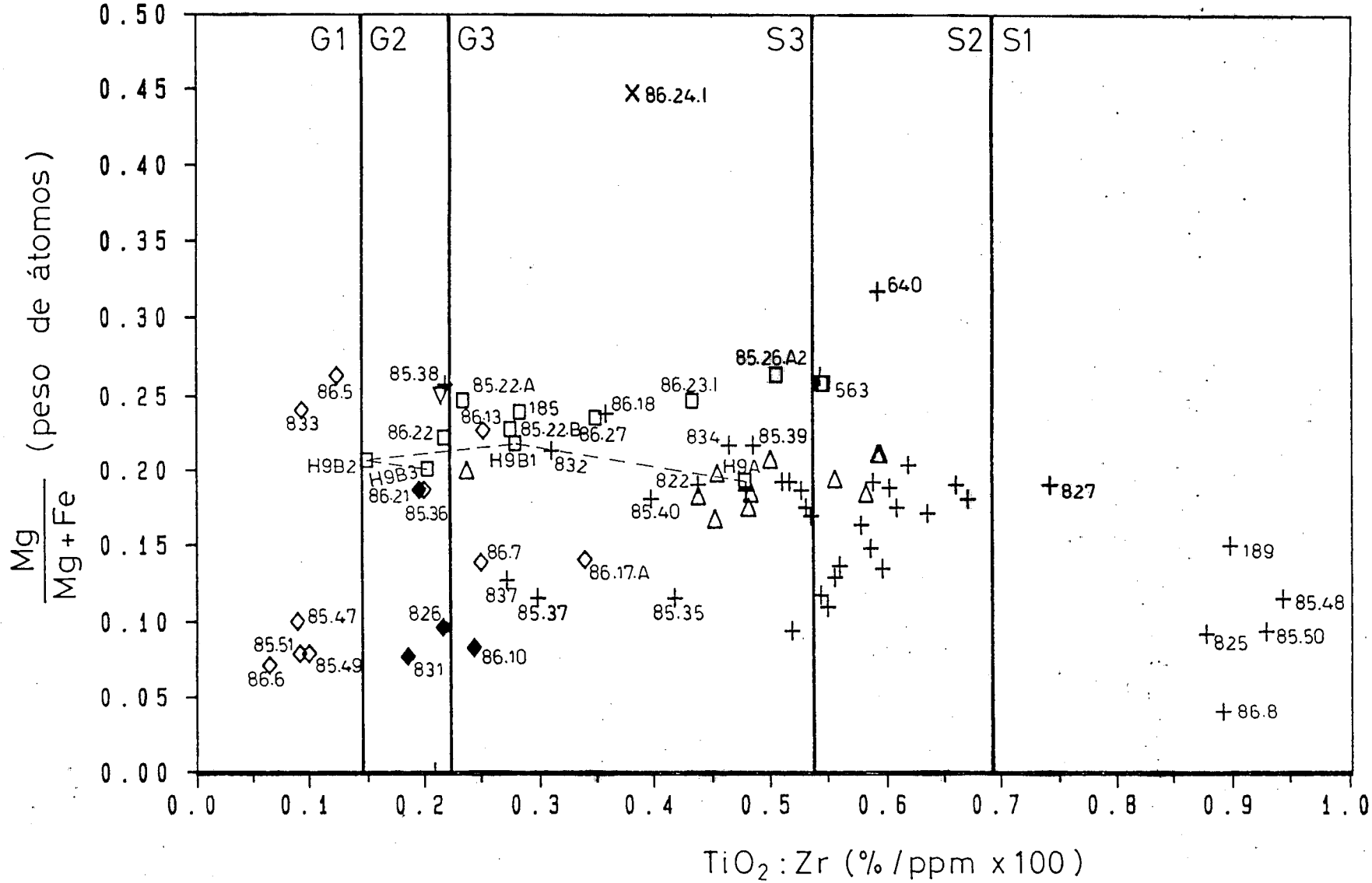


Fig.12.15 - Relação Mg/(Fe+Mg) versus Dss de diferentes litótipos da série metassedimentar nas áreas da secção geológica de Moinho de Azevedo e do Domo de Covas.
Foi usada a mesma simbologia que na fig. 3.11

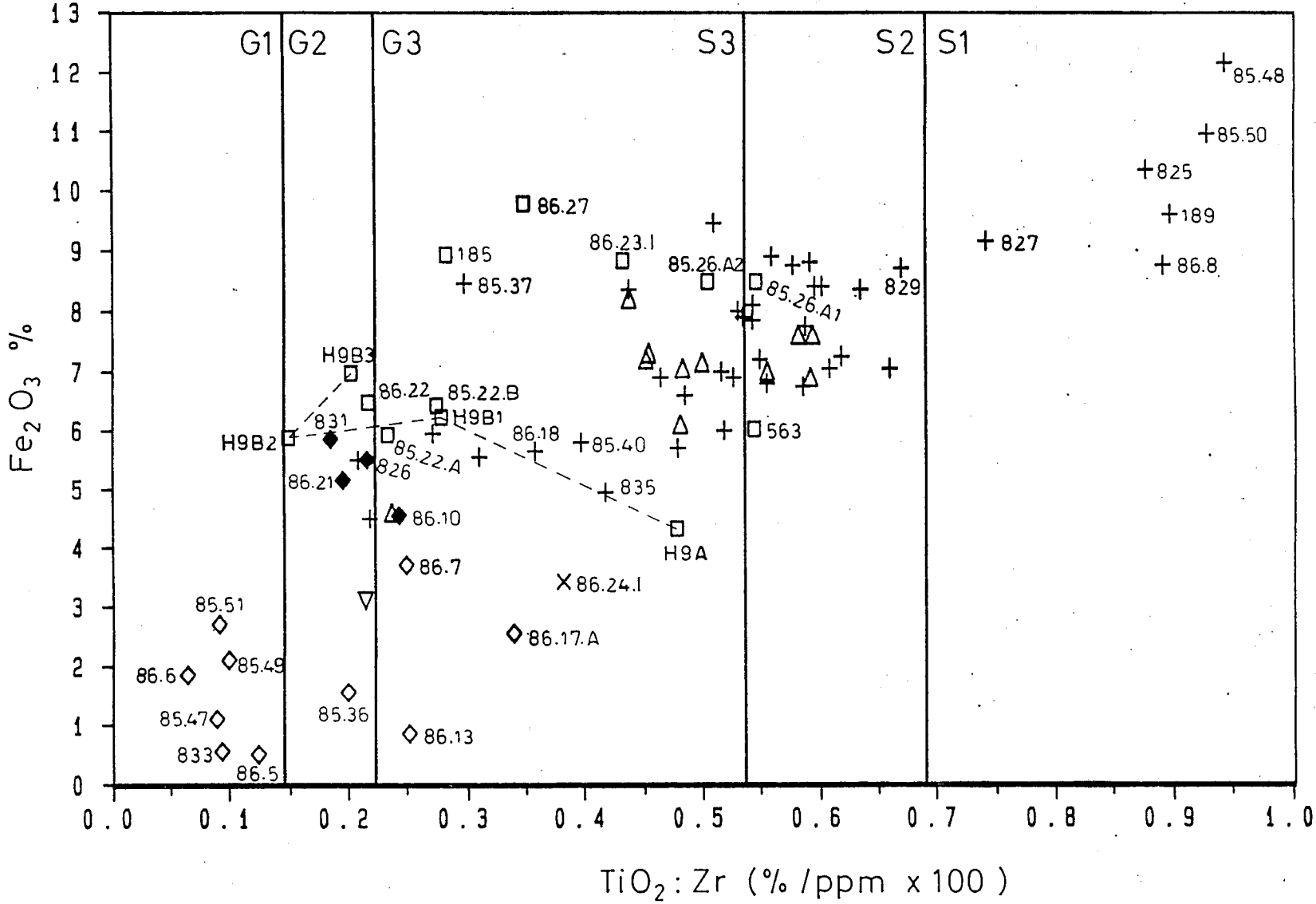


Fig.12.16- Composição em Fe_2O_3 (total) de diferentes litótipos da série metassedimentar nas áreas da secção geológica de Moinho de Azevedo e do Domo de Covas.
Foi usada a mesma simbologia que na fig.3.11

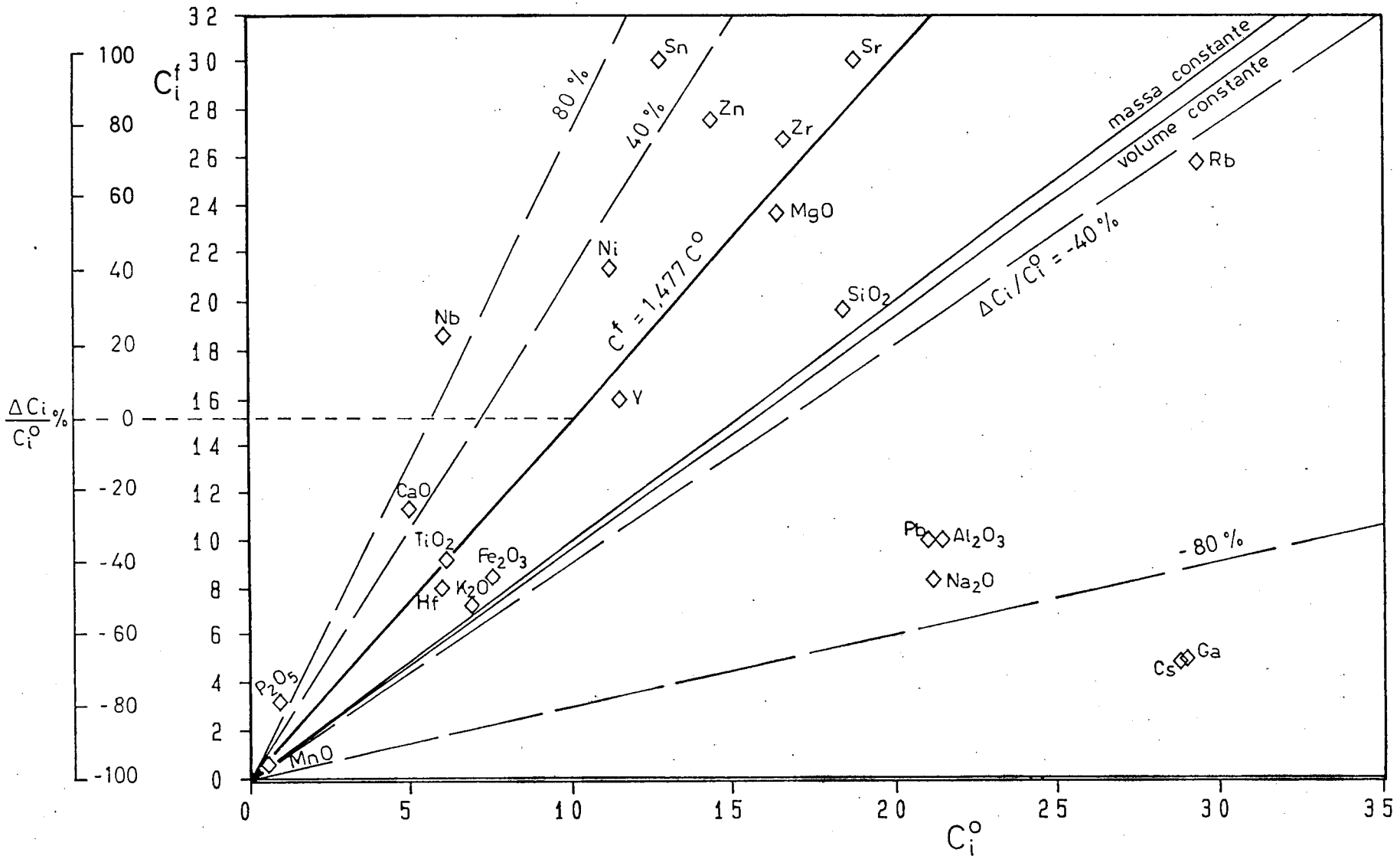


Fig.12.17 - Diagrama "ISOCOM" da transformação metassomática do pelito 85.26.B no piroxenito 85.26.A1. O método geométrico para determinação das variações de concentração deve-se a Grant (1986). Os elementos maiores são expressos em peso %, os menores em p.p.m. As posições dos pontos foram dragadas para a área útil, ao longo de linhas isocomposicionais, através do uso de constantes.

alinhados, demonstrando que os conteúdos reais de ambas as rochas nesses elementos são iguais. Este alinhamento define, tal como já observamos, uma recta isocomposicional designada por "ISOCOM". O declive da recta "ISOCOM", traçada por ajuste, traduz o quociente das massas original e final, ou seja da massa da amostra 85.26.B relativamente à da amostra 85.26.A1. O valor encontrado foi M^o/M^f=1.477, o que corresponde a uma redução de massa de 32.31 % .

A expressão da "ISOCOM" da formação do piroxenito 85.26.A1 será

$$C^f = 1.477\ C^o$$

Utilizando a expressão eq.31 calculamos as variações de concentração dos elementos químicos móveis no processo relativamente às respectivas concentrações iniciais. A fig. 12.18 representa essas variações. No quadro 12.1 fornecemos os valores calculados, bem assim como as constantes atrás citadas. Para efeitos comparativos as figs. 12.19 e 12.20 exprimem as variações absolutas das concentrações dos mesmos elementos, corrigidas da massa.

A fig. 12.19 mostra que a formação do piroxenito é caracterizada por uma introdução de CaO e P_2O_5 no sistema e uma lexiviação de Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3 (total), K_2O e Na_2O.

Os fluídos que intervieram na formação dos piroxenitos eram manifestamente enriquecidos em CaO, apontando no sentido de um reequilíbrio prévio com um meio fortemente cálcico, muito provavelmente os "skarns".

Com a finalidade de calcularmos a variação de volume atinente à transformação, usamos o método do picnómetro para determinarmos as densidades das duas amostras.

Obtivemos o valor de 2.79 para a amostra 85.26.B e o valor de 2.96 para a amostra 85.26.A1.

Considerando que

$$V^f/V^o = M^f/M^o . d^o/d^f \qquad \text{eq.33}$$

a variação de volume provocada pela transformação foi V^f/V^o=0.64 o que equivale a -36.2 % .

Em suma a formação do piroxenito 85.26.A1 foi acompanhada de um

Quadro 12.1 - Elementos atinentes ao piroxenito 85.26.A1

Elemento	Variação Relativa	Variação Absoluta	Constante
SiO_2	-28.09	-14.97	1.887000
TiO_2	-0.00	-0.00	0.143000
Al_2O_3	-68.51	-14.68	1.000000
Fe_2O_3	- 24.70	-1.87	1.000000
MnO	-39.83	-0.04	0.143000
MgO	-2.93	-0.07	0.143000
CaO	53.83	2.69	1.000000
Na_2O	-73.64	-2.23	0.143000
K_2O	-29.18	-2.02	1.000000
P_2O_5	117.58	0.16	0.143000
Rb	-40.71	-533.98	43.723333
Sr	7.90	54.73	36.810000
Y	-6.34	-1.55	1.130000
Zr	8.50	12.60	7.923333
Nb	107.31	17.17	1.633333
Sn	58.48	42.34	5.650000
Cs	-88.51	-642.07	24.180000
Ni	28.44	11.09	2.466667
Cu	-100.00	-129.00	4.300000
Zn	29.55	51.42	11.100000
Ga	-88.33	-25.62	1.000000
Hf	-9.74	-0.58	1.000000
Pb	-67.77	-14.23	1.000000
U	00.00	0.00	0.143000
Th	00.00	0.00	0.143000

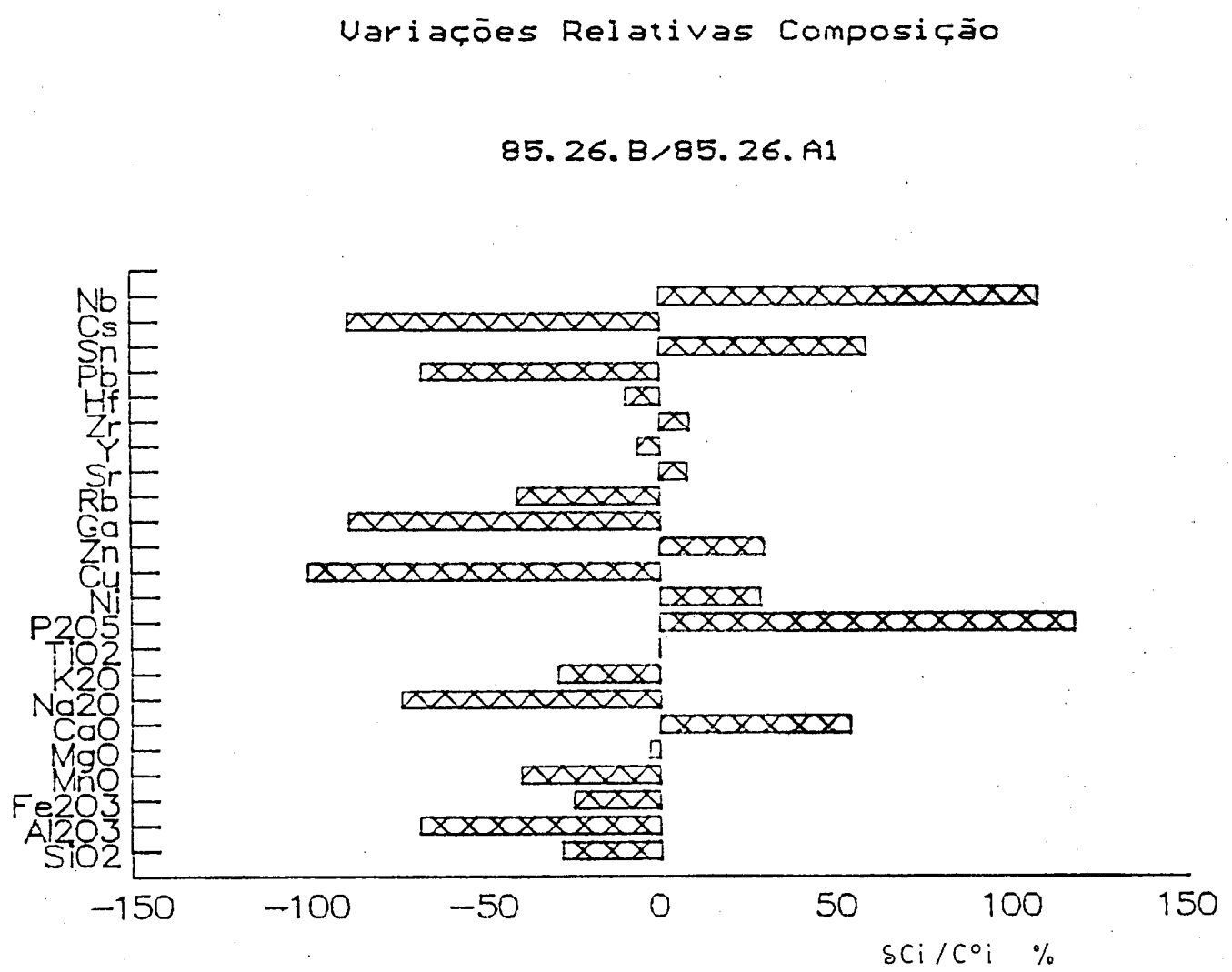


Fig.12.18 - Variações relativas de concentração dos principais constituintes químicos, ocorridas no processo metassomático de formação do piroxenito 85.26.A1. As variações são expressas em percentagem relativamente às concentrações iniciais correspondentes.

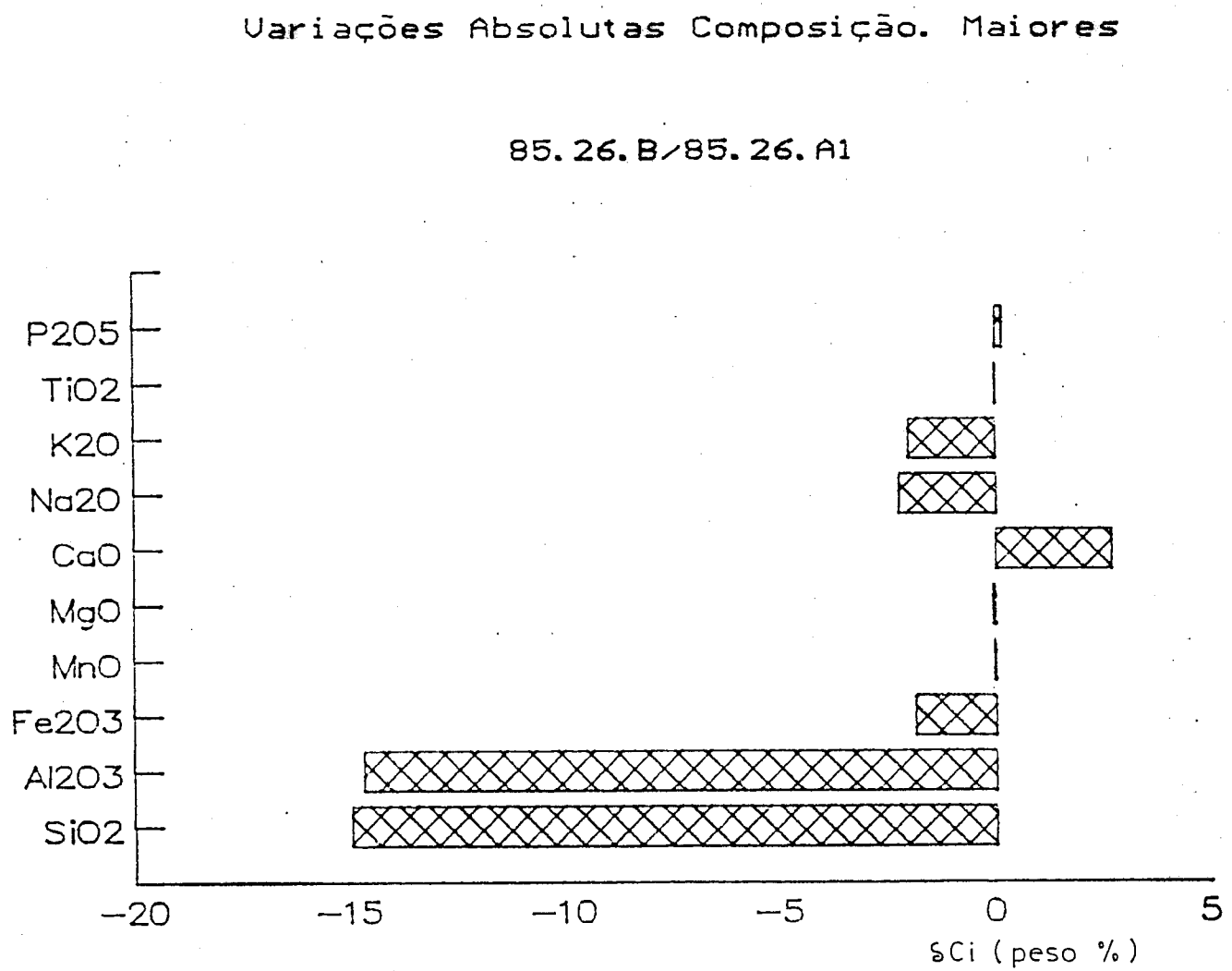


Fig.12.19 - Variações absolutas de concentração dos elementos maiores, ocorridas no processo metassomático de formação do piroxenito 85.26.A1. As variações são expressas em percentagem de peso e foram corrigidas da variação global de massa.

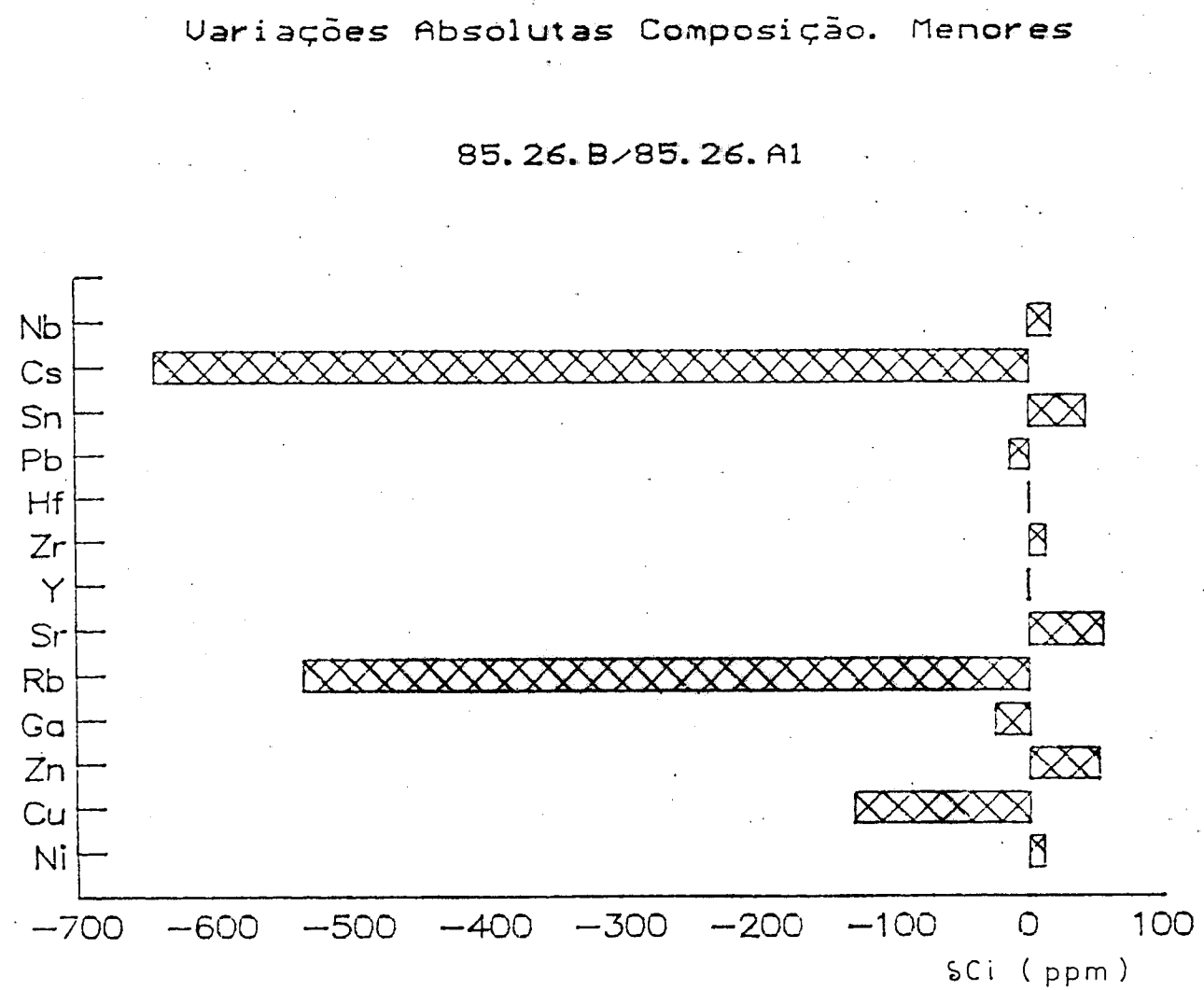


Fig.12.20- Variações absolutas de concentração dos elementos menores, ocorridas no processo metassomático de formação do piroxenito 85.26.A1. As variações são expressas em partes por milhão (ppm) e foram corrigidas da variação global de massa.

aumento de densidade de 2.79 para 2.96, a que corresponderam reduções de 32.3 % de massa e de 33.6 % de volume.

12.8 Trocas de material na formação dos anfibolitos

A anfibolização dos piroxenitos é um fenómeno tardio, recordemos.

O balanço mássico neste processo transformativo depende obviamente da composição do piroxenito original, sendo portanto de esperar oscilações pequenas, bem patentes, como deixamos oportunamente registado, nas variações observadas nas anfíbolas estudadas.

Com o objectivo de avaliarmos o quimismo desta transformação aplicamos a técnica de Grant (1986) a um par de rochas constituído por um piroxenito e um anfibolito seu derivado. A selecção deste par de amostras não levantou qualquer dificuldade dada a existência de contactos laterais cromaticamente contrastantes entre os vertentes litótipos.

A circunstância de nos ser dado a abservar estes contactos, quando nunca verificamos a ocorrência de frentes secantes entre os piroxenitos e os seus precursores, traduz o carácter localizado da anfibolização e a escassez dos fluídos envolvidos na transformação, e ainda a diferente geometria da permeabilidade reinante no momento da anfibolização.

As amostras 85.26.A1 e 85.26.A2 representam o par piroxenito/anfibolito desejado, cujas densidades são 2.96 e 2.85 respectivamente.

A fig. 12.21 representa a "ISOCOM" desta transformação, cuja expressão é

$$C^f = 1.1003\ C^o$$

A fig. 12.22 representa as variações de concentração dos elementos químicos móveis no processo, relativamente às respectivas concentrações iniciais. No quadro 12.2 fornecemos os valores calculados, bem assim como as constantes correlativas. Para efeitos comparativos as figs. 12.23 e 12.24 exprimem as variações absolutas das concentrações dos mesmos elementos, corrigidas da variação de massa.

A análise da fig.12.23 mostra que a anfibolização do piroxenito se processou essencialmente através de uma troca de alcalis, ou seja de introdução de Na_2O e lexiviação de K_2O. Com excepção do silício a generalidade dos restantes elementos maiores assumiu um comportamento

Quadro 12.2 - Elementos atinentes ao anfibolito 85.26.A2

Elemento	Variação Relativa	Variação Absoluta	Constante
SiO_2	-7.59	-4.29	1.931667
TiO_2	0.00	0.00	0.143000
Al_2O_3	-0.67	-0.07	1.000000
Fe_2O_3	-9.51	-0.80	1.000000
MnO	114.41	0.09	0.143000
MgO	-6.78	-0.23	1.000000
CaO	1.03	0.12	1.000000
Na_2O	131.05	1.55	0.143000
K_2O	-78.93	-5.71	1.000000
P_2O_5	-33.80	-0.15	0.143000
Rb	-85.87	-916.24	35.566667
Sr	-32.15	-350.72	36.366667
Y	-24.77	-11.89	1.600000
Zr	2.73	7.13	9.900000
Nb	8.67	4.68	2.166667
Ni	-8.50	-6.29	2.500000
Zn	63.75	212.28	20.133333
Ga	80.56	4.03	1.000000
Hf	1.56	0.13	1.000000
Pb	-63.89	-6.39	1.000000

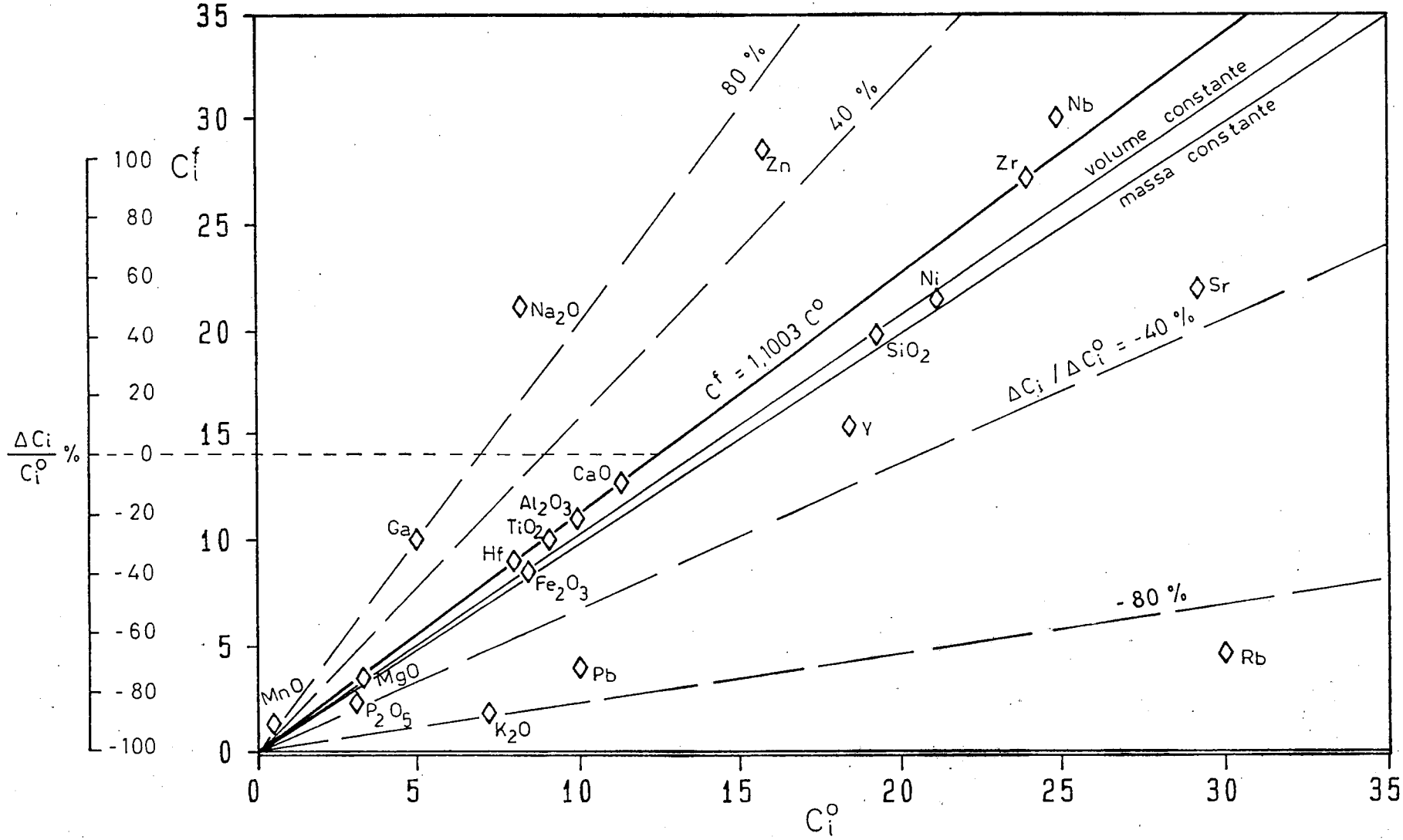


Fig.12.21- Diagrama "ISOCOM" da anfibolizacão do piroxenito 85.26.A1. Foi usada a mesma metodologia que na fig.12.17.

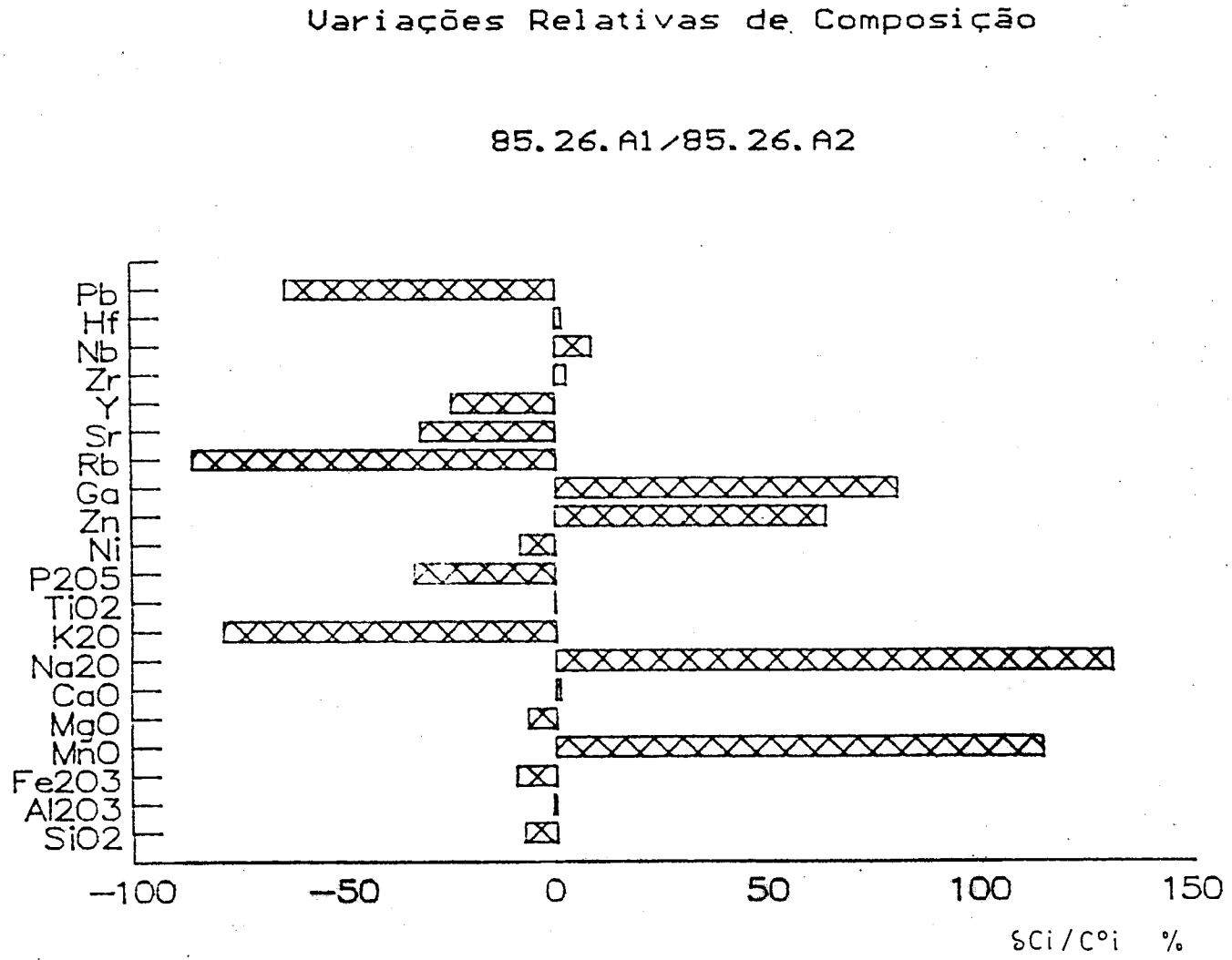


Fig.12.22- Variações relativas de concentração dos principais constituintes químicos, ocorridos no processo de anfibolização do piroxenito 85.26.A1. As variações são expressas em percentagem relativamente às concentrações iniciais correspondentes.

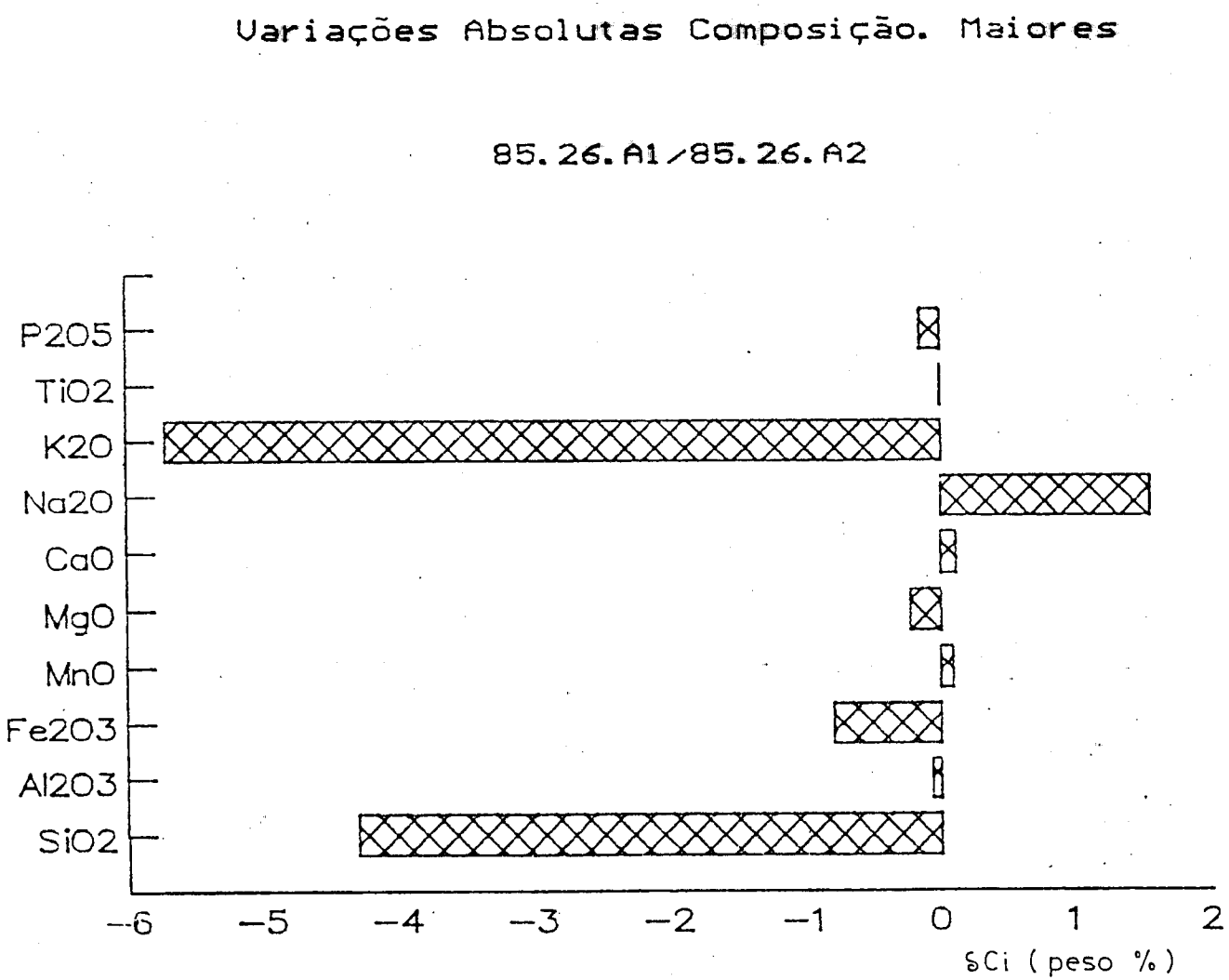


Fig.12.23- Variações absolutas de concentração dos elementos maiores, ocorridas no processo de anfibolização do piroxenito 85.26.A1. As variações são expressas em percentagem de peso e foram corrigidas da variação global de massa.

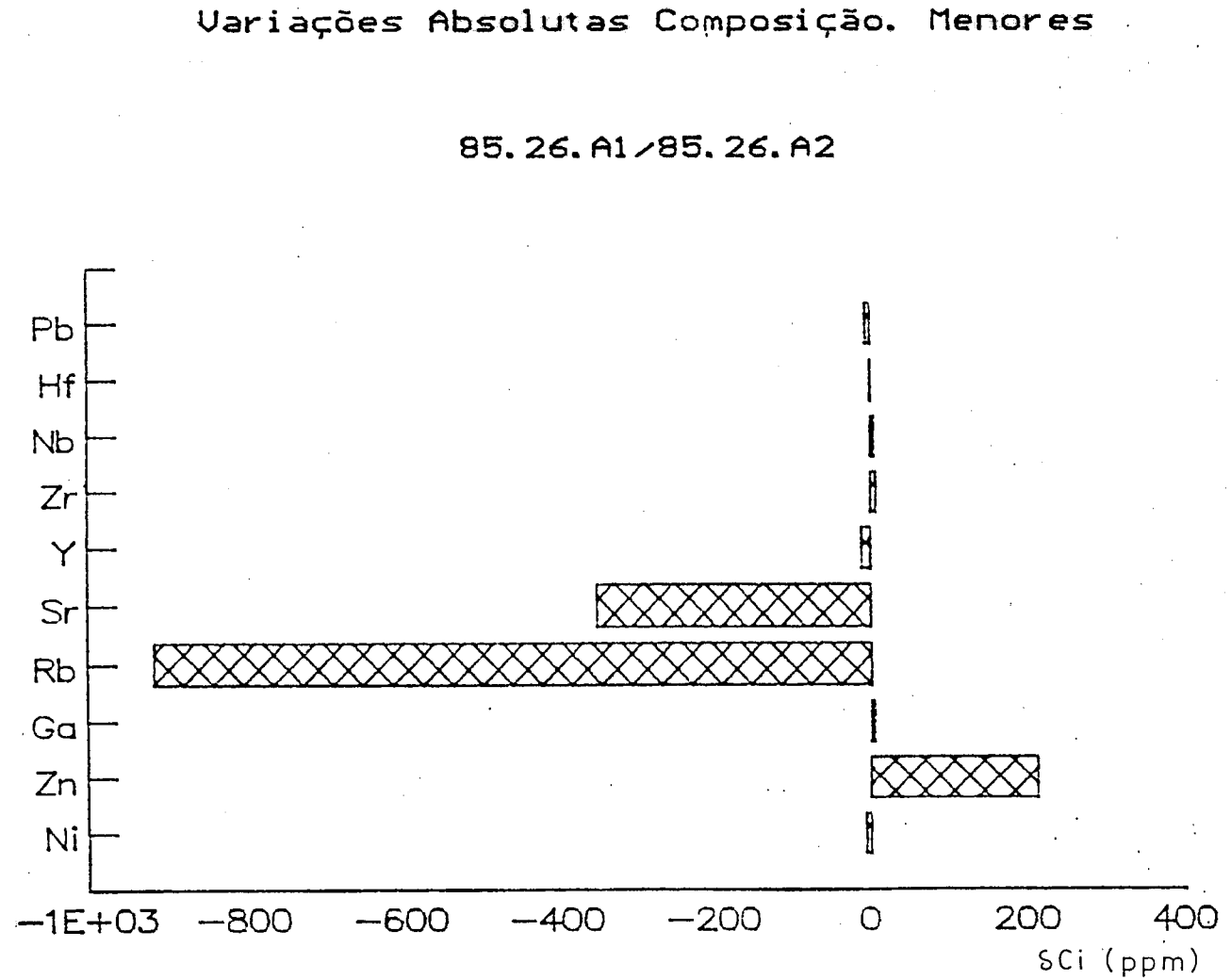


Fig.12.24 - Variações absolutas de concentração dos elementos menores, ocorridas no processo de anfibolização do piroxenito 85.26.A1. As variações são expressas em partes por milhão (ppm) e foram corrigidas da variação global de massa.

praticamente imóvel neste processo.

A anfibolização correspondeu consequentemente a uma alcalinização sódica ou albitização do piroxenito.

O processo desenrolou-se com uma redução de 9.12 % de massa e 6.24 % de volume.

Do que atrás ficou expresso, podemos concluir que as fácies metassedimentares vizinhas dos "skarns" sofreram metassomatoses que as transformaram em piroxenitos. Essas fácies vão desde os micaxistos até aos grés pelíticos. Admitos mesmo, apesar de só os termos escassamente observado, que os níveis ainda mais gresosos, anexos ao "skarn" de Valdarcas, tenham sofrido transformações análogas.

12.9 A metassomatose dos Kersantitos de Cerdeirinha

Apesar das variações composicionais verificadas nos piroxenitos, função das suas naturezas iniciais, todos eles manifestam múltiplos aspectos comuns que os identificam facilmente no terreno, como sejam a sua côr verde característica emprestada pela clinopiroxena, a sua dureza e a estrutura bandada com gradações até maciça, típica.

O estudo mais atento de alguns piroxenitos chamou-nos, porém, a atenção já que, se bem que mascroscópicamente fossem semelhantes aos já conhecidos, revelavam diferenças microscópicas, sobretudo de índole mineralógico-textural, distintivas.

Na verdade, esses piroxenitos chamaram imediatamente a nossa atenção porquanto:

- não possuem microclina na sua pasta, se bem que o feldspato potássico aí ocorra;
- a matriz é mais fina que a dos piroxenitos previamente estudados, sendo o grau de coalescência dos seus cristais, também maior;
- as clinopiroxenas fossilizam biotites de duas granulometrias distintas;
- observam-se feldspatos zonados com núcleos sericitizados, residuais;
- a textura bandada com leitos de granulometria variada, mais e menos ricos em clinopiroxena não ocorre, sendo pelo contrário a textura, conquanto que orientada, notávelmente homogénea.

Esta fácies é, consequentemente caracterizada por uma pasta feldspático-quártzica bastante fina, onde ocorrem plagioclase zonada, ortoclase e um pouco de quartzo. Dela destacam-se inúmeros cristais de clinopiroxena, opticamente semelhante à dos restantes piroxenitos, definindo uma orientação planar à rocha.

Esta conjuntura cedo levantou em nós uma inquietante interrogação quanto à natureza original da fácies. Alguns dos aspectos observados revelavam fortes afinidades com os kersantitos que observáramos em Cerdeirinha.

A amostra 86.24 veio desvanecer definitivamente qualquer dúvida, ao dar-nos a observar o contacto directo entre o kersantito e o piroxenito que acabamos de descrever, através de uma frente discordante relativamente à orientação da primeira daquelas rochas. É magnífica a preservação da textura do kersantito neste piroxenito, e notável a forma como alguns cristais de clinopiroxena fossilizam formas alongadas de biotite, foto 1 estampa 28.

Com base nas análises da amostra do kersantito 86.24.II e do piroxenito 86.24.I, elaboramos o respectivo diagrama "ISOCOM" com vista à determinação das trocas de material envolvidas na transformação, fig. 21.25.

Este diagrama e os cálculos correlativos, mostram que a metassomatose do kersantito se desenvolveu a massa praticamente constante. A variação de massa verificada foi de -3.5 % acompanhada de uma variação de volume de -5.2 % , a que correspondeu um variação de densidade de 2.76 para 2.81.

A equação da "ISOCOM" respectiva é

$$C^f = 1.036\ C^o$$

As variações de concentração observadas para cada elemento, relativamente às suas concentrações iniciais, bem como os factores de conversão gráfica utilizados, são as constantes do quadro 12.3, fig. 12.26.

As variações de concentração absoluta dos mesmos elementos, corrigidas da variação de massa da rocha, estão ilustradas nas figs. 12.27 e 12.28.

A apreciação dos elementos disponíveis revela que a metassomatose

Quadro 12.3 - Elementos atinentes ao Kersantito 86.24.1

Elemento	Variação Relativa	Variação Absoluta	Constante
SiO_2	-7.79	-4.92	2.102333
TiO_2	6.02	0.04	0.143000
Al_2O_3	-9.97	-1.69	1.000000
Fe_2O_3	-21.82	-0.91	1.000000
MnO	60.84	0.04	0.143000
MgO	6.63	0.19	0.143000
CaO	169.68	6.69	1.000000
Na_2O	-12.23	-0.61	1.000000
K_2O	-64.95	-1.38	0.143000
P_2O_5	0.53	0.00	0.143000
Rb	-88.28	-247.19	9.333333
Sr	16.51	245.33	59.800000
Y	-13.14	-2.63	1.000000
Zr	-0.00	-0.00	7.633333
Nb	-3.49	-0.49	1.000000
Ni	18.78	2.44	1.000000
Cu	00.00	0.00	0.143000
Zn	38.36	31.84	3.966667
Ga	-21.04	-4.63	1.000000
Hf	10.29	0.72	1.000000
Pb	-25.43	-5.59	1.000000
U	93.01	4.65	1.000000
Th	41.54	6.23	1.000000

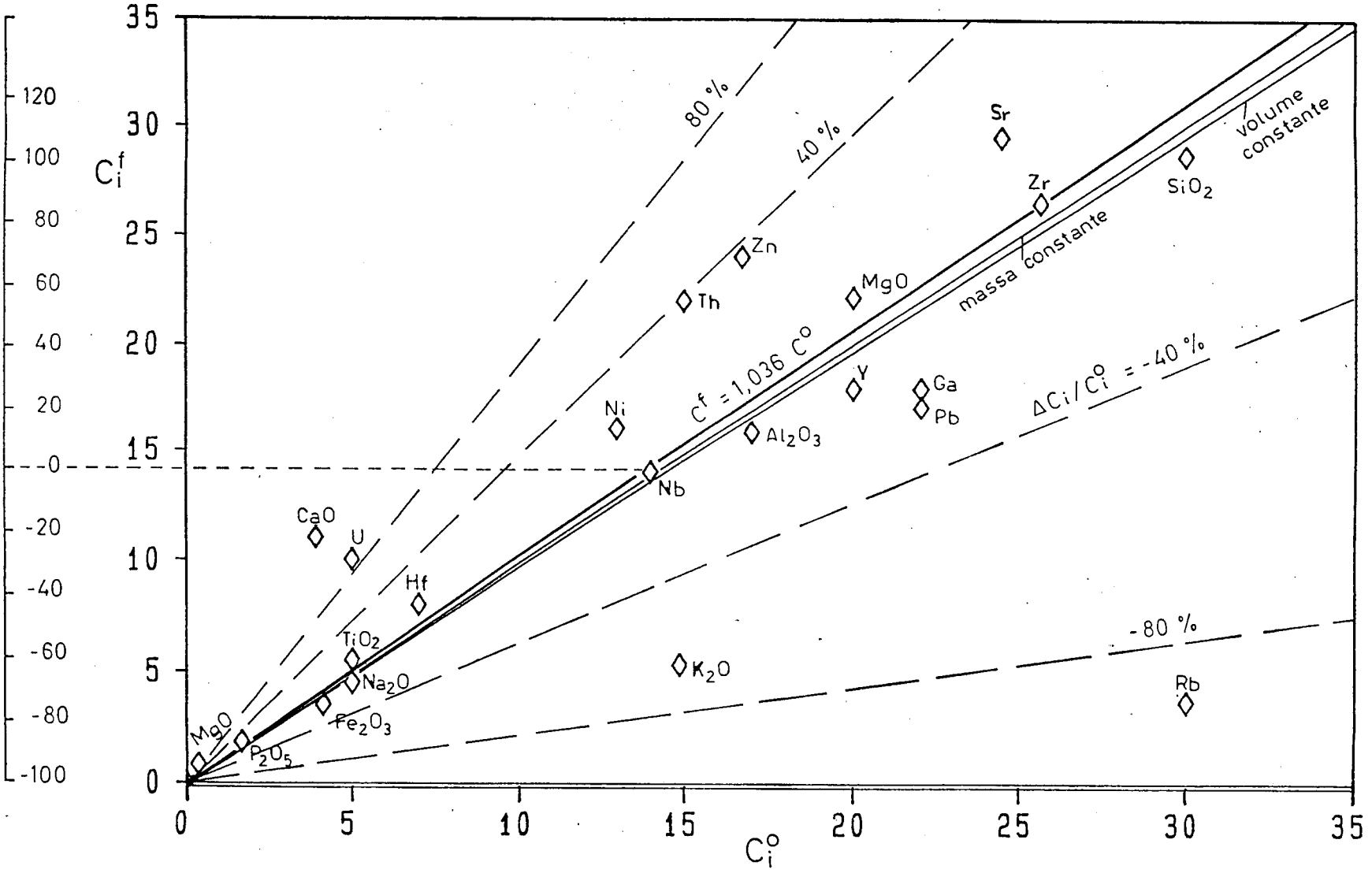


Fig.12.25- Diagrama "ISOCOM" da transformação metassomática do kersantito 86.24.II no piroxenito 86.24.I. Foi usada a mesma técnica de construção que na fig.12.17.

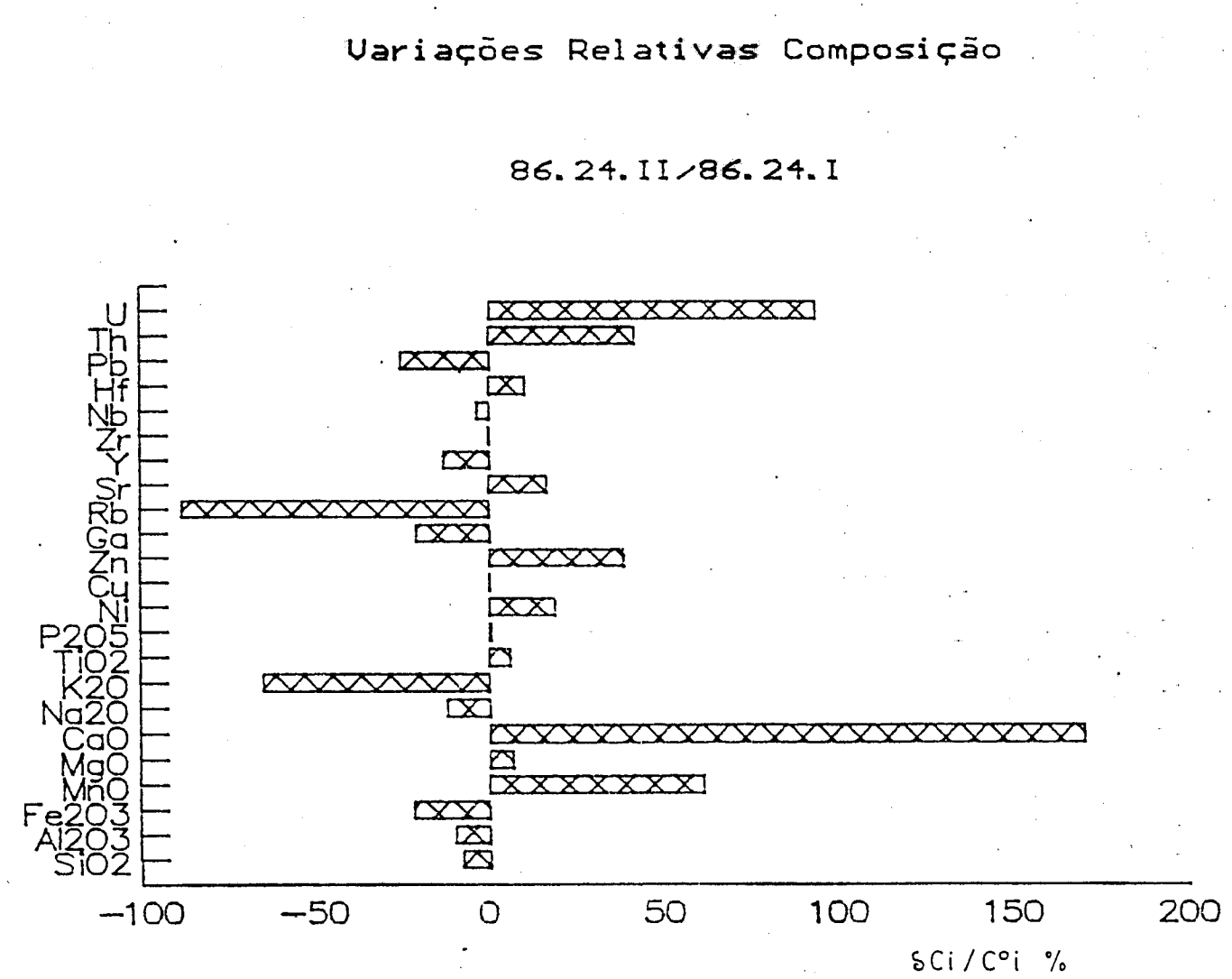


Fig.12.26-Variações relativas de concentração dos principais constituintes químicos, ocorridas no processo de transformação metassomática do kersantito 86.24.II. As variações são expressas em percentagem relativamente às concentrações iniciais correspondentes.

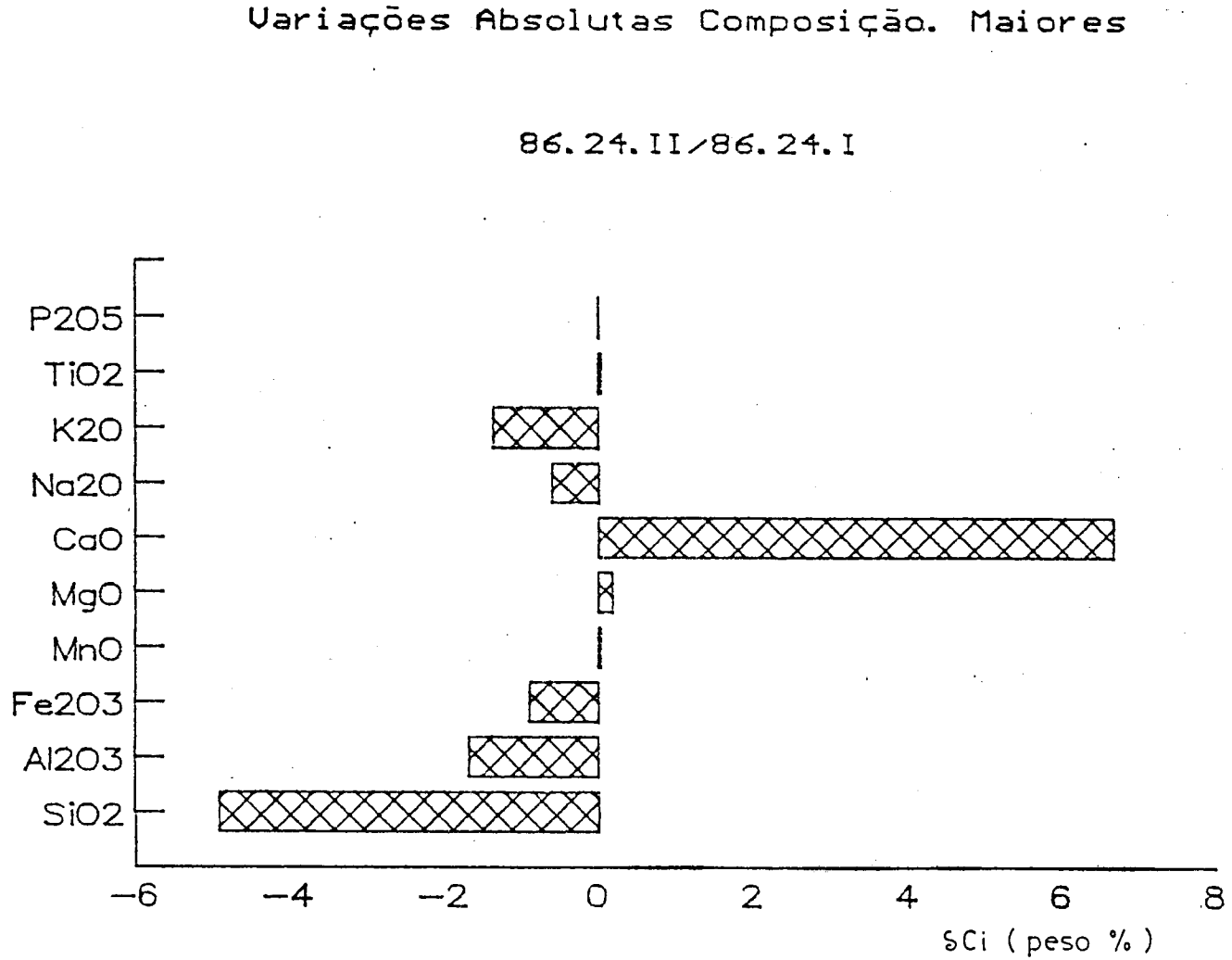


Fig.12.27-Variações absolutas de concentração dos elementos maiores, ocorridas no processo de transformação metassomática do kersantito 86.24.II. As variações são expressas em percentagem de peso e foram corrigidas da variação global de massa.

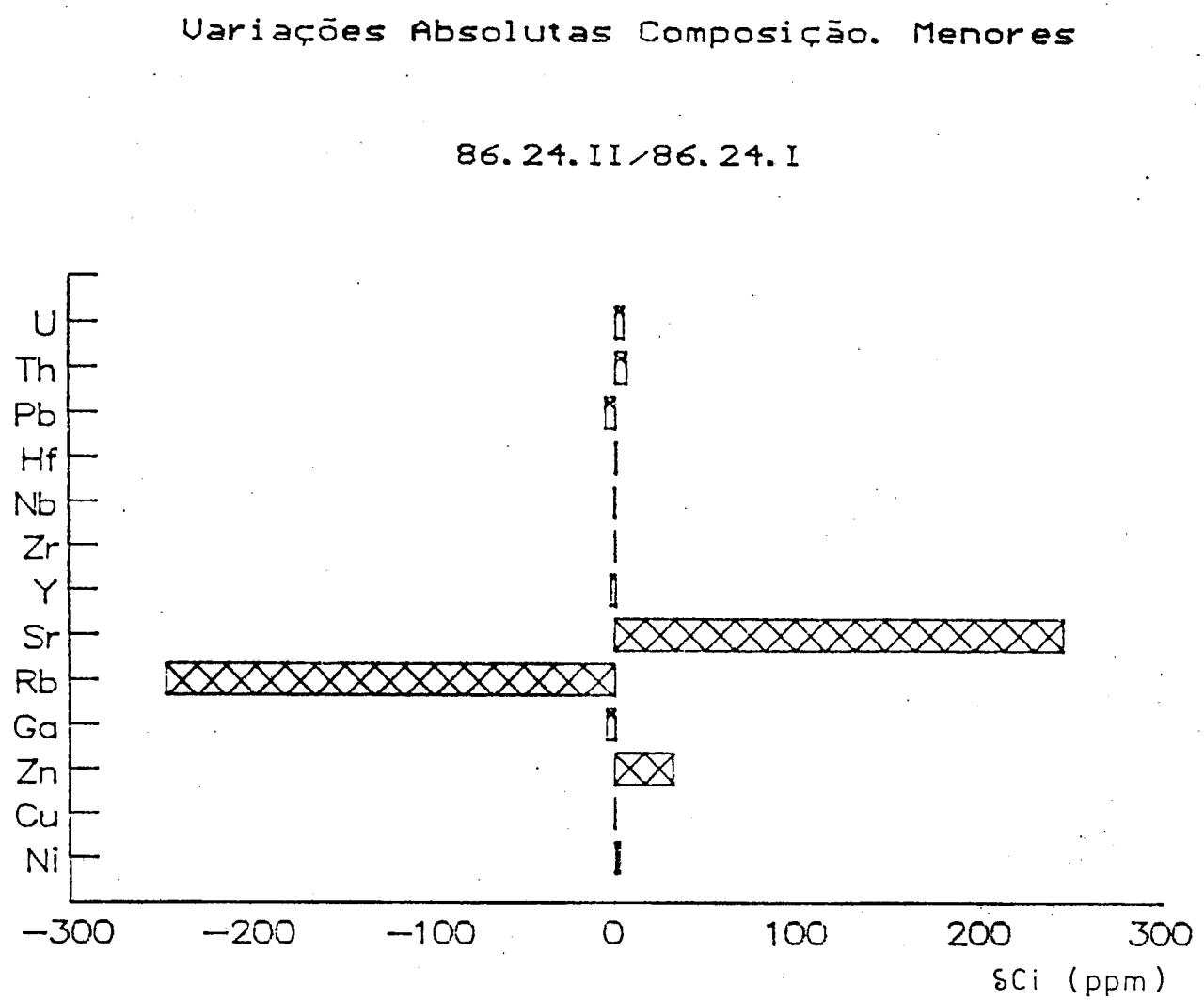


Fig.12.28 - Variações absolutas de concentração dos elementos menores, ocorridas no processo de transformação metassomática do kersantito 86.24.II. As variações são expressas em partes por milhão (ppm) e foram corrigidas da variação global de massa.

do kersantito correspondeu essencialmente a uma introdução de CaO no meio acompanhada principalmente da perda de K_2O, Al_2O_3 e SiO_2.

As fracas variações de massa e de volume, associadas à pequena expressão volumétrica destes piroxenitos e à existência de kersantitos inalterados anexos a metassomatitos formados após a sua colocação, levantam dúvidas sobre se o mecanismo responsável pela transformação foi de índole percolativa. Os aspectos que acabamos de apontar, sugerem preferencialmente uma metassomatose por difusão.

12.10 Distinção composicional dos vários piroxenitos

a) Distinção entre piroxenitos derivados de kersantitos e de greso-pelitos

Para além das diferenças petrográficas oportunamente apontadas entre estes dois tipos de piroxenitos, existem também divergências ao nível composicional, quer de rocha total, quer das suas fases minerais.

1º Diferenças ao nível da rocha total

O estudo comparativo dos dois grupos de piroxenitos traduz as seguintes diferenças, apresentadas resumidamente no quadro abaixo:

- a variabilidade composicional dos piroxenitos provenientes de kersantitos é praticamente nula, ao passo que a dos derivados de greso pelitos é bastante pronunciada;
- os cocientes Fe_2O_3/MgO são francamente mais elevados nos piroxenitos que derivam de greso-pelitos;
- os piroxenitos resultantes de kersantitos manifestam maiores teores em Na_2O e menores teores em Ni que os resultantes dos greso pelitos metassedimentares.

Rocha Total	Pirox. de Kersantitos	Pirox. de Greso-Pelitos
Fe_2O_3/MgO médio	1.1	3.2
Na_2O	± 4.5 %	1 a 3.5 %
Ni	± 15 ppm	35 a 75 ppm

2º Diferenças observadas nas fases minerais

Algumas das fases minerais integrantes dos piroxenitos patenteiam também diferenças distintivas. As que podem ser utilizadas para diferenciar as duas fácies com mais clareza, são:

- o contraste de variabilidade manifestado pelos dois grupos em questão, a nível de rocha total, não se verifica para as fases minerais;

- as plagioclases dos piroxenitos derivados de kersantitos são manifestamente mais ricas em CaO;

- as clinopiroxenas dos piroxenitos resultantes da transformação de kersantitos mostram pendor mais magnesiano, pese embora o facto de os domínios de variabilidade dos dois tipos se sobreporem parcialmente. fig. 12.29.

O quadro seguinte resume estes últimos aspectos focados:

Mineral	Pirox. de Kersantitos	Pirox. de Greso-Pelitos
Plagioclases	$An\%_{48-60}$	$An\%_{32-46}$
Clinopiroxenas	$Di\%_{57-69}$	$Di\%_{30-64}$

b) Distinção entre os piroxenitos derivados de distintos greso-pelitos

b1) Distinção entre os piroxenitos oriundos de greso-pelitos com e sem matriz original carbonatada

A identificação dos piroxenitos resultantes da metassomatose de greso-pelitos, em cuja matriz existiam carbonatados, é, como ficou anteriormente expresso, facilmente conseguida através das análises de rocha total projectadas no espaço Ca-K-(Fe+Mg).

Na verdade os piroxenitos resultantes de greso-pelitos com matriz carbonatada revelam relações Ca/(Ca+Fe+Mg+K) superiores aos restantes.

Vimos também, naquela oportunidade, que a composição petrográfica destes piroxenitos é distinta, porquanto não só revela a presença exclusiva de idocrase, como também neles ocorre uma plagioclase de composição An_{35-46}, diferente da dos demais piroxenitos.

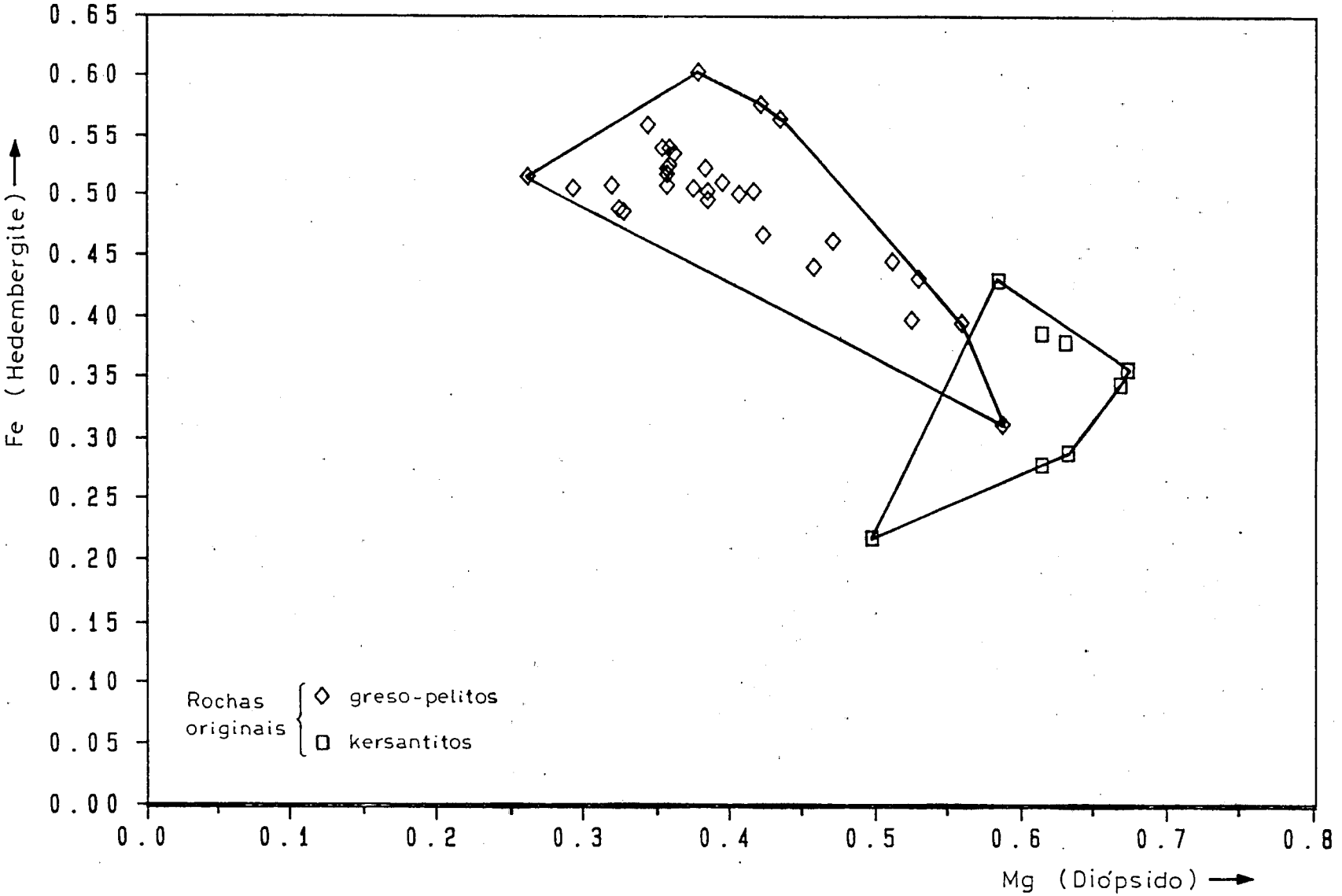


Fig.12.29 - Distinção dos domínios composicionais das clinopiroxenas dos piroxenitos derivados de kersantitos e de greso-pelitos no espaço Mg-Fe. Diagrama expresso em número de moles.

A heterogeneidade granulométrica interbandas dos piroxenitos mais cálcicos constitui igualmente um traço característico que permite individualizá-los.

b2) Distinção entre os piroxenitos derivados de greso-pelitos sem matriz originalmente carbonatada.

Vimos atrás que o recurso às relações quantitativas dos elementos "perfeitamente inertes" nos processos metamórficos permitia reconhecer a natureza das rochas metassedimentares suas progenitoras. Em particular as relações Ti/Zr/Y e Ti/Zr/Al mostraram-se especialmente eficazes, neste propósito.

A composição química das fases minerais integrantes dos piroxenitos não é, por via de regra, suficientemente sensível às variações composicionais de rocha mãe, sublinhando a importância dos fluidos na determinação da composição das fases resultantes da metassomatose.

As clinopiroxenas, são no entanto, excepção no caso vertente. Efectivamente, conforme a fig. 12.30 ilustra, o espaço (Mg+Mn)/Fe/10.Al permite diferenciar o carácter mais ou menos gresoso das rochas progenitoras dos piroxenitos.

Não obstante, a composição de rocha total parece ser a via mais eficaz para estabelecer a diferenciação pretendida, neste espectro composicional.

12.11 Corneanas calco-silicatadas ou metassomatitos ?

Os piroxenitos e os greso-pelitos que os acompanham de perto, parecem ter sofrido efectivamente uma forte acção metassomática, sendo de excluir a possibilidade de as intensas modificações composicionais de que foram alvo serem o resultado de um mero metamorfismo de contacto. Corroboram esta interpretação:

a) as profundas e significativas mudanças operadas nas composições químicas e mineralógicas daquelas rochas;

b) a existência de íntimas interestratificações inframétricas de piroxenitos e de greso-pelitos pouco ou nada transformados;

c) a dependência espacial da ocorrência dos piroxenitos em ordem à

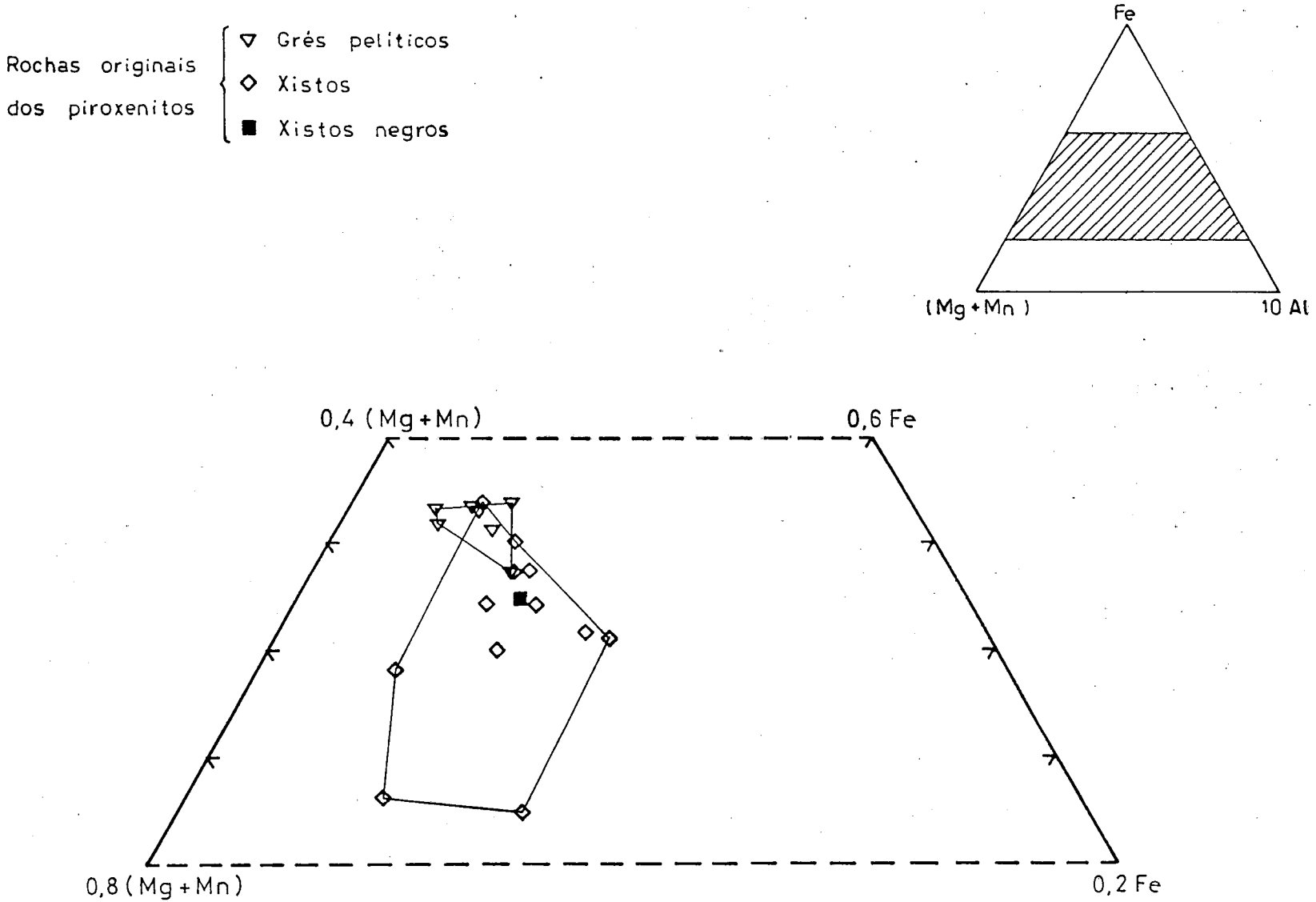


Fig.12.30 - Distinção entre os diferentes piroxenitos derivados de grés pelíticos sem matriz carbonatada. Diagrama expresso em proporções molares.

localização dos "skarns";

d) a inexistência de uma geometria posicional dos piroxenitos relativamente aos corpos ígneos da área estudada, que suporte a definição de gradientes térmicos compatíveis com um origem por contacto. A geometria observada é, como aliás ficou atrás expresso, contrária a tal interpretação;

e) não se observam, na globalidade dos corpos geológicos ocorrentes, associações minerais que apontem no sentido da existência de gradientes térmicos justificativos de um papel de primeiro relevo para o metamorfismo de contacto. Tal facto não significa porém, que na área não tenham ocorrido fenómenos desse tipo. Muito provavelmente os efeitos metassomáticos e mesmo os do metamorfismo regional mascararam as acções térmicas de contacto ocorrentes. A observação na exploração de Cerdeirinha de greso-pelitos dotados de texturas com formas nodulares de segregação podem, pensamos, testemunhar porções metassedimentares que sofreram menos intensamente o metassomatismo e portanto ainda conservam os efeitos do metamorfismo de contacto.

De qualquer modo parece-nos claro que os piroxenitos e os greso-pelitos metassomatizados, àqueles associados, representam fundamentalmente metassomatitos, ou se preferirmos "skarns" no seu sentido mais lato.

12.12 A idade dos piroxenitos relativamente aos "skarns"

12.12.1 Os piroxenitos derivados de greso-pelitos metassedimentares

A determinação da idade de formação dos piroxenitos derivados de materiais greso-pelíticos metassedimentares faz apelo a duas ordens de observações: as de natureza composicional e as de natureza geométrica.

Por várias vezes, durante a descrição dos piroxenitos, tivemos a oportunidade de constatar que as clinopiroxenas e as idocrases integradas nas suas paragéneses, revelam composições químicas semelhantes às das correspondentes fases ocorrentes no seio dos "skarns".

Vimos também que, quer nos diferentes estádios de formação dos "skarns", quer no processo de formação dos piroxenitos, o magnésio assumiu um comportamento muito próximo de "perfeitamente inerte". Ora,

este elemento é um componente importante em qualquer das duas fases referidas. A quantidade de clinopiroxena e de idocrase formadas, fica pois, face ao papel cristaloquímico desempenhado nas suas estruturas pelo MgO, determinada, para cada equilíbrio, pela disponibilidade deste elemento no meio sólido.

Consequentemente a composição daquelas fases é, por seu turno, determinada pelos elementos móveis do meio, para cada conjuntura termodinâmica e química.

Postas a abundância e a constância de personalidade termodinâmica e química de cada fluído relativamente ao meio sólido com que reage, é uma consequência "natural" que sejam aqueles fluídos a impôr a composição das fases sólidas neoformadas.

Deste modo, as composições químicas das fases minerais formadas em cada etapa constituem um instrumento identificador dos respectivos fluídos.

Nesta conformidade as fases anteriormente referidas, idocrase e clinopiroxena, permitem-nos correlacionar cronologicamente a acção dos distintos fluídos sobre os distintos substratos.

Comparadas, a esta luz, as paragéneses observadas nos "skarns" e nos piroxenitos, são permitidas as seguintes conclusões:

1º - Dado o espectro composicional das clinopiroxenas dos piroxenitos derivados de rochas dotadas de matriz inicialmente não carbonatada, julgamos que a formação daqueles se processou durante o estádio Ia, de metassomatose dos "skarns". O forte aumento de densidade, acompanhado de severa redução de volume dos piroxenitos verificado no estádio Ia, colmatou a porosidade da rocha, tornando-a insensível a percolações subsequentes;

2º As presenças de idocrase semelhante à idocrase (Ido1) e de clinopiroxena semelhante à clinopiroxena (cpx3), bem como a de apatite, nos piroxenitos derivados de rochas que continham inicialmente uma matriz carbonatada, já atrás explicadas, indica-nos que estes sofreram a acção metassomática dos estádios Ia, Ib, IVa e b.

Foi concerteza no estádio IV que se operou a colmatação da porosidade deste tipo de piroxenito. Corrobora-o o facto de não existir qualquer tipo de evidência petrográfica, ou mesmo de outra ordem, da actuação do estádio V sobre esta rocha. Efectivamente nunca observamos

a formação de granada (Gr2), de escapolite, de fluorite, de scheelite ou de fases de alteração supergénica destas, em nenhum piroxenito. Também não observamos, para além dos fenómenos francamente tardios, qualquer modificação composicional daquelas rochas que pudesse ser interpretada como resultante de acções metassomáticas subsequentes ao estádio IV.

A inexistência de indícios de actuação do estádio III nos piroxenitos deste tipo, é perfeitamente compreensível uma vez que:

- em virtude da escassez de níveis greso-pelíticos carbonatados na série o número de amostras deste tipo estudadas foi consideravelmente reduzido, e

- todas elas são provenientes da exploração de Cerdeirinha onde, como frisamos, o grau de desenvolvimento volumétrico dos estádios metassomáticos intermédios foi, em algumas áreas, limitado.

Assim, julgamos existirem condições de permeabilidade para que alguns destes piroxenitos possam ter sido afectados pelo estádio III.

As relações geométricas de terreno estabelecidas pelo litótipo em questão com o contexto geológico em que se integram, são também consistentes com esta interpretação.

A foto 2 estampa 35 mostra-nos um bloco de um piroxenito de Cerdeirinha cruzado por uma rede de veios feldspáticos, que como vimos anteriormente, sofreu bimetassomatose no estádio III. Concluímos naquela oportunidade que a génese destes veios se processou entre os estádios II e III de metassomatose.

O piroxenito em questão não possui idocrase nem clinopiroxena (Cpx3). Somente ocorre clinopiroxena dos tipos (Cpx2 e Cpx1).

A geometria e as relações angulares da rede de finos veios observáveis na referida foto sugere que a rutura se processou após a metassomatose do piroxenito, porquanto a sua orientação não foi condicionada pela estratificação e/ou foliação da rocha primitiva.

A configuração da mesma rede sugere ainda que estes se formaram em regime local de cisalha compressiva.

Estes factos apontam no sentido de a formação do piroxenito ter ocorrido num tempo anterior ao estádio III de metassomatose.

Alguns afloramentos apresentam contudo relações de terreno propícias a confusões no estabelecimento da idade relativa destes piroxenitos. O caso que abordaremos de seguida constitui um exemplo

típico.

A exploração de Cerdeirinha proporciona-nos a observação de várias situações em que assentadas de piroxenitos se encontram interestratificadas com "skarns", mármores residuais e níveis greso-pelíticos pouco ou nada transformados.

A foto 1 estampa 36 ilustra um bloco deste tipo situado numa zona de charneira. Algumas das suas assentadas, nomeadamente as de mármore negro e de piroxenito, encontram-se estiradas em formas lenticulares, "boudinadas". Os restantes níveis, constituídos por "skarns", apresentam-se cruzados sub perpendicularmente por uma série de veios feldspáticos. A interrupção dos veios feldspáticos de encontro às assentadas de piroxenito e de mármore, é um fenómeno sistemático, apenas exceptuado pela muito ligeira penetração no seu interior nas porções mais estiradas e de menor possança.

Não existe qualquer espécie de dúvida sobre a posterioridade destes veios em ordem aos níveis de mármore negro residual.

A orientação dos veios feldspáticos de preenchimento de fracturas distensivas, é em Cerdeirinha $N120^{0}$; 50^{0}-60^{0}SW. Esta orientação, que é a mesma dos filões aplito-pegmatitos naquela área, representa consideradas as dispersões tardias, a fase de deformação F_{n+1}. As relações de campo patentedas pelo filão kersantítico, atrás discutidas, indicam que os veios feldspáticos são posteriores aos aplito-pegmatitos se bem que preencham a mesma rede fractural.

Em conformidade com os elementos anteriores interpretamos este cenário como o resultado da actuação do esforço distensivo na área de charneira associado à compressão F_{n+1}, que teria provocado numa etapa inicial o estiramento em "a" dos níveis relativamente mais incompetentes e num tempo imediatamente subsequente a rotura distensiva frágil das assentadas relativamente mais competentes.

A libertação de energia representada pela cedência dos níveis mais competentes ajuda a compreender por que motivo os volumes de piroxenito com outro posicionamento nas dobras manifestam rotura frágil à compressão, tal como começamos por afirmar.

Consequentemente, face ao exposto e à paridade de comportamento do mármore e do piroxenito, confirmamos que o piroxenito já estava efectivamente formado por ocasião da fracturação que mais tarde veio a permitir o preenchimento dos veios feldspáticos.

12.12.2 Os piroxenitos derivados dos Kersantitos

Tal como anteriormente deixamos expresso, os piroxenitos derivados da metassomatose do filão kersantítico patenteiam características que apontam no sentido de a sua formação ter sido regida por um processo difusivo, especificamente as quase nulas variações de volume e de massa observadas, a reduzida possança desses níveis e o carácter sistemático de posicionamento destes piroxenitos entre o kersantito e os "skarns".

As relações geométricas de terreno desta fácies com os encaixantes são cronologicamente contraditórias, indicando que a difusão se efectuou em momentos distintos. Por tal motivo a sua datação é não só inacessível, mas sobretudo irrelevante face à importância destes piroxenitos.

12.13 Cronologia da anfibolização

Os piroxenitos dos diferentes tipos estudados são frequentemente alvo de um processo de anfibolização das suas piroxenas.

As anfíbolas, dotadas das composições previamente especificadas, formam-se indistintamente sobre qualquer dos piroxenitos, conquanto que sem um caráctar sistemático. Podemos vê-las em piroxenitos interestratificados com "skarns" de qualquer estádio metassomático.

Alguns veios feldspáticos que cruzam os piroxenitos de tipo a) são cruzados por um outro sistema de microveios preenchidos com anfíbola, demonstrando a posterioridade desta pelo menos em ordem ao estádio II de metassomatose.

O facto de nos terem sido dados a observar alguns piroxenitos do tipo b), afectados pelo estádio IVb de metassomatose, sem vestígios de anfibolização, assegura que este processo é posterior àquele estádio.

Mais concludentes ainda nos parecem, contudo, as considerações que se seguem.

Efectivamente, tendo presente que:

- a anfibolização incidiu não só sobre os piroxenitos, como também sobre os greso-pelitos mais ou menos alcalinizados de que aqueles derivam;

- o último estádio metassomático que produziu efeitos sobre os piroxenitos foi o IVb (piroxenitos de tipo b);

- no decurso deste estádio os piroxenitos viram a sua permeabilidade anulada;

- a evidência de campo revela que o fenómeno de anfibolização produz frentes sobre os piroxenitos, foto 1 estampa 35, o que faz apelo a um carácter infiltrativo para o processo,

é imperioso que admitamos que o aumento de permeabilidade que possibilitou o acesso das solução actuantes ao interior da rocha, ocorreu posteriormente ao estádio supra referido.

Do conhecimento de que dispomos sobre a área concluímos que um tal fenómeno só pode corresponder a uma expansão volumétrica resultante do alívio de carga litostática associado à evolução geodinâmica que trouxe os níveis em questão para mais próximo da superfície.

Este cenário representa, obviamente uma ocorrência tardia.

A fig. 12.31 resume comparativamente a incidência simultânea do metassomatismo sobre os mármores e os greso-pelitos da série metassedimentar.

Por razões que se prendem com limitações inopinadas, que afectaram o desenrolar do programa do protocolo de cooperação em cujo âmbito os presentes trabalhos de investigação se realizaram, não dispomos lamentavelmente de dados sobre as reprecursões da deformação nos corpos granitóides, intimamente relacionados com o jazigo. No entanto, da análise que efectuamos e que anteriormente descrevemos, podemos concluir que:

- os aplito-pegmatitos aflorantes na área do jazigo, que frequentemente assumem disposições filonares, são contemporâneos de F_{n+1};

- a colocação do filão kersantítico é posterior à dos aplito-pegmatitos;

- os veios feldspáticos, que cruzam os diferentes "skarns", foram gerados entre os estádios II e III de metassomatose, e são posteriores à implantação do filão kersantítico;

- este mesmo kersantito parece ser anterior à colocação do granito

Estádio ou Episódio	Litótipos de Origem		Observações
	Mármores	Greso Pelitos	
Ia	Cpx1/Gr1+<Cpx1>	Cpx1	
Ib	Ido1	Ido1+<Cpx1>	
II	Wo+Cpx2		Veios feld.
III	Ido2(exoskarn) Plagio(endoskarn)		
IVa	Plagio+Cpx3/plagio+biot	Plagio+Cpx3	
IVb	Apatite	Apatite	
Va	Gr2		
Vb	Fluor+cc+Qz Fluor+Scheel 1 Escap(localizada)		
		Anfibolização	

Fig.12.31-Cronologia comparada da formação das paragéneses dos vários metassomatitos do Domo de Covas.

de tipo Covas, aflorante na exploração de Cerdeirinha.

CONCLUSÕES

Em conformidade com o que para trás ficou expresso, no âmbito deste trabalho de tese, destacaremos neste capítulo, à guisa de conclusão, as ilacções mais importantes que dele se podem inferir.

O jazigo tungstífero de Covas, Vila Nova de Cerveira, formou-se em consequência da acção metassomática de fluídos de várias gerações, sobre um feixe metassedimentar carbonatado da sub-unidade 7c, inter estratificados numa sequência greso-pelítica Silúrica, declaradamente pouco feldspática na origem.

As assentadas sedimentares Ordovícicas e Silúricas, integrantes da série encaixante, que mais tarde vieram a sofrer sucessivamente metamorfismo regional, e localizadamente metassomatose e/ou metamorfismo de contacto, formaram-se no decurso de um só ciclo, cuja área mãe, de média maturidade e consideravelmente distal, manteve sensivelmente constante a sua composição.

A triagem sedimentar revelou-se como o mecanismo mais eficaz na determinação da composição litológica final das assentadas e do fraccionamento dos componentes imóveis incompatíveis.

O estudo que efectuamos destes mesmos elementos mostra que a série Paleozóica do território objecto deste trabalho, não foi alvo de uma comparticipação vulcano-sedimentar significativa. Os únicos horizontes de carácter vulcano-intrusivo que pudemos observar em toda a série correspondem a dois corpos estratiformes, a saber:

- um metabasalto alterado, concordante, interestratificado na unidade 6b (Valenciano);
- o kersantito aflorante em Cerdeirinha, que relatamos oportunamente.

Globalmente a sub-unidade 7c, hospedeira do jazigo, depositou-se numa bacia mal oxigenada, com baixas taxas de sedimentação, favoráveis a uma grano-selecção eficiente. A instabilidade no tempo destes

factores conduziu ao aparecimento de uma sequência assimétrica:

a) nas assentadas entre a base e a mineralização (Valdarcas):

- predominantemente aluminosa (xistos argilosos), mas com esporádicas intercalações (quartzíticas) muito siliciosas, em clara tradução de uma forte triagem sedimentar;
- comportando altas quantidades de matéria orgânica sedimentar dispersa e revelando teores elevados em P_2O_5 e em Y;

b) nas assentadas entre a mineralização e o topo (Cerdeirinha):

- menor consequência na acção da triagem sedimentar expressa numa litologia de xistos e grés argilosos com bipolarização sílico-aluminosa menos pronunciada e
- redução da frequência e quantidade de matéria orgânica sedimentar dispersa.

Os níveis mineralizados, desenvolvidos sobre calcários de origem química e/ou bioquímica, ricos em matéria orgânica e contrastantes com a notável pobreza em CaO da série encaixante, possuem uma fracção sedimentar residual que sugere que a génese dos calcários se processou em condições afins às prevalecentes nos níveis acima do jazigo, se bem que o seu posicionamento estratigráfico os coloque numa zona transicional.

A fracção residual metassedimentar aludida integrava num tempo pré-metassomático, para além da matéria orgânica dispersa, quantidades reduzidas de flogopite, pirite e anortite.

Todavia, a generalidade dos mármores revela, salvo raras excepções, subtis alterações composicionais nos planos petrográfico e químico, que reflectem acções metassomáticas incipientes, e são passíveis de fazer crêr aos menos avisados que a sua causa reside noutro tipo de metamorfismo.

Após a sua formação esta série sedimentar foi submetida à acção de pelo menos dois grandes processos de metamorfismo regional, cujos gradientes térmicos foram perturbados localizadamente pelos fluxos de calor ligados à implantação intercorrente de massas ígneas. Pereira,

E. (1989) apelidou este metamorfismo por "orogénico", no entanto, preferimos designá-lo por metamorfismo integrado. São estas perturbações que explicam as divergências entre as observações que efectuamos na área do Domo de Covas e as descrições feitas por Dias (1987) para a região anexa a Sul.

O metamorfismo regional invocado desenvolveu-se principalmente em associação com as fases tectónicas F_n e F_{n+1}, que defendemos para o território.

A série metassedimentar encaixante do jazigo tungstífero de Covas possui uma composição fortemente aluminosa favorável ao estudo do metamorfismo.

O pico metamórfico na região, que atingiu a zona de altas temperaturas do grau médio de metamorfismo, Winkler (1976), está representado pelas seguintes paragéneses metamórficas, estáveis nas rochas pelíticas:

a) moscovite 2 + biotite 3 + andaluzite 1 ± estaurolite ± granada

ou

b) moscovite 2+ biotite 3+ cordierite + granada

consoante o valor do cociente K_2O/Al_2O_3 é respectivamente inferior ou superior a 0.21.

Estas paragéneses traduzem, conjuntamente com os demais elementos petrográficos e composicionais, anteriormente descritos, que o pico metamórfico se situou entre os 3.5 e os 4.0 Kbar e entre os 600^{o} e os 625^{o} C.

O metamorfismo regional que acabamos de referir desenrolou-se durante duas fases de deformação hercínicas, que deram ainda aso à colocação de granitóides, quadro 13.1.

Os metassedimentos que integram as assentadas do Domo de Covas foram submetidos a duas fases de deformação sucessivas, que designamos por F_n e F_{n+1} respectivamente, tendo

- a primeira gerado dobras isoclinais deitadas, de plano axial sub-horizontal e eixo $i=20^{o}->N148^{o}$, exclusivamente expressas à escala do afloramento, e
- a segunda produzido dobras regionais e locais em "chevron",

também acompanhadas de crenulação decimétrica. O plano axial desta fase tem de atitude $N168^{O};90^{O}$ e o eixo $i=0^{O}->N168^{O}$.

Estes elementos geométricos estão, por via de regra, dispersos por acções subsequentes.

Tardiamente em F_{n+1} assiste-se ainda ao desenvolvimento de um cisalhamento dúctil, de rumo NW-SE, acompanhado da formação de dobras em bainha e de uma discreta xistosidade.

A ligeira dispersão que se observa segundo a direcção N-S pode ser devida a um abaulamento tardi-hercínico de plano axial reconstruído $N90^{O};90^{O}$ e eixo $i=0^{O}->N90^{O}$.

A luz dos elementos obtidos no estudo sumário que levamos a cabo nesta matéria, a génese do Domo de Covas pode ter-se ficado a dever à domação diapírica, dependente da colocação de uma massa magmática tardi-hercínica, de um antiforma um pouco mais precoce, mas ainda da mesma fase.

O cortejo metassomático que incidiu sobre o Domo de Covas iniciou-se antes de F_{n+1} e terminou após esta fase. Os estádios metassomáticos Ia, Ib e II desenrolaram-se anteriormente a F_{n+1} e os estádios III, IVa, IVb, Va e Vb decorreram após ela. As fracturas de distensão do domo, associadas à compressão F_{n+1} que fechou a estrutura, desempenharam um papel determinante na circulação e acesso dos fluídos posteriores ao do estádio II incluindo o mineralizante.

O fluído metassomático do estádio Vb, oriundo de um meio magmático indeterminado, com o qual estava de início pretensamente em equilíbrio, e que possivelmente foi mais tarde contaminado por águas meteóricas, possuía um quimismo alcalino, fortemente alumino-sílico-ferrífero, a avaliar pelas transformações produzidas sobre os "skarns" e seus encaixantes e pelos balanços mássicos expeditos levados a cabo.

O tungsténio poderá ter sido introduzido no sistema pela fracção magmática do fluído do estádio Vb de metassomatose.

O mecanismo de precipitação da scheelite parece ter sido, controlado em condições de pH e Temperatura favoráveis, pela fugacidade de CO_2, que ao atingir valores substancialmente inferiores aos dos mármores, permitiu um incremento da actividade de CaO no fluído passível de desestabilizar os oxi-fluor-complexos, presumíveis transportadores do tungsténio. Em consequência ter-se-á verificado a co-precipitação de scheelite e fluorite.

REFERENCIAS

ALTHAUS,E.(1967). The Triple Point Andalusite-Silimanite-Cianite. Contr. Mineral.Petrol.,16:29-44

ALTHAUS,E.(1969a).The System Al_2O_3-SiO_2-H_2O. Neues Jahrb.Mineral.,Abh. 111:74-161.

ALTHAUS,E.(1969b). Experimental Evidence that Reaction of Kyanite to Form Sillimanite is at Least Bivariant. Am.J.Sci.,267:273-277.

AUTRAN,A.,DERRE,C.,FONTEILLES,M.,GUY,B.,SOLER,P., & TOULHOAT,P.(1980). Minéralisations Liées au Granitoides. 2^{me} Part.: Génèse des Skarns à Tungstène dans les Pyrénées. 26º CGI, Paris. Mém.BRGM, 99:193-315.

BAILEY,S.W.(1988). Chlorites: Structures and Crystal Chemistry. In: S. W.Bailey (Editor), Hydrous Phyllosilicates. Rev.Mineral. 19, Mineral.Soc.Am., Washington, D.C., pp.347-404.

BARABANOV,V.F.(1961). Mineralogiya Volframitovyh Mestorozdenij Vostocnogo Zabajkalja. [Mineralogy of Wolframite Deposits of Eastern Transbaikalia]. 360 pp.

BARABANOV,V.F.(1971). Geochemistry of Tungsten. U.S.Geol.Surv.,Bull.,13 :332-344.

BAUMER,A.,CARUBA,R. & GUY,B.(1985). Experimental Study of Hydrothermal Transformations Scheelite=Ferberite: Preliminary Results. Bull.Minéral.,108:15-20.

BAYER,H.(1968). Laggersttattenkundlish-Petrographische Untersuchungen der Wolfamvorkommen von Valdarcas bei Covas, Distrikt V.Castelo, NW Portugal, und Ihrer Nebengesteine,Dissert. Tese, Techn.Hochschule Aahen, Essen, 229 pp.

BELL,T.H. & RUBENACH,M.J.(1986). Porphyroblast Nucleation, Growth and Dissolution in Regional Metamorphic Rocks as a Funtion of Deformation Partitioning During Foliation Developpement. J.Metam.Geol., 4:37-67.

BOKY,G.B. & ANIKIN,I.N.(1956). Determination of Solubility of Scheelite in Water, NaCl and LiCl Solutions by Radiochemical Technique. Zh. Neorg.Khim.,1:1926-1928.

BRACE,W.F.,SCHOLZ,C.H.,LaMORI,P.M.(1969). Isothermal Compressibility of Kyanite, Andalusite and Sillimanite from Synthetic Aggregates. J. Geophys.Res.,74:2089-2098.

BRONKORST,D.& FARINHA,J.(1979). Jazigo Tungsténico de Covas. In: M.M. Andrade et al (Editores), VI Reunião Sobre a Geologia do Oeste Peninsular, Livro Guia das Excursões Geológicas. Publ.Mus.Labor. Miner.Geol.Fac.Ciênc. Porto, 4ª Sér.,91:53-62.

BRYZGALIN,O.V.(1976). Geokhimija Volframa v Gidrotermalnom Processe [Geochemistry of Tungsten in a Hydrothermal Process]. Nauka Press, Moscovo, 72 pp.

BRYZGALIN,O.V.,IVANOVA,G.F.,STUDENIKOVA,Z.V. & SHCHERBINA,A.N.(1971). Tungstem and Molibdenum in Post-Magmatic Processes. In: Geokhimija Volframa i Molibdena. Nauka Press, Moscovo, pp.63-80.

BUSLAEV,J.A. & DAVIDOVICH,R.L.(1965). On Some Oxyfluoro-molybdates and Oxyfluoro-tungstates of Potassium. Zh.Neorg.Khim.,10:1862-1871.

BURNHAM,C.W.(1959). Contact Metamorphism of Magnesian Limestones at Curtmore, California. Bull.Geol.Soc.Amer.,70:671-748.

BURT,D.M.(1982). Skarn Deposits - Storical Bibliographic Throw 1970. E-con. Geol.,77:755-763.

CAPDEVILA,R. & VIALLETE,Y.(1970). Estimation Radiométrique de l'âge de la Deuxième Phase Tectonique Hercinièrne en Galice Moyènne (Nord-Ouest de l'Espagne). C.R.Acad.Sci.Paris, 270:2527-2530.

CHABININ,L.I.(1973). Formação dos Skarns Magnesianos (Em Russo). Nauka Press. Moscovo, 214 pp.

CHATELINEAU,M.(1982). Les Gisements d'Uranium Liés Spatialement aux Leucogranites Sudarmoricans et a leur Encaissant Métamorphic. Rélations et Interactions Entre les Minéralisations et Divers Contextes Géologiques et Structuraux. Mem.Sci.Terre, Nancy,42:375 pp.

COBBOLD,P.R. & QUINQUINS,H.(1980). Development of Sheath Folds in Shear Regimes. J.Struct.Geol.,2:119-126.

COELHO,J.,GARCIA D. & FONTEILLES,M.(1985). Les Skarns a Scheelite de Covas (Minho, Nord Portugal):Petrographie e Mineralogie des Paragenèses Primaires. Comun.Serv.Geol.Portug.,71:123-138.

COELHO,J.,PERRIN,M. & GARCIA D.(1988). The Geological Setting of the Tungsten Skarn Ore From Covas-V.N.Cerveira (NW Portugal). Publ. Mus.Labor.Miner.Geol.Fac.Ciênc.Porto, 4ª Sér.,96:42 pp.

CONDE,L.N.,PEREIRA,V.,RIBEIRO,A. & THADEU,D.(1971). Jazigos Hipogénicos de Estanho e Volfrâmio. I CHLAGE, Madrid-Lisboa, Livro-Guia Excursão nº 7, DGGM e Ser.Geol.Portug., Lisboa, 81 pp.

DEBON,F. & Le FORT,P.(1983). A Chemical-Mineralogical Classification of Common Plutonic Rocks and Associations. Trans.R.Soc.Edinburg, Earth Sci., 73:135-149.

DEER,W.A.,HOWIE,R.A. & ZUSSMAN,J.(1966). An Introduction to the Rock Forming Minerals. Longmans, London, 528 pp.

DELGADO,J.N.(1905). Contribuições para o Estudo dos Terrenos Paleozóicos. I-Precâmbrico e Archaico. Comun.Com.Serv.Geol.Portug.,6: 56- 122.

DERRE,C.,LECOLLE,M.,NORONHA,F; & ROGER,G.(1982a). Minéralisations a Sn-W Liées aux Granitoides dans le Nord du Portugal; Importance des Processus Magmatiques et Métasomatiques Hydrothermaux. Comun.Serv. Geol.Portug.,68:191-211.

DERRE,C.,LECOLLE,M. & ROGER G.(1982b). Les Quartzites a Silicates Calciques et Scheelite: Préconcentrations Familieres ou Pièges Pour un Tungsten Étranger lié a l'Hidrothermalisme Perigranitique? Example du Nord-Est Transmontain (Portugal). Mineral.Deposita.,17: 363-385.

DIAS,G.T.(1983-85). Caracterização Geoquímica dos Complexos Graníticos de S.Ovidio, Nora e Arga (Minho, Portugal). Bol.Soc.Geol.Portug., 24:37-48.

DIAS,G.T..(1984). Granitos Hercínicos Sintectónicos da Area de Ponte de Lima (Norte de Portugal)-Evolução Geoquímica. Mem.Not.,Coimbra, 98:9-33.

DIAS, G.T.(1987). Mineralogia e Petrologia de Granitos Hercínicos Associados a Mineralizações Filonianas de Sn-W (Minho,Portugal). Tese Doutoramento, Universidade do Minho, Braga, 304 pp.

DIAS,G., & BOULLIER,A.-M.(1985). Évolution Téctonique, Métamorphique et Plutonique d'un Secteur de la Chaîne Hercynienne Ibérique (Ponte de Lima, Nord du Portugal). Bull.Soc.Géol.France, (8), I, Nº 3: 423-434.

DOLLASE, W.A.(1972). Mossbauer Spectra and Iron Distribution in the Epidote Group Minerals. Zeitschr. Kristallographie, 138:41-63.

DUNCAN, J.F. & KEPERT,D.L.(1961). Polyanion Equilibria in Aqueous Solution. Part I. The Quantitative Analysis of Acidified Tungstate Solutions. J.Chem.Soc.,N'12:5317-.

DUNCAN, J.F. & KEPERT,D.L.(1962). Polyanion Equilibria in Aqueous Solution. Part II. A Thermodynamic Study of the Paratungstate Anion. J.Chem.Soc.,N'1:205-.

EINAUDI,M.T. & BURT,D.M.(1982). Introduction - Terminology, Classification and Composition of Skarn Deposits. Econ.Geol.,77:745-754.

FERREIRA,D.B.(1981). Carte Géomorphologique du Portugal. Mem.Centro Est. Geográf., Lisboa, 6:54 pp.

FERREIRA,N.,IGLESIAS,M.,NORONHA,F.,PEREIRA,E.,RIBEIRO,A.& RIBEIRO,M.L. (1988). Granitóides da Zona Centro Ibérica e seu Enquadramento Geodinâmico. In: F.Bea et al (Editores), Geologia de los Granitoides y Rocas Asociadas del Macico Hesperico, Libro Homenage a L. C.Garcia de Figueirola. Editorial Rueda, Madrid, pp.37-51.

FERRY,J.M.(1980). A Comparative Study of Geothermometers and Geobarometers in Pelitic Schists from South-Central Maine. Am.Mineral., 65:720-732.

FONTEILLES, M. Os Skarns. (Não publicado).

FONTEILLES,M.(1976). Essai d'interprétation des Compositions Chimiques des Roches d'origines Métamorphique et Magmatique du Massif Hercynien de l'Agly (Pyrénées Orientales), Thèse Doctorat d'État, Université Paris VI, Paris, xxxpp.

FONTEILLES,M.(1978). Les Mecanismes de la Metasomatose. Bull.Minéral., 101:166-194.

FONTEILLES,M. & GARCIA,D.(1985). Le Grenat Mixte Grossulaire-Almandine (Spessartite) comme Indicateur d'une Source Magmatique Proche dans les Gites de Skarns a Tungstène. C.R.Acad.Sci.Paris, (2ª Sér.), 300:807-810.

FONTEILLES,M. & MACHAIRAS,G.(1968). Elements d'une Description Petrographique et Métallogénique du Gisement de Scheelite de Salau (Ariège). Bull. B.R.G.M.,(2ª Sér.),3:63-85.

FONTEILLES,M. & GUITARD,G.(1968). L'effet de Socle dans le métamorphisme. Bull.Soc.Fr.Min.Crist.,91:185-206

FOSTER R.P.(1977). Solubility of Scheelite in hydrothermal Chloride Solutions. Chem.Geol.,20:27-43.

FOSTER,M.D.(1962). Interpretation of the Composition and Classification of the Clorites. U.S.Geol.Surv.,Prof.Pap.№ 414-A.

FRAGA,H.,GALI,S.,FONT-ALTABA M.(1982). Sector Zoning as a Growth Phenomenon and its Influence in the Optical Properties of Crystals. The Case of Grossularite-Andradite Garnets. Estud.Geol.,38:173-178.

FRIEDRICH, M.(1984). Le Complèxe Granitique Hyperalimineux de St.Sylvestre (NW Massif Central Français). Évolution de la Cristallochimie des Fhases Minérales et de la Géochimie des Éléments en Trace et Majeurs. Caractérisation du Polygénisme dans les Granites Hyperalumineux. Implications sur la Métallogénie de l'uranium. Geol.Geochim.Uranium,Nancy,Mém.5:361 pp.

GARCIA,D.,FOUILLAC,A.-M. & GUY,B. [in prep.]. Comments on the Behaviour of Geochimical Tracers in Métassomatic Processes and on Their Relative Efficiency as Indicators of Magma-Derived Minéralizations (W,Sn,Ta, Mo..).

GARY,M.,McAFEE,R.,Jr., & WOLF,C.L., [Editores], (1974). Glossary of Geology., Am.Geol.Inst., Washington, 860 pp.

GOVARE,N.(1984). Étude de Sections Polies du Gisement de Tungstène de Covas au Portugal. Estágio, Univ.Paris VI, Paris, 37 pp.

GRANT,J.A.(1986). The Isocon Diagram-A Simple Solution to Gresen's Equation for Metassomatic Alteration. Econ.Geol.,81:1976-1982.

GRESENS,R.L.(1967). Composition-Volume Relationships of Metasomatism. Chem.Geol.,2:47-55.

GUIDOTT,C.V.(1984). Micas in Metamorphic Rocks. In:S.W.Bailey (Editor), Micas. Rev.Mineral.,13,Mineral.Soc.Am.,Washington,D.C.,pp.357-468.

HALBACH,H. & CHATTERJEE,N.D.(1984). An Internally Consistent Set of Thermodynamic Data for Twenty-One CaO-Al2O3-SiO2-H2O Phases by Linear Parametric Programming. Contrib.Mineral.Petrol.,88:14-23.

HEY, M.H.(1954). A New Review of the Chlorites. Mineral.Mag.,30:277-.

HIETANEN,A.(1963). Idaho Batholith Near Pierce and Bungalow. U.S.Geol. Surv.,Prof.Pap.№334-D.

HOFMANN,A.(1972). Chromatographic Theory of Infiltration Metasomatism and its Applications to Feldspars. Am.J.Sci.,272:69-90.

HOLDAWAY,M.J.(1971). Stability of Andalusite and the Aluminium Silicate Phase Diagram. Am.J.Sci.,271:97-131.

HOLLAND,H.D.(1978). The Geochemistry of the Atmosphere and Oceans. Wiley, N.Y.,387 pp.

HOSCHEK,G.(1969). The Stability of Staurolite and Chloritoid and Their Significance in Metamorphism of Pelitic Rocks. Contrib.Mineral.Petrol.,22:208-232.

IGLESIAS,M. & RIBEIRO,A.(1981). Zones de Cisaillement Ductile dans l'Arc Ibéro-Armorican. Comun.Serv.Geol.Portug.,67:85-87.

IGLESIAS,M.;RIBEIRO,M.L. & RIBEIRO,A.(1983). La Interpretacion Alocto-nista de la Estrutura del Noroeste Peninsular. In: Geologia de España., Libro Jubilar de J.M.Rios, pp.459-467.

IVANOVA,G.F.(1966). Thermodynamic Estimation of Possibility of Tungsten Transportation in the Form of Halagen Compounds. Geokhimiya, 10: 1206-1215.

IVANOVA,G.F.(1972). Geokhimicheskie Uslovija Obrazovanija Volframovyh Mestorozdenij [Geochemical Conditions of Tungsten Deposits Formation]. Nauka, Moscovo, 152 pp.

IVANOVA,G.F.(1986). Geochemistry of Tungsten. In: A.A.Beus (Editor), Geology of Tungsten, Int.Geol.Correl.Progr.Proj., 26'MAWAM'. UNESCO, Paris, pp.12-43.

IVANOVA,G.F.(1988). Geochemical Conditions of Formation of Various Composition Wolframites. Bull.Minéral, 111:7.

IVANOVA,G.F. & KHODAKOVSKY,I.L.(1968). Forms of Tungsten Migration in Hydrothermal Solutions. Geokhimiya, 8:930-940.

IVANOVA,G.F. & KHODAKOVSKY,I.L.(1972). On the Forms of Tungsten in Hydrothermal Solutions. Geokhimiya,11:1426.

JAHNS,R.H. & BURNHAM,C.W.(1969). Experimental Studies of Pegmatite Genesis:I. A Model for the Derivation and Crystallization of Granitic Pegmatites. Econ.Geol.,64:843-864.

JANDER,G. & FIEDLER,B.(1961). Uber den Molekularzustand Von Fluorowolframaten in waBriger Losung. Anorg.Allg.Chem.,308:155.

JOAHANNSEN,A.(1931). A Descriptiv Petrography of the Igneous Rocks, Vol.I. The Universitary of Chicago Press, Chicago, 267 pp.

JULIVERT, M.,FONTBOTE,J.,RIBEIRO,A. & CONDE,L.(1974). Mapa Tectonico de la Peninsula Iberica y Baleares, escala 1.000.000. Inst.Geol.Min. Espana, Madrid, 113 pp.

JUNG,J. & BRUSSE,R.(1959). Classification Modale des Roches Eruptives. Masson, Paris, 122 pp.

JUNG,J. & BRUSSE,R.(1963). Précis de Petrographie-Roches Sedimentaires Métamorphiques et Éruptives. Masson, Paris, 319 pp.

KOLONIN,G.R. & SHIRONOSOVA,G.P.(1972). The Acidity, Concentration of Sulphur and Oxidation-Redution Potential of the Solutions under Equil. of Ferberite with Pyrite and Powellite with Molibdenite. In: Dokl.Sov.Geol.K XXV sessii MGK.Problema 10:Geokhimiya.Moscovo, 1974. pp.11-30.

KORZHINSKII,D.S.(1950). Differential Mobility of components and Metasomatic Zoning in Metamorphism. Int.Geol.Congress, Report of XVIII Session, Great Britain. Part 3, London, pp.65-72.

KORZHINSKII,D.S.(1962). Théorie des Processus de la Formation des Mineraux. Moscou. Izdat.A.N. S.S.S.R,1:14-27.(Traducção Francesa).

KORZHINSKII,D.S.(1970). Theory of metasomatic zoning. Oxford University Press, 162 pp.

KORZHINSKY,D.S.(1950). Phase Rule and Geochemical Mobility of Elements. Report 18º Int.Geol.Congr.,Parte II, London, pp.50-57.

KRAUSKOPF,K.B.(1964). Possible Role of Volatile Metal Compounds in Ore Genesis. Econ.Geol, 59:22-45.

KWAK,T.A & TAN,T.H.(1981). The Geochemistry of Zoning in Skarn Minerals at the King Island (Dolphin) Mine. Econ.Geol., 76:468-497.

LACROIX, A.(1933b). Classification des Roches Éruptives. Berger-Levrault, Nancy.

LAFFITE,R.(1957). Introduction à l'étude des Roches Métamorphiques et des Gîtes Métallifères. Phy.Chem.et Thermodynamie. Masson, Paris.

LE-BEL, L.(1979). Micas Magmatiques et Hydrothermaux dans l'environnement du Porphyre Cuprifère de Cerro Verde-Santa Rosa, Perou. Bull. Minéral,102:35-41.

LEROY J. & CATHELINEAU M.(1982). Les Mineraux Phylliteux dans les Gisements Hydrothermaux d'Uranium, I. Cristallochimie des Micas Hérites et Neoformés. Bull.Minéral,105:99-109.

LEAKE (1978). Numenclature of Anphiboles. Am.Mineral., 63:1023-1052.

MILLER, C.F.,SODDARD E.F.,BREDFISH L.J. & DOLLASE W.A.(1981). Composition of Plutonic Muscovite: Genetic Implications. Can.Mineral.,19: 25-34.

NEIVA,J.C.(1944). Jazigos Portugueses de Cassiterite e de Volframite. Tese de Doutoramento, Univ.Porto, 251 pp.

NEIVA,J.C.(1954a). Pegmatitos com Cassiterite e Tantalo-Columbite da Cabração (Ponte do Lima-Serra de Arga). Mem.Not.,Coimbra, 36:71pp.

NEIVA,J.C.(1954b). Tantalite-Columbite de la Serra de Arga. Estud. Notas Trab.Serv.Fom.Min., Porto, 9:5-7.

NEIVA,J.C.,CARNEIRO,F.S. & NEVES,J.C.(1956). Pseudomorfoses de Scheelite em Ferberite. Estud.Notas Trab.Serv.Fom.Min., Porto,11:113-117.

NOCKOLDS,S.R.(1954). Average Chemical Composition of Some Igneous Rocks. Bull.Geol.Am.,65:1007-1032.

OMHOTO,H.(1972). Systematics of Sulfur and Carbon Isotopes in Hydrothermal Ore Deposits. Econ.Geol.,67:551-578.

OSBERG,P.H.(1968). Stratigraphy, Structural Geology, and Metamorphism of the Waterville-Vassalboro Area,Maine. U.S.Geol.Surv.,Bull.№20.

PASCAL,M.L.(1984). Nature et Propriétés des Espèces en Solution dans le Système K_2O-Na_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O-HCl: Contribution Experimentale. Thèse, Paris.

PEARCE,J.A.& CANN,J.R.(1973). Tectonic Setting of Basaltic Volcanic Rocks Determined Using Trace Elements Analysis. Earth Planet.Sci. Lett., 19:290-300.

PEREIRA,E.S.(1987). Estudo Geológico-Estrutural da Região de Celorico de Basto e sua Interpretação Geodinâmica. Tese de Doutoramento. Fac.Ciênc.Univ.Lisboa. 274 pp.

PERKINS,D.,ESSENE,E.J.,WALL,V.J.(1987). Thermo:A Computer Program For Calculation of Mixed-Volatile Equilibria. Am.Mineral.,72:446-447.

PERTSEV,N.N.(1971). Paragéneses de Minerais de Boro nos Skarns Magnesianos (Em Russo). Nauka Press. Moscovo, 192 pp.

PERTSEV,N.N.(1974). Skarns as Magmatic and Postmagmatic Formations.Int. Geol.Rev., 16:572-582.

PINTO,M.S.(1985). Escala Geocronológica de Granitóides Portuguêses Ante-Mesozóicos. Uma Proposta. Mem.Not.,Coimbra, 99:157 pp.

POLDERVAART,A. & HESS,H.H.(1951). Pyroxenes in the crystallization of basaltic magma. Journ.Geol.,59:472.

RAMBERG,A.(1952). The Origin of Metamorphic and Metasomatic Rocks. Univ.Chicago Press. Chicago.

RAMBOZ, C.(1980). Géochimie et Étude des Fhases Fluides de Gisements et Indices d'Étain-Tungstène du Sud du Massif Central (France). Thèse 3'eme Cycle, INPL, Nancy, 278 pp.

RIBEIRO, A.(1974). Contribution a l'Étude Tectonique de Trás-os-Montes Oriental. Mem.Serv.Geol.Portug.,24:168 p.

RIBEIRO A.,IGLESIAS,M.,RIBEIRO,M.L. & PEREIRA,E.(1983). Modèle Géodynamique des Hercynides Ibériques. Comun.Serv.Geol.Portug.,69:291-294

RICHARDSON,S.M.,BELL,P.M. & GILBERT,M.C.(1968). Kyanite-Sillimanite Equilibrium Between 700^{O} and 1500^{O} C. Am.J.Sci.,266:513-541.

RICHARDSON,S.M.,GILBERT,M.C. & BELL,P.M.(1969). Experimental Determination of Kyanite-Andalusite and Andaluzite-Silimanite Equilibria; the Aluminium Silicate Triple Point. Am.J.Sci.,267:259-272.

ROBIE,R.A.,HEMINGWAY,B.S. & FISHER,J.R.(1978). Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 bar (10^{5} pascals) Pressure and at Higher Temperatures. U.S.Geol.Surv., Prof. Pap. Nº 1452.

ROMANO,M. & DIGGENS,J.N.(1973). The Stratigraphy and Structure of Ordovician and Associated Rocks Arround Valongo, North Portugal. Comun. Serv.Geol.Portug.,57:23-50.

ROMARIZ,C.(1969). Graptólitos Silúricos do Noroeste Peninsular. Comun. Serv.Geol.Portug.,53:107-155.

RYZHENKO,B.N.(1965). Ionic Equilibria Under Hydrothermal Conditions in Geochemical Investigations in the Field of Elevated Pressures and Temperatures. Nauka Press, Moscovo.

SALEMINK,J.,JONG A.M. & OOSTEROM, M.J.(1986). Petrological and 18O/16O Caracteristics of "W skarn Associated" and "W-Barren" Granitoids in the (E-)Pyrénées an NW-Portugal. EEC Report, State University of Utrecht, 62 pp.

SALEMINK,J.,JONG,A.M. & OOSTEROM, M.J.(1987). Lithogeochemical Parameters and Models in the Search for Tungsten Mineralization. EEC Report, State University of Utecht, 74 pp.

SCHMIDT-DUMONT,O. & POGENHOFF,P.(1954). Uber das Verhalten von Molybdan- und Wolfram (VI)-oxyd Gegenuber Wassrigem Kalciumfluorid. Z. Anorg. Allg.Chem.,275:21.

SHAW,D.M.(1960). The Geochemistry of Scapolite. J.Petrol.1:218-285.

SHEPPARD,S.M.(1977). Identification of The Origin of Ore-Forming Solutions by the Use of Stable Isotopes. In: Volcanic Processes in Ore Genesis. Inst.Min.Metalurg.Geol.Soc. Londres. pp.25-41.

SHIMAZAKI,H.(1980). Characteristics of Skarn Deposits and Related Acid Magmatism in Japan. Econ.Geol.,75:173-183.

STRECKEISEN,A.L.(1967). Classification and Nomenclature of Igneous Rocks. Neues Jahrb.Mineral.,Abh.,107:144-240.

TEIXEIRA,C. & ASSUNÇAO,C.T.(1961). Carta Geológica de Portugal na Escala 1/50.000. Notícia Explicativa da Folha 1-C, Caminha. Serv.Geol. Portug, Lisboa, 43 pp.

TEIXEIRA,C.,MEDEIROS,A.C. & COELHO,A.P.(1972). Carta Geólogica de Portugal na escala 1/50.000. Notícia Explicativa da Folha 5-A, Viana do Castelo. Serv.Geol.Portug.,Lisboa, 43 pp.

THADEU,D.(1973). Les Gisements Stanno-Wolframitiques du Portugal. Ann. Soc.Géol.Belgique, 96:5-30.

THOMPSON,A.(1976a). Mineral Reactions in Pelitic Rocks. I-Prediction of P-T-X(Fe-Mg) Phase Relations. Am.J.Sci.,276:401-424.

THOMPSON,A.(1976b). Mineral Reactions in Pelitic Rocks.II-Calculation of Some P-T-X(Fe-Mg) Phase Relations. Am.J.Sci.,276:425-454.

THOMPSON,J.B. & NORTON,S.A.(1968). Paleozoic Regional Matamorphism in New England and Adjacent Areas In E-An Zen et al.(Editors), Studies of Apalachian Geology. Interscience Publisher, N.Y.,p.??-??.

TILEY,C.E.(1949). An Alkali Facies of Granite and Granite-Dolomite Contact in Skye. Geol.Mag.,54:81-93.

TILEY,C.E.(1951). The Zoned Contact Skarns of the Bradford Area, Skye: a Study of Boron Fluorin Metasomatism in Dolomites. Mineral.Mag., 29:621-666.

VELDE,B.(1965). Phengite Micas: Synthesis, Stability and Natural Occurrence. Am.J.Sci.,263:886-913.

VERKAEREN,J.(1971). Les Grenats Birefringents des Skarns a Magnetite de San Leone.(Sardaine S.W.). Bull.Soc.Fr.Miner.Crist.,94:492-499.

WINKLER,H.F.(1976). Petrogenesis of Metamorphic Rocks, Springer-Verlag, N.Y., 334 p.

WINTER,J.K. & GHOSE,S.(1979). Thermal Expansion and High-Temperature Crystal Chemistry of the Al_2SiO_5 Polymorphs. Am.Mineral.,64:573-586.

ZAHM,A.1987). Pétrologie, Minéralogie et Géochimie des Cornéènes Calciques et des Skarns Mineralisés dans le Gisement de Scheelite de Salau, Thèse Doctorat, Université Paris VI, 384 pp.

Índice de Autores

Althaus, 55
Andrade, 1, 15
Anikin, 203
Autran, 209
Azenhais, 14

Barabanov, 203, 206
Bayer, 20, 63, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 208, 248
Bayley, 244
Bell, 46, 94, 95, 132
Bernard, 1, 16
Boky, 203
Borges, 14, 16, 131
Bouchardon, 14
Brace, 55
Bronkorst, 20, 63
Bryzgalin, 203
Burnanham, 92, 124
Burt, 116, 120
Buslaev, 205

Cann, 265
Cathelineau, 227
Cerveira-Mesão, 17, 26
Chabinin, 124
Chantall, 3
Chatterjee, 55
Cobbold, 69
Coelho, 19, 20, 23, 27, 28, 141, 160, 164, 168
Conde, 20, 23

Daniel, 1, 15
Darcy, 100
Davidovich, 205
Debon, 82
Deer, 168, 173, 242, 244
Dias, 19, 20, 48, 49, 59, 63, 70, 226, 227, 230, 312
Dollase, 238
Duncan, 203

Einaudi, 120
Eurico, 16

Félix, 14
Farinha, 13, 20, 63
Ferreira, 3, 20, 70
Ferry, 60, 61
Fick, 114
Fiedler, 205
Fonteilles, 1, 15, 20, 28, 89, 90, 91, 92, 94, 95, 96, 97, 107, 113, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 122, 123, 124, 160, 173, 209
Fort, 82
Foster, 203, 244
Fraga, 170
Frederico, 14, 16
Friedrich, 227

Garcia, 1, 15, 20, 36, 37, 38, 41, 43, 209
Gary, 187
Ghose, 55
Gibbs, 55, 58, 97, 98
Goldschmid, 98
Gomes, 16
Govare, 20, 176
Grant, 186, 187, 262, 274, 285
Gresens, 185, 186, 187
Gruffat, 13
Guidotti, 129, 226, 230
Guitard, 90
Guy, 1, 16

Halbach, 55
Hayford-Gauss, 70
Hey, 242, 244

Hietanen, 82
Hofmann, 100, 104, 105, 107
Holdaway, 55
Holland, 36
Hoschek, 60

Iglesias, 63
Ivanova, 202, 203, 205, 206, 208, 210

Jahns, 92
Jander, 205
Johannsen, 82
Julivert, 19, 20
Jung, 82

Kepert, 203
Khodakovsky, 203
Kolonin, 205
Korzhinskii, 3, 96, 97, 98, 99, 100, 107, 110, 111, 113, 114, 117, 160, 173, 175, 200
Krauskopf, 203

Lacroix, 14
Laffite, 89, 90
Leake, 211, 262
Leroy, 227
Listel, 14

Mendes, 14
Michel, 1, 15, 16
Miguel, 1, 15
Montenegro, 1, 3, 15
Moute, 14

Neiva, 20, 176
Nockolds, 82
Noronha, 16, 70
Norton, 60

Ohmoto, 92
Osberg, 61

Pearce, 265
Pereira, 16, 49, 263, 311
Perkins, 14, 55
Perrin, 1, 16
Pertsev, 124
Pogenhoff, 205

Ramboz, 227
Remin, 13
Ribeiro, 63, 70
Richardson, 55
Robie, 55
Romariz, 20, 26
Rubenack, 94, 95, 132
Ryzhenko, 206

Salemink, 20
Schmitz-Dumont, 205
Sheppard, 92
Shironosova, 205
Sodré, 14, 16, 131
Sousa, 1, 16
Streckeisen, 82

Teixeira, 20
Thadeu, 20
Thompson, 51, 53, 60
Tiley, 124

Velde, 226
Verkaeren, 170

Winkler, 53, 59, 60, 61, 312
Winter, 55

WULF, 63

Zahm, 170, 173

Índice de assuntos

Abaulamento, 70, 313
Abrupta, 99, 105, 107, 113, 156
Acessórios, 73, 75, 77
Actinolítica, 74, 262
Actinolítica-andesina, 20
Actividade, 59, 97, 175, 182, 206, 207, 208, 313
Adsorção, 37
Afloramento, 19, 63, 66, 69, 71, 305, 312
AFM, 51, 53
Ag, 117
Água, 28, 53, 59, 60, 89, 91, 92, 93, 94, 209, 313
Al, 13, 14, 19, 20, 23, 27, 28, 29, 36, 37, 38, 39, 41, 43, 47, 48, 53, 55, 57, 59, 60, 61, 63, 70, 74, 122, 129, 131, 135, 141, 160, 164, 168, 170, 173, 176, 187, 188, 189, 190, 200, 201, 203, 209, 211, 224, 225, 226, 227, 230, 233, 238, 239, 242, 244, 273, 280, 281, 286, 293, 298, 301, 312
Alanite, 239, 250
Albite, 30, 75, 77, 79, 160, 165, 171
Albitização, 291
Alcalinidade, 206, 207
Alcalinização, 125, 206, 207, 208, 262, 291
Alcalino, 203, 210, 263, 313
Alcalis, 30, 36, 206, 285
Alinhamentos, 41, 46, 129, 252, 254, 280
Alm, 144, 147, 171
Almandina, 48, 60, 61, 144, 147
Almandina-horneblenda, 20
Alteração, 36, 37, 46, 47, 110, 177, 179, 180, 233, 238, 239, 244, 246, 305
Alumínio, 37, 41, 116, 143, 170, 210, 248, 270
Alumina, 38, 48, 201
Aluminização, 170, 201
Alumino-sílico-ferrífero, 201, 313
Aluminossilicato, 60
Aluviões, 21
Amostragem, 1, 3, 28, 39, 49, 74
Ampelitos, 26
Amph, 14
Anatexia, 58, 91
Andaluzite, 26, 45, 46, 47, 48, 49, 52, 55, 57, 58, 61, 312
Andaluzite-distena, 55
Andaluzite-estaurolite-moscovite-biotite, 20
Andesina, 256
Andradite, 48, 51, 144, 147, 170
Anexo 1, 347
Anexo 2, 362
Anexo 3, 366
Anexo 4, 373
Anexo 5, 378
Anexo 6, 384
Anexo 7, 394
Anexo 8, 397
Anexo 9, 400
Anexo 10, 403
Anexo 11, 406
Anexo 12, 408
Anexo 13, 410
Anexo 14, 412
Ant, 252
Anfíbolas, 14, 15, ,74, 88, 211, 219, 242, 252, 261, 262, 285, 307
Anfi, 211
Anfibolito, 121, 252, 261, 262, 285, 286
Anfibolização, 206, 261, 262, 285, 307, 308
AnfiClas, 14
Anidrite, 116
Anikin, 203
Anisotropia, 45, 117, 129, 132, 168, 170, 252, 256
Anortite, 76, 77, 79, 129, 131, 165, 311
Ante-metassomático, 129
Ante-Ordovícico, 19, 23, 39
Antiforma, 19, 70, 313
Apófises, 160, 163
Apatite, 79, 165, 167, 168, 202, 219, 242, 260, 304
Apatite-albite, 181
Apatitito, 167
Aplito, 308

Aplito-pegmatitos, 19, 71, 73, 125, 164, 175, 176, 177, 178, 179, 181, 209, 219, 306, 308
Argilas, 36, 39
Argilitos, 121
Argilosos, 19, 27, 30, 35, 36, 38, 311
Armoricanos, 26, 38
Arsenopirite, 178, 179, 180
Au, 117
Aug, 88
Augite-titanífera, 88
Auréola, 250
Automórfico, 46, 167, 181, 199, 139, 247

Básico, 116, 120, 121, 205, 265, 269
Ba, 188, 190
Bacia, 27, 28, 30, 37, 43, 138, 310
Bainha, 69, 313
Balanço, 51, 100, 102, 125, 200, 201, 227, 230, 263, 274, 285
Bancada, 265
Bandado, 152, 153, 156, 160, 164, 179, 254, 273
Barquevicítica, 88
Bi, 75, 77
Bimetassomático, 160, 163, 181
Bimetassomatose, 305
Bioquímica, 29, 35, 311
Biot, 250, 252
Biotíticos, 69, 71
Biotite, 45, 46, 47, 48, 49, 51, 52, 53, 59, 60, 61, 71, 73, 74, 75, 77, 79, 82, 88, 126, 129, 165, 167, 250, 254, 262, 274, 292, 312
Bird-eyes, 179, 180, 181
Birrefringência, 170, 242
Bismutinite, 178, 180, 199
Bismuto, 178, 179, 180
Bivalentes, 226
Blástese, 46, 48, 49
Blástica, 46, 47
Blastos, 45, 46, 47, 132
Blenda, 180, 199
Bloco, 273, 305, 306
Bloqueio, 109
Bolsadas, 224
Boudinados, 71, 160, 306
Brucite, 242
Brunsvigite, 244, 246

Câmbrico, 23
Cálcarios, 93
Cálcico, 122, 124, 211, 219, 252, 273, 280
Cálcio, 28, 74, 75, 76, 170, 175, 178, 211, 226, 247
Cúbica, 170
Ca, 13, 61, 75, 76, 77, 171, 206, 211, 225, 238, 239, 299
Ca-K, 299
CaAl, 131
Calcários, 19, 116, 118, 120, 122, 125, 129, 176, 224, 311
Calcite, 126, 129, 131, 132, 135, 152, 173, 199, 207, 239, 246, 247, 262
Calco-alcalinos, 82
Calco-shales, 122
Calco-silicatado, 1, 26, 116, 122, 301
Calcopirite, 179, 180, 199
Camptonito, 88
Cann, 265
CaO, 28, 30, 53, 75, 126, 188, 189, 190, 200, 207, 208, 219, 224, 252, 260, 280, 281, 286, 293, 298, 299, 311, 313
Caradociano, 30, 39
Caradocianos, 26
Carbonatação-descarbonatação, 89
Carbonatada, 27, 29, 30, 126, 129, 138, 178, 248, 252, 260, 274, 299, 301, 304, 305
Carbonatos, 36, 93, 179, 224, 246, 260, 261
Carbono, 14, 28, 92
Carbonosos, 19
Cascalho, 181
Cassiterite, 21

Catiões, 182, 226, 227, 244

Caudal, 210

Cavidades, 107, 199, 247

Ce, 188, 190

Celadonite, 225, 226, 230

Centro-Ibérica, 19, 20

Cerdeirinha, 21, 39, 63, 71, 126, 132, 135, 143, 144, 147, 153, 156, 158, 160, 163, 165, 166, 168, 171, 182, 183, 184, 238, 252, 263, 265, 273, 291, 292, 303, 305, 306, 310, 311

Cerveira, 1, 17, 19, 63, 310

Cerveira-Mesão, 17, 26

Charneira, 26, 160, 306

Chevron, 63, 69, 312

CIPW, 14, 79

CIPW-Lacroix, 79

Circulação, 28, 71, 100, 112, 175, 313

Cisalha, 94, 305

Cisalhamento, 69, 313

Cl, 203, 219, 224, 225, 239, 244

Clástico, 37

Clinopiroxena, 129, 131, 132, 135, 143, 144, 147, 153, 156, 158, 160, 165, 166, 194, 199, 201, 206, 219, 248, 251, 252, 254, 256, 260, 261, 262, 291, 292, 304, 305

Clinozoisite, 199, 238, 239

Clivagens, 242, 247

Cloreto, 203

Cloritóide, 51

Clorite, 46, 51, 59, 199, 219, 224, 239, 242, 244

Co-precipitação, 207, 313

Cobre, 201, 202

Columbite, 21

Coluna, 20, 28, 45, 99, 100, 102, 103, 110

Complexação, 202

Compressão, 306, 313

Compressibilidade, 57

Concessões, 21

Conglomerado, 26

Copirite, 180

Cordierite, 45, 46, 47, 48, 49, 59, 61, 312

Corindo, 79

Corneanas, 122, 301

Coura, 17, 70

Covas, 1, 17, 19, 21, 23, 26, 27, 28, 30, 35, 38, 39, 41, 45, 49, 55, 61, 63, 66, 69, 70, 71, 73, 107, 109, 117, 125, 126, 131, 135, 152, 166, 170, 178, 184, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 227, 233, 238, 244, 246, 248, 262, 265, 310, 312, 313

Cpx, 129, 152, 153, 156, 158, 160, 165, 166, 167, 168, 185, 194, 199, 201, 248, 252, 256, 304, 305

Cr, 233

Crenulação, 26, 46, 69, 313

Cristalização, 89, 91, 92, 262

Cristaloquímico, 304

Cronologia, 23, 63, 118, 123, 156, 173, 176, 180, 247, 307

Crusta, 89, 90, 91, 111

Cs, 188, 190, 281

Cubanite, 180

Cumingtonite, 74

Datação, 307

Deformação, 19, 46, 63, 66, 69, 70, 73, 94, 95, 170, 306, 308, 312

Densidade, 36, 79, 95, 109, 199, 280, 285, 292, 304

Deposição, 206, 207

Descalcificação, 200, 201

Descarbonatação, 93

Descontínuas, 19, 99, 104, 114

Desequilíbrio, 90, 113, 115, 118, 135, 144

Desestabilização, 60, 211, 219, 233, 246

Desidratação, 89, 90

Destruição, 60, 132, 135, 166, 170, 181, 200, 211, 260, 261

Detrítico, 37

Di, 132, 147, 158, 166, 248, 256, 299

Dia, 19

Diabantite, 246

Diagénese, 37

Diagnóstica, 61

Diapírica, 69, 70, 313

Diastróficos, 170

Difusão, 94, 95, 96, 100, 105, 112, 113, 114, 115, 117, 118, 119, 163, 210, 298, 307

Difusa, 99, 100, 105, 107, 113

Dioctaédricas, 226, 227, 230

Diop, 88

Diopsídica, 147

Dioritos, 82

Dispersão, 63, 69, 70, 160, 239, 263, 265, 306, 313

Dissolução, 95, 99, 109, 203

Distena, 55, 57, 58

Distensão, 170, 171, 313

Dobramentos, 69

Dobras, 26, 63, 69, 306, 312, 313

Dolomíticos, 124

Dolomite, 93, 126, 129, 131, 132, 138

Dolomito, 116, 122

Domação, 70, 313

Domo, 1, 19, 21, 23, 26, 27, 28, 30, 35, 39, 41, 45, 63, 66, 69, 70, 125, 126, 131, 135, 152, 184, 207, 208, 209, 210, 248, 262, 312, 313

Dss, 38, 39, 273

Dunitos, 121

Edeníticas, 262

Eh, 254

Eixo, 23, 63, 69, 70, 105, 129, 312, 313

Encaixante, 71, 90, 123, 125, 208, 210, 307, 310, 311, 312, 313

Endoskarn, 118, 120, 121, 124, 163, 164, 166, 167, 168, 176, 178, 180, 181, 209

Enriquecimento, 75, 144, 147, 153, 168, 183, 184, 252

Entalpias, 203

Enxofre, 92, 94, 182, 205, 209

Epídoto, 219, 233, 238, 239

Episódio, 3, 37, 63, 90, 93, 111, 112, 144, 153, 177, 200

Eq, 97, 98, 100, 102, 103, 104, 105, 109, 110, 114, 185, 186, 187, 194, 280

Equilíbrio, 17, 53, 55, 57, 58, 59, 60, 90, 92, 96, 97, 98, 99, 100, 102, 104, 105, 107, 111, 113, 114, 117, 165, 175, 178, 182, 304, 313

Erosão, 17, 63

Escapolite, 164, 168, 171, 173, 175, 199, 207, 219, 242, 244, 246, 247, 305

Escombreiras, 160

Est, 252

Estena, 129, 131, 132, 135, 144, 153, 165, 166, 167, 168, 170, 254, 250, 256

Espectrómetro, 13, 14

Espectrometria, 28

Espessartite, 48, 60, 61, 144, 147, 209

Estéril, 28, 94

Estádio, 3, 49, 71, 73, 90, 93, 109, 141, 143, 144, 147, 152, 153, 156, 158, 160, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 170, 171, 173, 175, 176, 177, 178, 181, 182, 183, 185, 187, 188, 194, 199, 200, 201, 202, 205, 206, 207, 209, 210, 239, 247, 248, 260, 304, 305, 307, 308, 313

Estampas, 415

Estável, 47, 48, 49, 59, 60, 61

Estabilidade, 61, 111, 171, 206

Estacionário, 90

Estanho, 17, 200, 202

Estaurolite, 45, 46, 47, 48, 49, 51, 52, 59, 60, 61, 312

Estaurolite-andaluzite, 61

Estereogramas, 63

Estratificação, 47, 129, 143, 152, 156, 248, 250, 305

Estratigráfico, 26, 28, 263, 265, 311

Estrural, 238

Estrutura, 23, 28, 63, 69, 126, 135, 153, 170, 184, 225, 226, 227, 230, 242, 263, 273, 274, 291, 313

Estruturação, 63, 69

Etapa, 109, 112, 168, 180, 181, 304, 306

Euédricos, 73, 163, 173

Exoskarn, 118, 120, 121, 122, 124

Exp, 57, 58

Explorações, 1, 17, 19, 21, 63, 132, 138, 143, 144, 147, 152, 153, 164, 168, 183, 184

Exsoluções, 180, 199

Exsudação, 90

Fácies, 1, 3, 27, 30, 38, 39, 43, 71, 73, 74, 75, 124, 129, 131, 185, 250, 251, 252, 254, 261, 263, 265, 269, 270, 291, 292, 299, 307

Físico-químicas, 202

Fósforo, 201

Fósseis, 118

Fases, 13, 37, 51, 53, 55, 57, 59, 63, 66, 70, 77, 91, 92, 97, 98, 99, 100, 107, 109, 110, 111, 113, 114, 118, 122, 126, 141, 143, 165, 173, 175, 176, 178, 180, 181, 182, 183, 184, 200, 201, 202, 206, 211, 219, 224, 233, 238, 246, 298, 299, 301, 303, 304, 305, 312

Fauna, 26

Fe, 13, 36, 49, 51, 59, 60, 61, 74, 79, 126, 129, 131, 132, 138, 153, 158, 171, 180, 182, 183, 188, 189, 190, 200, 201, 211, 219, 224, 225, 226, 227, 230, 233, 238, 239, 242, 244, 252, 254, 256, 280, 281, 286, 293, 298, 299, 301

Fe-Mg, 51

Fe-Mg-Mn, 211, 219

Feld, 129

Feldspáticas, 41, 160, 163, 165, 166, 219, 254, 310

Feldspato, 46, 49, 75, 77, 79, 82, 116, 131, 132, 135, 160, 165, 171, 250, 254, 256, 261, 291

Fendas, 158, 160, 163, 170, 242

Fengíticas, 230, 233

Fenitização, 36

FeO, 51, 53, 60, 135, 138, 147, 153, 163

FeO-MgO, 53

FeO-MgO-MnO, 53

Ferberite, 176, 177, 178, 180

Ferberitização, 180

Ferro, 51, 75, 124, 129, 132, 138, 143, 147, 158, 163, 168, 182, 201, 227, 238, 254, 256, 262

Ferro-actinolite, 219

Ferro-edenítica, 219

Ferro-horneblenda, 219

Ferro-horneblendas, 262

Ferro-salites, 147, 158, 165, 248, 256

Filões, 20, 21, 71, 74, 75, 306

Filonetes, 171

Filossilicatos, 250

Fisiografia, 17

Fissural, 263

Fixação, 184, 206

Fk, 73, 77, 250, 252

Flabeliforme, 63, 69, 164, 171

Flanco, 23, 63, 66

Flogopite, 129, 131, 132, 311

Fluída, 89, 91, 94, 95, 102, 110, 111, 112, 116, 124, 132, 175, 210

Fluído, 89, 95, 99, 100, 102, 103, 104, 110, 111, 112, 113, 135, 144, 167, 175, 182, 200, 201, 206, 207, 208, 209, 210, 274, 304, 313

Fluído-rocha, 113

Fluor, 205, 206, 207

Fluorescência, 13, 28, 51, 75

Fluorite, 168, 173, 175, 177, 199, 205, 207, 208, 219, 246, 305, 313

Fluxo, 102, 311

Foliação, 47, 143, 152, 156, 305

Fonte, 28, 36, 91, 111, 141, 209

Frágil, 306

Fracção, 37, 38, 41, 75, 77, 126, 129, 131, 138, 185, 210, 252, 260, 274, 311, 313

Fraccionamento, 36, 37, 38, 41, 273, 310

Fracturação, 112, 306

Fracturas, 90, 112, 179, 306, 313

Franjas, 73

Frente, 70, 100, 102, 104, 105, 107, 109, 110, 114, 160, 164, 165, 166, 167, 199, 252, 274, 292

Frentes, 96, 99, 100, 104, 105, 107, 111, 113, 117, 118, 119, 120, 126, 143, 144, 156, 160, 170, 182, 252, 261, 263, 273, 285, 308

Fugacidade, 97, 175, 206, 207, 208, 313

Furchito, 88

Fusão, 59

Gálio, 200

Ga, 188, 189, 190, 281, 286, 293

Gabros, 121

Galena, 180
Galeria, 71, 126, 160, 164, 248
Gases, 57
Ge, 41, 89, 91, 92
Geódicas, 107, 173, 199, 247
Geminação, 168, 171
Geobarómetros, 55, 60
Geodes, 118, 120
Geodinâmica, 308
Geofísico, 70
Geográfico, 49, 263
Geológico, 15, 23, 26, 30, 39, 41, 112, 305
Geomorfologia, 19
Geoquímica, 3, 92
Geotectónica, 265
Geotermómetro, 61
Gersdorfite, 180
Glomero, 73
Gnaisse, 90, 116, 121
Grés, 19, 26, 27, 29, 30, 38, 39, 41, 122, 263, 265, 269, 270, 273, 291, 311
Gradiente, 49, 103, 110, 112, 113, 115
Grafitoso, 26, 28, 28
Granítica, 124
Granítico, 17, 90, 92, 123
Granada, 45, 46, 47, 48, 49, 51, 52, 60, 61, 135, 144, 152, 153, 168, 170, 171, 173, 178, 182, 194, 199, 209, 239, 305, 312
Granatitos, 109, 118, 123, 168, 170, 199, 202, 206, 239
Granato-piroxenito, 143, 152, 166, 171, 173
Granitóides, 1, 19, 20, 49, 70, 233, 308, 312
Granito, 17, 70, 71, 73, 170, 308
Grano-selecção, 30, 35, 36, 37, 310
Granodioritos, 19
Granolepidoblástica, 45
Granulometria, 75, 165, 168, 179, 250, 256, 260, 291
Graptolítica, 26
Grauváquico, 43
Grauvacóides, 39
Grauvaques, 38, 121
Greso-pelitos, 175, 207, 208, 248, 251, 252, 261, 263, 265, 273, 298, 299, 301, 303, 307, 308
Gresosa, 30, 39, 43
Grossulária, 48, 144, 147, 170
Grossulária-almandina, 209
Grunerites, 219

Halogenetos, 203
Hastingsíticas, 262

Hedembergites, 147, 165
Helicíticas, 47
Hematite, 79
Hercínico, 19, 312
Hetero-grano-nematoblástica, 144
Hidratação, 89, 141
Hidrogénio, 92
Hidrográfica, 17
Hidrolizados, 203
Hidrotermais, 36, 124, 202, 203, 205, 209, 246
Hidroxi-complexos, 205
Hiperstena, 79
Horneblenda, 74, 88, 219, 262
Hospedeira, 37, 107, 131, 138, 310
Hubnerite, 177, 178
Humanos, 3, 15

Ia, 143, 144, 152, 153, 156, 158, 165, 170, 200, 304, 313
Ib, 152, 153, 156, 158, 163, 165, 185, 194, 304, 313
Ibero-Armoricano, 19
Ido, 152, 153, 156, 160, 163, 164, 165, 166, 168, 170, 171, 173, 177, 185, 194, 199, 252, 256, 304
Idocrase, 118, 123, 129, 135, 152, 153, 156, 160, 163, 164, 165, 166, 170, 171, 173, 177, 194, 199, 200, 201, 219, 238, 252, 256, 260, 299, 304, 305
Idocrasito, 152, 153, 156, 160, 166, 167, 194, 199, 200
Ígnea, 82, 143, 303, 311
IGPET, 14

II, 17, 73, 79, 109, 141, 153, 156, 158, 160, 163, 165, 167, 176, 178, 179, 180, 181, 185, 187, 189, 194, 199, 200, 201, 248, 292, 305, 307, 308, 313

III, 23, 152, 164, 165, 166, 171, 176, 177, 185, 187, 189, 194, 199, 200, 201, 202, 305, 308, 313

IIIa, 167

Ilmenite, 37, 46, 79, 180, 250

Imóveis, 138, 185, 265, 269, 273, 291, 310

Imobilidade, 38, 163, 270, 274

Incompatíveis, 113, 116, 185, 265, 310

Índice de autores, 328

Índice de assuntos, 332

Inerte, 36, 38, 41, 97, 99, 104, 123, 135, 166, 182, 185, 200, 265, 269, 273, 303

Infiltração, 89, 93, 95, 96, 104, 111, 112, 113, 117, 118, 119, 152, 209

Inibidor, 207

Inossilicato, 156

Insolubilidade, 182

Insolubilização, 206

Instabilização, 60, 165, 206, 208, 250

Intercrescimentos, 164

Interdisposição, 177

Interestratificações, 301

Intergranulares, 132, 182, 260

Intersubstituição, 227, 242

Interflúvios, 17

Intra-vestefalianos, 19

Intrusões, 27

Intumescimento, 70

Isoquímico, 52, 98, 122

Isotérmica, 57, 102, 103, 105, 107

Isotópica, 92

IV, 45, 131, 168, 210, 226, 227, 230, 242, 244, 304, 305

IVa, 71, 164, 167, 171, 304, 313

IVb, 167, 168, 260, 307, 308, 313

Jazigo, 17, 23, 36, 49, 71, 93, 175, 206, 207, 208, 209, 248, 251, 308, 310, 311, 312

Joa, 256

Joansenite, 147

Juzante, 95, 99, 110, 113, 118, 124, 165

K-Mg, 254

KAl, 59, 131

KCl, 203

Kersantito, 82, 88, 208, 262, 292, 293, 298, 307, 308, 310

Kf, 103

KF-WO, 205

Líticos, 19, 30

Lítio, 13

La, 188, 190, 239

Labradorite, 73

Lacuna, 29, 39

Laminações, 39

Lamprofírica, 73, 82

Leucocrata, 160

Leucogranitos, 19

Levógira, 47

Lexiviação, 200, 280, 285

Liditos, 19, 26, 27, 41

Litófilo, 37

Litótipos, 71, 91, 125, 248, 273, 285, 305

Litoestratigráfico, 3, 20, 28, 41, 273

Litoclastos, 37

Litoestratigrafia, 23

Litológicos, 29, 38, 121, 126, 175, 250, 273

Litostática, 111, 112, 308

Llandeiliano, 26

Llandeilo-Llanvirn, 38

LLandoveriana, 26

Llanvirniano, 26

Lolingite, 178, 179, 180

Máficos, 88

Mármores, 41, 63, 93, 120, 121, 124, 125, 126, 129,

131, 132, 135, 138, 141, 143, 144, 152, 153, 156, 164, 166, 183, 185, 187, 194, 199, 200, 208, 230, 246, 251, 306, 308, 311, 313

Móveis, 36, 98, 99, 107, 187, 265, 280, 285, 304

Maciços, 144, 163

Mackinavite, 180

Magmática, 69, 89, 92, 93, 94, 118, 121, 209, 313

Magma, 89, 91, 92, 123

Magmas, 91, 112

Magnésio, 75, 122, 129, 132, 158, 182, 303

Magnésio-cumingtonites, 219

Magnético, 181

Magnesiana, 132

Magnesite, 247

Magnetite, 180

Manganês, 132, 147, 158, 168, 178, 182, 184, 201

Mantélica, 91

Maquinavite, 180

Marcassite, 179, 180, 181, 199

Margas, 122

Matriz, 73, 75, 126, 129, 131, 138, 250, 291, 299, 301, 304

Maturidade, 36, 310

Mega-estrutura, 69

Meionite, 171

Melilite, 123

Mervinite, 123

Metálicas, 175, 201

Metabasalto, 310

Metabasito, 116

Metais, 20

Metalíferos, 123

Metalizadas, 14

Metamórfico, 51, 61, 62, 90, 121, 312

Metamorfismo, 3, 20, 27, 28, 45, 46, 49, 51, 55, 59, 60, 61, 89, 90, 91, 94, 98, 122, 131, 132, 208, 265, 273, 301, 303, 310, 311, 312

Metamorfitos, 19

Metapelitos, 52, 59

Metassedimentar, 1, 19, 38, 41, 49, 51, 59, 62, 126, 131, 141, 185, 200, 248, 251, 254, 263, 265, 269, 273, 308, 310, 311, 312

Metassedimentos, 58, 209, 210, 312

Metassomáticas, 27, 51, 74, 89, 92, 98, 99, 100, 104, 111, 113, 115, 116, 117, 118, 121, 122, 124, 126, 143, 144, 153, 156, 160, 170, 175, 182, 185, 260, 261, 263, 273, 305, 311

Metassoma, 89, 91, 92, 94, 113, 124, 143, 152, 153, 158, 164, 167, 168

Metassomatismo, 51, 74, 89, 93, 95, 96, 111, 112, 113, 115, 118, 120, 121, 125, 129, 183, 185, 248, 252, 274, 303, 308

Metassomatitos, 115, 121, 123, 164, 262, 298, 301, 303

Metassomatose, 71, 73, 89, 93, 94, 95, 96, 98, 99, 100, 107, 113, 115, 120, 125, 131, 141, 143, 144, 147, 156, 158, 163, 168, 170, 175, 176, 177, 178, 181, 201, 205, 206, 207, 209, 239, 247, 248, 260, 270, 274, 291, 292, 298, 299, 301, 304, 305, 307, 308, 310, 313

Metatufitos, 121

Meteóricas, 92, 93, 94, 313

Meteorização, 37

Mg, 13, 36, 49, 51, 59, 61, 74, 79, 129, 131, 132, 158, 171, 182, 183, 211, 219, 225, 226, 227, 230, 233, 242, 299, 301

Mg-K, 75

MgO, 51, 53, 60, 126, 129, 135, 138, 153, 163, 188, 189, 190, 200, 224, 252, 254, 281, 286, 293, 298, 304

Miarolas, 120

Micas, 45, 46, 47, 49, 224, 226, 227, 230, 250

Micaxistos, 23, 26, 69, 121, 291

Microclina, 250, 254, 261, 291

Microcristalinas, 73

Microdobras, 69

Microfracturas, 238, 247

Microgranito, 62

Microssonda, 3, 13, 48, 51, 73, 74, 126, 143, 144, 158, 164, 211, 224, 239, 247

Microveios, 307

Migração, 202

Mineralógico-texturais, 107

Mineralógicos, 124, 177

Mineralização, 1, 28, 35, 36, 39, 70, 89, 90, 125, 141, 173, 177, 181, 202, 206, 209, 210, 248, 311

Mineralizador, 202, 209

Minete, 88

Mizonite, 171

Mn, 13, 61, 171, 182, 225, 226, 227, 230, 233, 239, 301

MnO, 53, 135, 147, 153, 163, 183, 184, 188, 189, 190, 224, 281, 286, 293

MnSi, 238

Mobilidade, 270

Mobilização, 203

Molibdoscheelite, 202

Monómeros, 203

Monchiquito, 88

Mono-soluto, 102

Monoclínica, 178, 180, 211

Montante, 95, 99, 110, 118, 124, 165

Monticelite, 123

Monzonítico, 82

Morfologia, 17

Mosaico, 96, 99

Mosc, 250

Moscovite, 45, 46, 47, 48, 49, 52, 53, 59, 60, 61, 116, 131, 226, 227, 246, 250, 312

Níveis, 1, 3, 19, 23, 26, 27, 28, 30, 35, 36, 39, 41, 45, 46, 47, 49, 71, 110, 125, 153, 160, 176, 177, 207, 208, 224, 248, 251, 252, 263, 265, 273, 274, 291, 305, 306, 307, 308, 311

Nódulos, 26

Nb, 188, 189, 190, 270, 281, 286, 293

Nd, 239

Nesossilicato, 171

Nióbio, 270

Niquelite, 180

Nomenclatura, 118, 120, 121, 122, 211

Nucleação, 46, 132

Oceano, 36, 41

Oligoclase, 45, 73

Oligonítica, 247

Olivina, 88

Orógeno, 49

Orbicular, 73

Ordovícico, 23, 41, 43

Orgânica, 26, 30, 36, 39, 41, 46, 51, 125, 126, 129, 131, 135, 200, 254, 311

Ortoclase, 79, 88, 292

Ortoquartzitos, 30

Ouro, 17

Oxi-fluor-complexos, 205, 206, 208, 313

Oxidação, 75, 200, 244, 254

Óxidos, 126

Oxigénio, 92, 205, 244

Pós-magmáticos, 119, 123

Pós-xistosa, 46, 47

Paleozóico, 16, 19, 43, 310

Paragonítica, 227

Paragonite, 225, 226, 227

Pargasíticas, 262

Partição, 46

Partida, 100, 263

Partilha, 92, 210

Partitioning, 46

Pb, 188, 189, 190, 281, 286, 293

Pelíticos, 19, 23, 29, 30, 45, 46, 61, 263, 265, 270, 291

Pelitos, 29, 30, 61, 248, 254, 256, 269, 298, 299

Percolação, 95, 96, 100, 105, 110, 111, 113, 118, 119, 132, 141, 152, 184, 185, 260

Peri-anatéticos, 91

Peridotito, 116, 121

Petrogenética, 53

Petrográfica, 120, 121, 143, 156, 170, 176, 177, 207, 208, 246, 299, 304

Petrografia, 15, 61, 92, 211

Pf, 112

Picnómetro, 260

Picnoclorite, 244, 246

Piedmontite, 238

Pinitizada, 45
Pir, 144, 147, 171
Pirite, 126, 129, 177, 179, 180, 181, 199, 224, 239, 311
Piropo, 48, 144, 147
Pirox, 298, 299
Piroxenas, 132, 147, 152, 158, 170, 182, 206, 307
Piroxenitos, 73, 118, 123, 144, 251, 252, 254, 256, 260, 261, 262, 263, 265, 269, 270, 274, 280, 285, 291, 292, 298, 299, 301, 303, 304, 305, 306, 307, 308
Pirrotite, 177, 178, 179, 180, 181, 199
Pistacite, 238, 239
Plagio, 250, 252
Plagiocl, 88
Plagioclase, 28, 30, 45, 73, 75, 76, 77, 79, 116, 126, 164, 165, 166, 167, 168, 171, 173, 175, 200, 206, 250, 254, 256, 260, 261, 292, 299
Plagioclase-apatite, 176, 177
Plagioclasito, 160
Pleocroísmo, 242, 250
Plutónica, 59, 230
Pobre, 28, 200, 201
Poiciloblastos, 46
Polaridade, 27
Poliméricas, 205
Polimórficas, 55
Polimerização, 203
Porfirítica, 73
Porfirobastos, 46
Porosidade, 71, 91, 100, 102, 103, 104, 107, 109, 110, 114, 119, 120, 199, 209, 260, 261, 304
Potássico, 46, 49, 75, 77, 79, 82, 116, 129, 131, 132, 135, 160, 250, 252, 256, 291
Potássio, 47, 74, 75, 77, 82
Potenciais, 95, 98, 99, 111, 113, 117, 163
Prémetamórficos, 29, 260
Prémetassomática, 93, 252, 260
Pró-paneuédrico, 73
Precipitação, 37, 109, 110, 112, 173, 175, 182, 202, 205, 206, 207, 208, 313
Prenite, 199, 219
Pressão, 52, 53, 55, 58, 59, 60, 61, 90, 91, 94, 95, 98, 110, 111, 112, 113, 210
Pressão-composição, 53
Pressão-temperatura, 53, 55
Primárias, 20, 93, 117, 141, 182, 211, 230, 233, 246
Produtivos, 208
Progenitoras, 270, 301
Psamíticos, 23
Pseudomorfose, 171, 176, 180, 181
Pyrox, 14

Química, 28, 29, 35, 37, 45, 82, 116, 121, 208, 209, 225, 242, 248, 263, 301, 304, 311
Químico-mineralógico, 120
Quartzitos, 19, 23, 26, 27, 38, 43, 66, 121, 122
Quartzo, 26, 37, 45, 46, 47, 52, 53, 59, 60, 61, 71, 73, 77, 79, 82, 116, 126, 129, 131, 135, 160, 219, 246, 248, 250, 254, 262, 292
Quartzo-feldspáticas, 20
Quartzos, 260
Quiastolites, 47
Quimismo, 43, 46, 49, 51, 55, 82, 118, 121, 122, 143, 210, 242, 246, 285, 313
Qz, 250, 252

Rítmico, 152
Ródio, 13
Rútilo, 37, 73, 77, 79, 180
Rb, 188, 189, 190, 281, 286, 293
Reactividade, 27
Recristalização, 47, 49
Redistribuição, 46
Redistribuition, 46
Redução, 99, 109, 200, 207, 208, 280, 291, 304, 311
Redutor, 51
Reequilíbrio, 226, 280
Referência, 27, 55, 58, 122, 177
Referências, 314
Relíqueas, 71, 125, 126, 143, 184, 246

Repartição, 74, 126

Repidolite, 244

Residuais, 125, 131, 135, 160, 165, 178, 199, 208, 242, 251, 262, 291, 306

Retromórficas, 93, 211, 219, 262

Rficos, 36, 41

Riólitos, 121

Rodingitos, 116

Rodocrosite, 247

Rotura, 91, 95, 306

Série, 1, 3, 19, 23, 26, 27, 28, 29, 30, 35, 36, 41, 43, 45, 49, 51, 53, 55, 59, 62, 63, 125, 131, 141, 175, 248, 251, 254, 263, 265, 269, 273, 305, 306, 308, 310, 311, 312

Sílica, 37, 43, 53, 82, 201

Sílico-aluminosa, 116, 311

Sílico-feldspática, 116

Sódio, 74, 75

Sagenite, 46

Salinas, 203

Salites, 132, 135, 147, 256

Salopiano, 27, 41

Scheelite, 1, 21, 168, 173, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 199, 202, 203, 205, 206, 207, 208, 209, 219, 248, 305, 313

Secundárias, 230, 233

Sedimentação, 29, 30, 35, 37, 41, 138, 310

Sedimentar, 26, 27, 28, 36, 37, 38, 39, 41, 43, 121, 131, 138, 143, 208, 265, 269, 273, 310, 311

Sedimentogénese, 36

Sedimentos, 59, 210

Segregação, 71, 262, 303

Sericitização, 206

Shales, 38, 120

Sid, 247

Siderite, 179, 180, 181, 219, 242, 247

Silício, 135, 143, 285

Silúricas, 30, 35, 36, 51, 310

Silúrico, 19, 23, 28, 30, 38, 43, 61, 263

Silicificações, 125

Silimanite, 55, 61

Silto-argilosa, 37

Sin-formacional, 47

Sistema, 37, 52, 53, 70, 91, 96, 97, 98, 99, 100, 102, 103, 104, 111, 113, 114, 132, 143, 177, 181, 194, 200, 201, 205, 208, 210, 280, 307, 313

Skarnóide, 120, 121, 122

Skarnologistas, 121

Skarns, 3, 21, 26, 41, 63, 71, 74, 92, 93, 94, 107, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 132, 135, 141, 152, 153, 160, 163, 164, 166, 167, 170, 175, 176, 177, 179, 180, 181, 183, 184, 187, 194, 205, 206, 207, 208, 209, 211, 219, 224, 227, 230, 233, 238, 239, 242, 244, 246, 247, 248, 250, 251, 256, 260, 280, 291, 303, 304, 306, 307, 308, 313

Skutterudite, 180

Sn, 117, 188, 190, 281

Soco, 90

Solução, 95, 99, 107, 109, 118, 182, 205, 206, 238, 239, 247, 308

Solubilidade, 203

Sondagem, 70

Sr, 13, 188, 189, 190, 201, 265, 281, 286, 293

Sulfuretos, 175, 182, 202, 205, 239, 246

Super-críticas, 92

Supergénica, 246, 305

Térmicos, 93, 95, 114, 303, 311

Tansformações, 97

Tantalite, 21

Tardi-Hercínico, 70, 160, 313

Tectónica, 27, 43, 111, 112, 117, 313

Tectónico-estrutural, 63

Temperatura, 52, 53, 55, 58, 60, 61, 93, 94, 98, 111, 116, 141, 203, 205, 206, 211, 313

Temperatura-composição, 53

Tempo, 23, 30, 73, 90, 97, 111, 114, 115, 124, 143, 183, 273, 305, 306, 310, 311

Tensão, 95, 173

Teores, 28, 29, 30, 36, 38, 43, 51, 53, 60, 75, 91, 132,

135, 138, 147, 153, 158, 163, 164, 165, 182, 183, 184, 185, 194, 200, 201, 202, 209, 219, 233, 239, 244, 261, 263, 265, 269, 298, 311

Teoria, 3, 96, 100, 113, 175

Termo-químico, 1, 233

Termodifusão, 95

Termodinâmica, 51, 304

Termodinâmica-química, 210

Tetraborato, 13

Tetradimite, 180

Tetraedro, 53

Textura, 73, 62, 144, 164, 250, 291, 292

Textura-composição, 233

Th, 188, 189, 190, 281, 293

Ti, 13, 37, 38, 171, 211, 219, 225, 227, 230, 233, 263, 265, 269, 270, 273, 274, 301

Ti-Zr-Y, 263

Tiocomplexos, 205

Tonalitos, 82

Transportadores, 206, 210, 313

Transporte, 37, 94, 100, 102, 105, 111, 113, 118, 119, 202, 203, 205, 207

Triagem, 37, 38, 39, 41, 43, 265, 269, 273, 310, 311

Trondhjemitos, 82

Tschermaquítica, 131

Tufáceo, 43

Tufos, 122

Tun, 202

Tungsténio, 17, 19, 21, 63, 94, 129, 141, 175, 177, 181, 201, 202, 203, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 313

Turmalinas, 69

Ultra-básicas, 116

Uvar, 144, 147, 171

Uvarovite, 48, 147

Valdarcas, 21, 39, 63, 126, 132, 135, 138, 143, 144, 147, 153, 156, 158, 160, 163, 164, 165, 166, 168, 171, 182, 183, 184, 201, 238, 239, 248, 265, 291, 311

Valenciano, 27, 310

Valongo, 26, 38, 39, 41

Veios, 71, 73, 90, 163, 167, 171, 177, 211, 219, 224, 242, 246, 305, 306, 307, 308

Velocidade, 90, 95, 96, 100, 102, 103, 104, 105, 107, 109, 110, 111, 112, 114, 144, 184, 210

Verticalização, 26, 184, 273

VI, 1, 3, 71, 129, 131, 211, 226, 227, 230, 242, 244

VII, 89

VIII, 116

Vogesito, 88

Volastonite, 118, 120, 123, 141, 153, 156, 160, 163, 164, 166, 171, 177, 199, 200, 201, 246

Volastonititos, 118, 123

Volatilidade, 203

Volframite, 21, 177, 178, 179, 180, 181, 209

Volume, 75, 77, 96, 102, 144, 185, 186, 187, 194, 270, 274, 280, 285, 291, 292, 298, 304, 307

Vulcânicas, 37, 43, 120, 208, 263, 265, 269

Vulcanismo, 263

Vulcanito, 269

Vulcano-intrusivo, 310

Vulcano-sedimentar, 43, 269, 310

Xisto-Grauváquico, 19, 23, 39, 41

Xistos, 19, 23, 26, 30, 35, 36, 38, 61, 121, 263, 265, 270, 311

Xistosidade, 45, 46, 47, 48, 69, 250, 313

Y, 30, 135, 138, 188, 189, 190, 230, 263, 265, 269, 270, 273, 274, 281, 286, 293, 301, 311

Ytrio, 135, 273

Zinco, 200, 201, 202

Zircão, 37, 73, 77

Zircónio, 36, 37, 41, 273

Zn, 117, 188, 189, 190, 281, 286, 293

Zona, 20, 26, 28, 36, 61, 74, 95, 100, 105, 153, 156, 160, 165, 167, 171, 306, 311, 312

Zonação, 73, 74, 113, 117, 119, 120, 147, 153, 160, 164, 165, 168, 239

Zonalidade, 117, 168

Zonamentos, 206

Zr, 30, 37, 38, 39, 41, 43, 188, 189, 190, 261, 263, 265, 269, 270, 273, 274, 281, 286, 293, 301

Zr-Ti, 265, 269