

Geoquímica de Elementos Terras Raras e Elementos Traço na Fluorita: Comparação entre Filões das Partes Norte e Sul do Distrito Fluorítico de Santa Catarina e Implicações no Modelo Genético

ANDRÉA RITTER JELINEK & ARTUR CEZAR BASTOS NETO

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Caixa Postal 15001, CEP 91501-970. Porto Alegre, RS
email: andrea.jelinek@ufrgs.br

(Recebido em 07/07. Aceito para publicação em 07/08)

Abstract - Rare earth elements geochemistry was applied on fluorite from Grão-Pará sub-district, northern Santa Catarina Fluorite District, and compared with southern ore veins data in attempt to identify fluid, REE and F sources. The data suggest different granitic rocks as F sources for southern and northern fluorite and that rare earth elements content in the later was strongly affected by the granitic bodies associated with the Rio dos Bugres shear zone, which is responsible for a distinct Yb/Tb signature. In both sub-districts, F and REE were leached from granites by meteoric fluids. Late Grão-Pará fluorite was deposited under influence of a mixing with halite-saturated saline fluid from the sedimentary cover. When saline fluid became dominant, the fluorite deposition stopped to give place to gorceixite deposition under oxidant conditions.

Keywords - Fluorite, rare earth elements, hydrothermalism

INTRODUÇÃO

Desde os trabalhos de Derre (1972), Brätter *et al.* (1972), Schneider *et al.* (1975), Marchand (1976) e Grappin *et al.* (1979), os estudiosos de mineralizações de fluorita utilizam a geoquímica de elementos terras raras (ETR) na fluorita, pois este mineral é um amplificador quase linear do espectro da solução a partir da qual precipitou-se, permitindo indicar as condições de sua gênese e distinguir as soluções responsáveis por sucessivos episódios de mineralização dentro de um mesmo jazimento. A partir daí, desenvolveram-se diversos estudos da aplicação dos ETR nas mineralizações de fluorita.

O Distrito Fluorítico de Santa Catarina (DFSC), devido a sua importância econômica, não só no âmbito nacional, como mundial, foi muito bem

estudado. Desde a década de 80 vem-se desenvolvendo diversos trabalhos com um enfoque químico (Dardenne & Savi, 1984; Morgental, 1984; Sallet, 1988; Bastos Neto, 1990; Rocha, 1997; Jelinek, 2002; Sallet *et al.*, 2005; entre outros), com o objetivo de melhor entender a gênese destes depósitos e, conseqüentemente, aumentar as perspectivas de novas reservas.

Para a análise do fracionamento dos ETR em sistemas hidrotermais se deve observar as considerações feitas por Möller (1983) e Humphris (1984): a sua abundância na rocha fonte e no fluido, o seu comportamento durante a interação fluido-rocha, a complexação dos mesmos em solução, o seu comportamento durante a precipitação, os mecanismos de substituição de íons no mineral hospedeiro pelos ETR, e finalmente, as anomalias de

Ce e Eu. Por outro lado, o comportamento dos elementos traço na fluorita do DFSC foi muito pouco estudado até o presente momento, existindo raríssimos dados disponíveis na bibliografia.

O objetivo deste estudo é aperfeiçoar o modelo genético do DFSC por meio da geoquímica de ETR e elementos traço. Estes estudos visam, num primeiro momento, investigar em detalhe a formação das mineralizações do norte do distrito, no caso, da jazida Nova Fátima, tomando-a como referência para uma integração entre os depósitos da parte norte do distrito, até então pouco conhecidos, com aqueles da parte sul. Num segundo momento, pretende-se fazer uma abordagem diretamente relacionada ao modelo genético da fluorita, pois, considerando-se que a hipótese de vínculo genético desta com o magmatismo alcalino pode ser desconsiderada, conforme poderá ser visto no decorrer deste trabalho, resta explicar a origem do(s) hidrotermalismo(s) necessários ao modelo de lixiviação.

GEOLOGIA DO DISTRITO FLUORÍTICO DE SANTA CATARINA

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

A mineralização de fluorita é filoneana hidrotermal, sendo controlada por falhas e fraturas N-S a ENE-SSW. A paragênese é composta por fluorita + quartzo + barita ± pirita ± siderita, ocorrendo uma zonação vertical marcada pelo enriquecimento em sílica, nas porções inferiores, e, em barita, nas porções superiores dos filões (Savi, 1980). As maiores jazidas tem reservas da ordem de 500.000 t a 1.000.000 t. com teor médio em torno de 50% CaF₂. A maior parte das jazidas, no entanto, tem reserva da ordem de 150.000 t, espessura até 3 metros e são exploradas até uma profundidade em

torno de 150 metros.

Na porção Norte do DFSC (sub-distrito Grão-Pará), a fluorita depositou-se segundo duas fases de abertura/preenchimento (Rocha, 1997; Jelinek, 2002). Na tabela 1 pode-se observar uma cronologia relativa da paragênese da Jazida Nova Fátima. O minério da fase 1 depositou-se durante uma reativação transtensiva dextral da Zona de Cisalhamento Rio dos Bugres (ZCRB) e é responsável pelas gerações I e II de fluorita. Enquanto o minério da fase 2 foi depositado durante uma fase distensiva, na qual a abertura da caixa filoneana foi relacionada a uma movimentação normal da estrutura, gerando as gerações III e IV de fluorita. O minério da fase 1 tem textura maciça e/ou apresenta um bandamento espesso (bandas em torno de 20cm); o minério da fase 2 é bandado (bandas desde sub-milimétricas a até 3cm), comumente apresenta brechas de colapso e cocardes. Já na parte Sul do DFSC (sub-distritos Segunda Linha Torrens e Ribeirão da Areia, Fig. 1), a fluorita depositou-se ao longo de quatro fases de abertura e preenchimento das estruturas filoneanas. Nas fases 1 e 3 predominam fluorita maciça e brechas tectônicas. Nas fases 2 e 4 predominam texturas bandadas, brechas de colapso e "cocardes" (Bastos Neto, 1990). Pelas datações disponíveis (Jelinek *et al.*, 1999 e 2003a) as fases de mineralização da parte norte são mais jovens do que as do sul.

Onde a fluorita, maciça e/ou bandada, não preencheu totalmente a caixa filoneana, restaram espaços residuais lenticulares (*vugs*) que podem ser interligados. Este sistema pode chegar até às raízes do filão, assim como até muito próximo à superfície ou à cobertura sedimentar. Os *vugs* podem ser parcialmente ou totalmente preenchidos por uma paragênese composta por cristais cúbicos de fluorita, lamelas de barita, quartzo piramidado, pirita euédrica, ilita/esmectita e, por fim, argila vermelha rica em óxidos de ferro e manganês (paragênese tardia), de origem atribuída a processos intempéricos.

Os modelos genéticos para o DFSC seguem duas linhas. A primeira relaciona a mineralização ao magmatismo alcalino de Anitápolis (Morgental, 1984) ou ao de Lages (Horbach & Marimon, 1980), cujas idades K/Ar são de 129 Ma (Amaral *et al.*, 1967) e 70 Ma (Scheibe, 1986), respectivamente. A segunda, conforme proposta por Savi & Dardenne

(1980), considera que o flúor foi lixiviado dos granitos pela circulação convectiva de águas meteóricas gerada por anomalia térmica associada ao rifteamento do Atlântico Sul, assim como de conglomerados da Bacia do Paraná, por soluções conatas que migraram para uma área dômica supostamente formada na borda da bacia durante esse rifteamento. Este modelo foi baseado nos distritos fluoríticos filoneanos e/ou estratiformes em borda de bacia sedimentar (Touray & Ziserman, 1980; Valette, 1983; Lhegu *et al.*, 1988), nos quais a gênese da mineralização foi atribuída a soluções conatas salinas que, carregadas em flúor oriundo do lixiviamento de sedimentos ou da devitrificação de rochas vulcânicas, migraram para a borda da bacia onde a mistura com soluções meteóricas causou a

deposição da fluorita. No DFSC, entretanto, a ausência de salinidade nas inclusões fluidas da fluorita (Dardenne & Savi, 1984; Sallet, 1988; Bastos Neto *et al.*, 1992) e os dados de isótopos de hidrogênio da água das inclusões fluidas (Bastos Neto *et al.*, 1996) indicaram uma origem meteórica para as soluções mineralizantes. Essas soluções teriam infiltrado no embasamento em profundidade, onde lixivaram a fluorita dos granitos (Sallet, 1988; Sallet *et al.*, 1996) e, em sua ascensão, redepósitaram-na nas estruturas filoneanas, como efeito da queda de temperatura (Dardenne & Savi, 1984) associada a trocas iônicas com a encaixante (Bastos Neto *et al.*, 1997). Soluções mais salinas foram identificadas apenas nos estágios finais de mineralização (Jelinek *et al.*, 2003b).

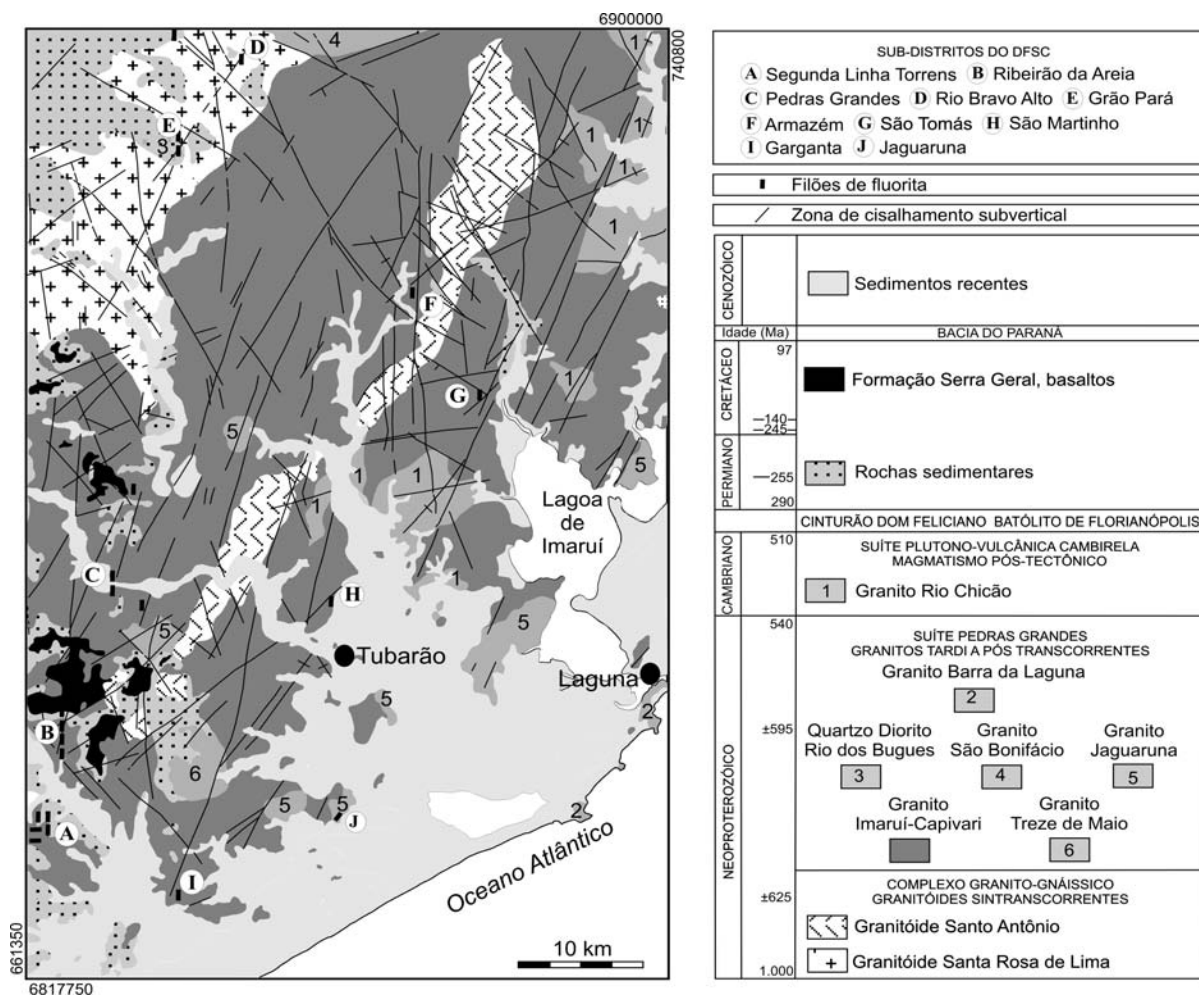


Figura 1 - Mapa geológico simplificado do Sudeste do estado de Santa Catarina, com a localização dos sub-distritos. Modificado de Silva *et al.* (2000).

Tabela 1 - Cronologia relativa da paragênese da jazida Nova Fátima. A espessura e a continuidade da linha indicam a intensidade de cada ocorrência.

Minerais	Fase precoce	Fase 1	Fase 2	Deposição tardia
Calcedônia	—————	—————		-----
Fluorita verde	-----	—————		
Fluorita azul		-----		
Fluorita violeta			—————	
Fluorita amarela		-----		
Fluorita branca			-----	
Pirita			-----	-----
Barita			-----	-----
Calcita				-----
Quartzo hialino			-----	-----
Gorceixita				-----
Halita				-----
Óxidos Fe e Mn			-----	-----
Argilominerais				-----

AMOSTRAGEM E MÉTODO

As amostras selecionadas para estas análises provêm todas da jazida Nova Fátima, situada no sub-districto Grão-Pará, porção Norte do DFSC. Foi feita uma amostragem que abrangesse as diversas fases de mineralização, gerações de fluorita, cores e morfologias destas últimas. Foram feitas 20 análises, todas em fluoritas. Na tabela 2, temos uma listagem das amostras, com algumas de suas características.

As fluoritas analisadas foram selecionadas em lupa binocular, tendo sido escolhidos fragmentos sem fraturas preenchidas ou inclusões sólidas.

As análises foram realizadas no Laboratório de ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*) da Université Joseph Forrier em Grenoble, França, onde foi utilizado um Fisons Plasma Quad PQ 2+ turbo. As condições básicas de operação são detalhadas em Barrat *et al.* (1996).

Tabela 2 - Parâmetros dos ETR da fluorita da jazida Nova Fátima separados em fases e gerações de mineralização.

Amostra	(La/Sm) _N	(La/Yb) _N	Eu/Eu* _N	(Gd/Yb) _N	Dy/La	Tb/La	ΣETR
Fase 1 - Geração I							
NF03	0,78	1,31	0,22	3,00	2,72	0,45	79,14
NF04	1,05	1,26	0,29	1,43	1,67	0,25	72,46
NF07	0,54	0,74	0,20	2,39	4,28	0,71	65,40
NF09	0,51	0,73	0,20	2,48	4,45	0,74	79,22
NF14	0,56	0,87	0,20	2,57	3,97	0,65	59,92
NF17	0,61	0,75	0,26	1,74	3,55	0,54	57,02
NF19	0,68	0,62	0,32	1,34	3,49	0,53	61,59
Fase 1 - Geração II							
NF05	0,75	0,77	0,22	1,67	3,19	0,49	28,88
NF15	0,70	0,72	0,23	1,65	3,55	0,55	22,58
Fase 2 - Geração III							
NF06	0,36	0,20	0,12	1,48	13,97	2,00	53,36
NF08	0,24	0,21	0,10	2,42	18,85	2,86	50,17
NF10	0,36	0,33	0,21	1,87	8,05	1,28	101,50
NF11	0,23	0,19	0,10	2,34	21,83	3,23	43,01
NF12	0,70	0,34	0,15	1,27	7,59	1,05	94,82
NF16	0,22	0,19	0,17	2,06	19,25	2,76	43,92
NF18	0,25	0,28	0,21	1,83	9,85	1,55	135,75
NF20	0,57	0,28	0,11	1,23	9,29	1,25	71,94
Fase 2 - Geração IV							
NF01	0,75	0,08	0,15	0,27	12,19	1,25	50,83
NF02	0,71	0,29	0,11	1,08	7,65	1,01	72,55
NF13	0,72	0,14	0,15	0,49	9,41	1,10	124,71

RESULTADOS

A fluorita da jazida Nova Fátima apresenta variação no conteúdo de ETR de 22,6 a 135,7 ppm (Tab. 1). Estes valores são compatíveis com os de outros filões do Sul e Norte do DFSC. Os padrões de comportamento dos ETR observados na fluorita desta jazida são apresentados na figura 2. No geral, nos espectros de ETR são relativamente semelhantes para as duas fases e quatro gerações, podendo haver algumas diferenças sistemáticas que podem ser quantificadas por determinados parâmetros de ETR (Tab. 1). A fase 1 é caracterizada por um baixo fracionamento dos ETR totais - tanto para a geração I ($0,62 < (La/Yb)_N < 1,31$), como para a geração II ($La/Yb \sim 0,7$). Um mesmo comportamento é observado para os elementos terras raras leves (ETRL). Para os elementos terras raras pesados (ETRP), observa-se um leve empobrecimento do Gd para o Yb para as duas gerações. Entre as duas gerações da fase 1, a única diferença significativa que se observa é o maior conteúdo de ETR (ΣETR) da geração I (média em torno de 60 ppm) em relação à geração II (média em torno de 25 ppm).

Já na fase 2 (gerações III e IV), ambas as gerações são caracterizadas por um maior fracionamento dos ETR totais, com valores de $(La/Yb)_N$ semelhantes, dentro uma faixa de 0,08 a 0,33. No detalhe, comparando-se as duas gerações da fase 2, constata-se que a geração III é mais fracionada em ETRL do que a geração IV, já para os ETRP, o comportamento das duas gerações é inverso: a geração III empobrece do Gd para o Yb, enquanto que a geração IV enriquece do Gd para o Yb. As variações de ΣETR na fase 2 são muito

amplas e idênticas para as duas gerações.

As anomalias de Eu são sistematicamente negativas e bastante pronunciadas em todas as gerações de ambas as fases. Não há anomalias de Ce.

As razões $(Tb/La)_N$ e $(Dy/La)_N$ foram calculadas por fornecerem indicações de relações cronológicas entre filões de fluorita (Möller, 1983).

Os valores são similares para as gerações I e II (Tab. 1). A geração III apresenta valores notadamente superiores aos das gerações anteriores. Os da geração IV enquadram-se dentro do intervalo da geração III. Ficam assim caracterizados 2 grupos distintos, como bem demonstrado pelo diagrama de fracionamento das ETR vs. fracionamento dos ETRL (Fig. 3a).

Para o conjunto de amostras, constatou-se a existência de razões aproximadamente constantes entre os ETRP, como ilustrado no diagrama $(La/Yb)_N$ vs. $(La/Tb)_N$ (Fig. 3b). Neste diagrama, observa-se uma correlação geral para todas as amostras ($Yb/Tb \sim 2,5$) com exceção das duas amostras da geração IV. As duas fases de mineralização são muito bem discriminadas.

Entre os elementos traço dosados, apenas o Y e o Sr se destacam por suas concentrações (de 43 a 606 ppm e de 119 a 633 ppm, respectivamente). A fluorita da fase 2 é nitidamente mais rica em Y do que a da fase 1. Apesar do reduzido número de amostras por geração, o diagrama Y vs. ΣETR (Fig. 4) serve, possivelmente, para discriminar as duas gerações da fase 1. Os valores anômalos de Ba e Pb existentes em algumas amostras são, provavelmente, relacionados a inclusões sólidas de barita e galena, respectivamente.

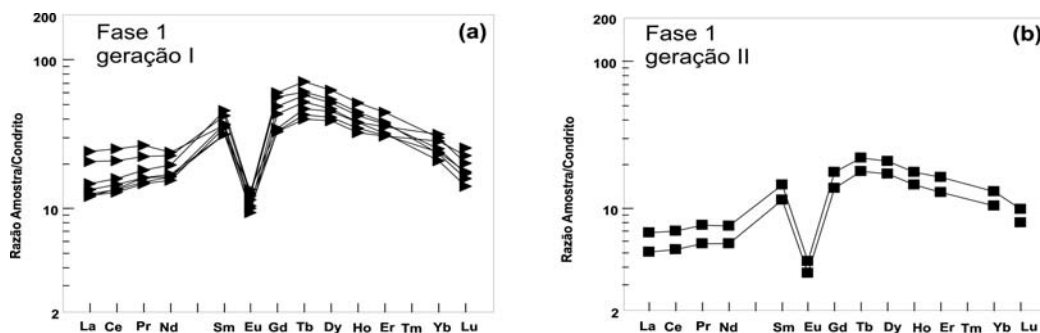


Figura 2 - Espectros dos ETR (a) da fase 1, geração I; (b) da fase 1, geração II; (c) da fase 2, geração III; e (d) da fase 2, geração IV de fluorita da jazida Nova Fátima, normalizados ao condrito de Evensen *et al.* (1978).

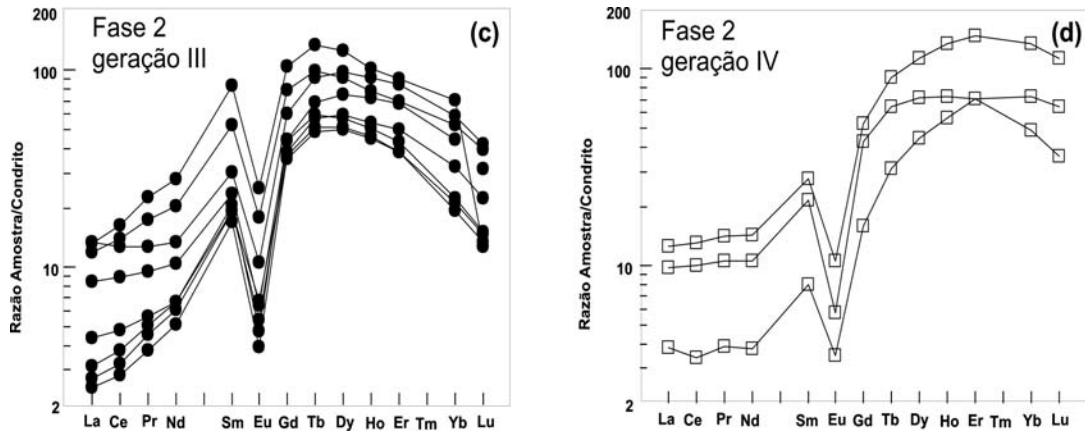


Figura 2 - (Cont.)

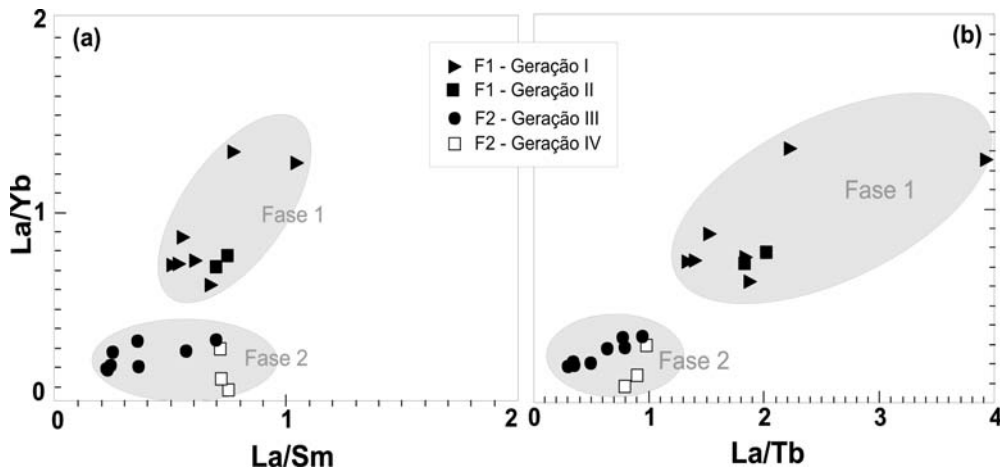


Figura 3 - Diagramas de correlação (a) La/Yb vs. La/Sm e (b) La/Yb vs. La/Tb para a fluorita da jazida Nova Fátima.

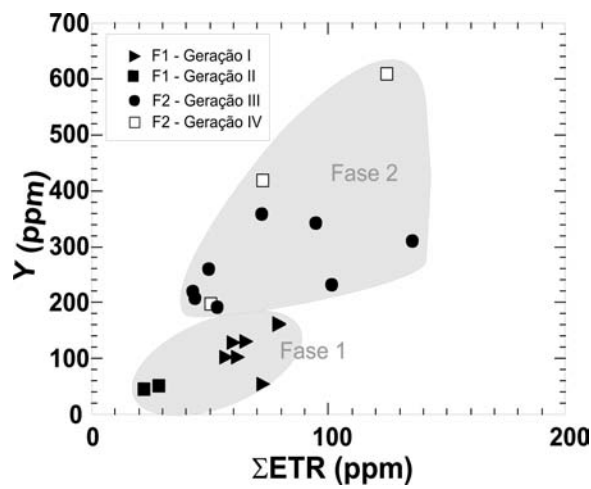


Figura 4 - Diagrama de correlação Y vs. Σ ETR para a fluorita da jazida Nova Fátima.

DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÕES

Comparações entre depósitos e sub-distritos

Quando comparamos os dados de ETR da fluorita da jazida Nova Fátima com aqueles da jazida Rio dos Bugres, também no Norte do DFSC (Fig. 5), podemos observar que, de maneira geral, os padrões de distribuição são semelhantes. Porém, a fluorita da jazida Rio dos Bugres apresenta-se levemente mais enriquecida em ETRL e mais empobrecida em ETRP do que a da jazida Nova Fátima. Anomalias negativas de Eu, de igual intensidade, são observadas nas duas jazidas.

Com relação à fluorita da parte Sul do DFSC, as diferenças são mais significativas. Estas últimas são caracterizadas por espectros mais planos (Fig. 6a) e, neste sentido, dentre as duas fases da

jazida Nova Fátima, a única que se aproxima é a fluorita da fase 1. Mas, numa análise mais detalhada, comparando-se os parâmetros da tabela 1, com os parâmetros das 9 gerações observadas por Bastos Neto (1990) na parte Sul do DFSC não se chega a nenhuma correlação direta. Na parte sul (Bastos Neto, 1990), constatou-se, entre as gerações de uma mesma fase, um decréscimo sistemático nos fracionamentos La/Yb e La/Sm. Na jazida Nova Fátima, não se observou alterações nos parâmetros com exceção da diminuição no Σ ETR da geração I para a II (Tab. 1). Esta diminuição em Σ ETR, sem afetar outros parâmetros, poderia ser efeito apenas de um decréscimo na temperatura do fluido, seja na fonte ou no ambiente de deposição ou, ainda, estar associado a uma diluição do fluido mineralizante por mistura com fluido com baixíssima carga de ETR. Já para a fase 2, não se constata nenhuma evolução sistemática de uma geração para a outra.

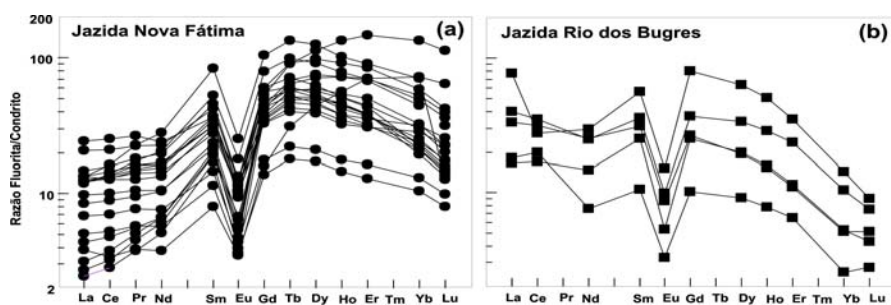


Figura 5 - Espectros dos ETR da fluorita das jazidas (a) Nova Fátima e (b) Rio dos Bugres (Rocha, 1997), normalizados ao condrito de Evensen *et al.* (1978).

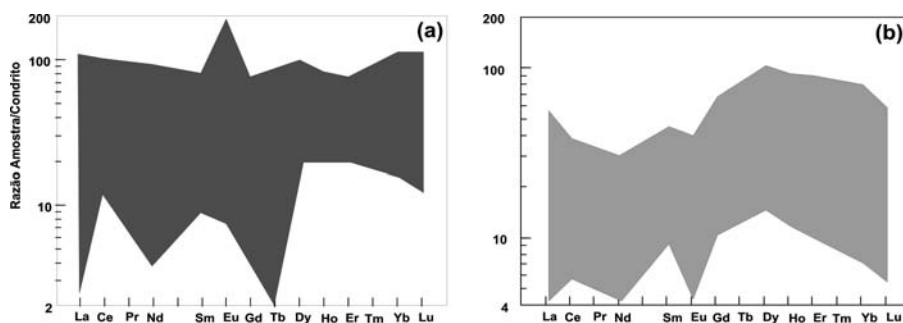


Figura 6 - Espectros dos ETR da fluorita das jazidas do sul do DFSC normalizados ao condrito de Evensen *et al.* (1978): (a) dados de Bastos Neto (1990) e (b) de Sallet (1998) e Sallet *et al.* (2005).

Segundo Möller (1983) os valores de Tb/La e Dy/La devem aumentar da fluorita mais precoce para a mais tardia, o que não foi constatado

internamente às duas fases de fluorita, possivelmente devido ao reduzido número de amostras das gerações II e IV. Por outro lado, o aumento da

geração II para a geração III é extremamente abrupto, de modo que, dificilmente, estas duas gerações fariam parte de um processo contínuo dentro de um mesmo evento hidrotermal. Estes dados corroboram as observações de campo quanto à ausência absoluta de continuidade na deposição das gerações II e III. Assim, na jazida Nova Fátima, admitindo-se a hipótese de um único evento hidrotermal, há que se considerar que a deposição de fluorita foi interrompida por um período de tempo considerável, justificado pela ausência na continuidade de deposição dos minérios das duas fases. Isto poderia ser explicado pela evolução tectônica, ou seja, a evolução do fluido foi constante, mas as fases tectônicas - responsáveis pela abertura da estrutura para deposição da fluorita - teriam sido separadas por um período de tempo considerável. Alternativamente, há que se considerar, outras causas, como o aporte de fluidos distintos, que serão avaliadas mais adiante.

Salienta-se que, na parte Sul, ocorre evolução contínua dentro dos três ciclos hidrotermais sucessivos lá descritos, inclusive no ciclo hidrotermal mais precoce, no qual a deposição do minério (4 gerações) foi condicionada por duas fases tectônicas sucessivas (Bastos Neto, 1990; Bastos Neto *et al.*, 1994).

A constância na razão $(Yb/Tb)_N$ na jazida Nova Fátima também foi detectada nas jazidas de fluorita da parte Sul do DFSC. Os valores, no entanto, são diferentes: $Yb/Tb \sim 5$, na parte Sul; $Yb/Tb \sim 2,5$ na parte Norte. Naquela região, esta constância foi considerada uma assinatura geoquímica indicativa de uma fonte comum para o flúor e os ETR de todas as gerações de fluorita (Bastos Neto, 1990). Por analogia, podemos fazer a mesma associação na parte norte, porém temos que considerar as rochas fontes distintas (Jelinek, 2002; Jelinek *et al.*, 2006). Além disso, é possível que na parte Norte existam diferentes fontes, vide geração IV na figura 3b.

Sallet (1988) e Sallet *et al.* (2005) também apresentam análises de ETR para a fluorita filoneana dos filões Garganta, Jaguaruna, Segunda Linha Torrens, Canela Grande, Canela Pequena e São Pedro, todos no Sul do DFSC (Fig. 6b), porém não individualizadas em fases de mineralização. Os padrões de distribuição são bastante semelhantes àqueles observados por Bastos Neto (1990).

Condições de oxi-redução

Comparativamente à fluorita da parte Sul, a da jazida Nova Fátima, juntamente com a de Rio dos Bugres, apresenta anomalias negativas de Eu (0,10 - 0,32) muito intensas em todas as gerações. Na parte Sul do distrito (Bastos Neto, 1990), as anomalias negativas são bem menos intensas (0,61-0,91) e as gerações mais tardias são caracterizadas por anomalias positivas (média de 1,53). A anomalia de Eu na fluorita depende das condições de oxi-redução do ambiente de deposição. O coeficiente de partição do Eu^{+2} na fluorita é muito menor do que o coeficiente de partição do Eu^{+3} , pois o primeiro cátion tem raio iônico bem maior do que o Ca, dificultando a substituição deste elemento na fluorita. Para um valor fixo de pH, a razão Eu^{+2}/Eu^{+3} na solução depende de fO_2 (Sverjensky, 1984). Assim, uma anomalia positiva de Eu na fluorita indica, muito provavelmente, um ambiente de deposição oxidante e uma anomalia negativa indicaria um ambiente de deposição redutor (Dardenne, 1989).

A variação das anomalias de Eu na fluorita da parte Sul foi uma das evidências de que as gerações tardias teriam sido depositadas em condições mais superficiais do que as mais precoces. Neste sentido, a constância da anomalia negativa de Eu na jazida Nova Fátima indica uma deposição em ambiente redutor para todas as gerações de fluorita. Mais a leste, na jazida Rio Bravo Alto (Fig. 1), situada aproximadamente na mesma latitude da jazida Nova Fátima, foram observadas apenas anomalias positivas em Eu. Seguramente, o ambiente de deposição foi mais oxidante na jazida Rio Bravo Alto. Isto se deveu, possivelmente, ao afinamento da cobertura sedimentar de Oeste para Leste.

Modelo genético e fonte dos ETR

A origem hidrotermal da fluorita de Santa Catarina foi demonstrada por Ronchi (1986) com base do diagrama Tb/La vs. Tb/Ca (Möller, 1983). Isto permitiu aos autores subseqüentes centrar a discussão sobre a gênese da fluorita nos dois modelos anteriormente propostos: (i) de lixiviação e (ii) de vínculo com o magmatismo alcalino; que

defendem a origem hidrotermal da fluorita, embora de maneiras distintas. Um dos interesses do estudo da jazida Nova Fátima é sua proximidade em relação aos maciços alcalinos de Lages e de Anitápolis, mais particularmente deste último. Assim como os resultados de Rocha (1997), os espectros dos ETR aqui apresentados, quando comparados aos das rochas alcalinas de Lages e Anitápolis (Fig. 7a) se mostram nitidamente distintos. A distribuição dos ETR na fluorita de jazida associada à rocha alcalina

foi estudada por Ronchi (1993) no distrito do vale do Ribeira. Este autor observou uma grande similaridade entre os espectros da rocha alcalina e as variedades de fluorita existentes no depósito. Destacam-se, ainda, três características muito distintas das observadas na jazida Nova Fátima: os altos teores de ETR e a constância no empobrecimento dos ETR do La até o Lu e a ausência de anomalia de Eu.

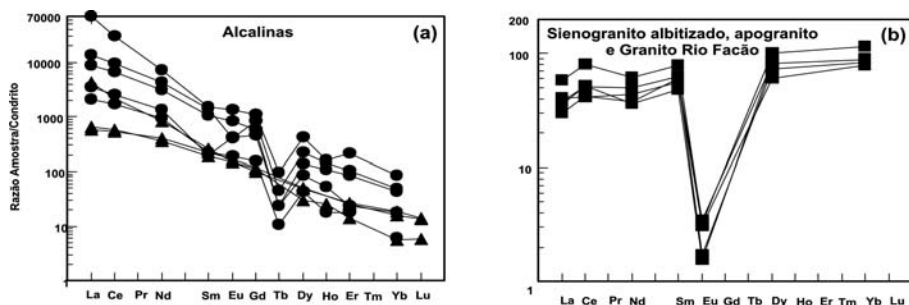


Figura 7 - Espectros dos ETR (a) das rochas alcalinas de Lages (Scheibe & Formoso, 1982) e Anitápolis (Furtado, 1989) e (b) dos sienogranito albitizado, apogranito e Granito Rio Facão (Flores, 1998), normalizados ao condrito de Evensen *et al.* (1978).

Um dos argumentos utilizados por Horbach & Marimon (1982) para vincular a gênese da fluorita aos maciços alcalinos foi o conteúdo nos elementos Y e Sr da fluorita. Baseando-se nos trabalhos de Phillips & Smith (1974) e Deans & Powell (1968), segundo os quais os teores de Y e Sr na fluorita aumentam à medida que se aproxima da rocha fonte, Horbach & Marimon (*op. cit.*) consideraram que as concentrações de Y (de 77 a 1350 ppm) e de Sr (de 108 a 620 ppm) da fluorita do sul do DFSC seriam típicas de fluorita com gênese vinculada a magmatismo alcalino, mas distantes da rocha fonte. Porém, no presente estudo, obteve-se, na parte Norte do distrito, concentrações de Y ainda menores do que as da parte Sul e os valores de Sr são semelhantes. Sendo assim, torna-se difícil continuar a vincular a mineralização ao magmatismo alcalino.

A figura 7b apresenta os espectros de corpos graníticos estudados por Flores (1998) que ocorrem controlados pela ZCRB. Uma análise por simples comparação dos espectros apontaria diretamente para os corpos descritos por Flores (1998) como a fonte dos ETR da fluorita filoneana, controlada por esta mesma estrutura, e levaria a supor que estes corpos graníticos devem ter sido, também, a fonte do

F.

Com relação ao modelo genético da lixiviação do F a partir dos granitos, as figuras 8 e 9 apresentam os espectros dos granitos Pedras Grandes e Tabuleiro e suas fases minerais, respectivamente, constatando-se que estas rochas e suas fases minerais são bem mais enriquecidas em ETRL do que a fluorita filoneana (Fig. 2). Apenas o espectro da fluorita disseminada no granito Tabuleiro (Fig. 9d) assemelha-se mais ao da fluorita filoneana. As diferenças mais marcantes entre a fluorita disseminada e a fluorita filoneana são, nesta última, o maior enriquecimento em ETRP e o conteúdo total em ETR muito menor.

Sabe-se (Marchand, 1976) que a fluorita é um amplificador quase linear do espectro da solução mãe. Mas, desde a remoção dos ETR na fonte, até sua deposição na caixa filoneana, uma série de processos pode intervir e seus efeitos devem ser avaliados ao se comparar espectros. O controle na remoção dos ETR depende de qual é o processo dominante na fonte, sorção ou complexação, e qual é o complexo dominante.

Esta questão foi anteriormente abordada por Rocha (1997) que concluiu ter sido a sorção o

processo dominante na fonte e que os ETR foram transportados em complexos fluorados, cuja estabilidade, no caso dos difluorados, aumenta gradualmente do La ao Lu (Strong *et al.*, 1984). Desta forma, Rocha (*op. cit.*), considerando que a fluorita disseminada do Granito Tabuleiro foi a fonte tanto do F como dos ETR, concluiu que as

Entretanto, a situação é mais complexa: (1) a área do sub-distrito Grão-Pará se situa fora do Maciço Pedras Grandes, em cuja borda se localizam os corpos Tabuleiro conhecidos (Hoff, 2002; Jelinek, 2002; Jelinek *et al.*, 2005); (2) como vimos neste estudo de ETR, a fluorita deste sub-distrito tem uma assinatura geoquímica distinta da fluorita da parte Sul, onde existem corpos Tabuleiro passíveis de serem a fonte principal do F, e (3) como visto no estudo de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Jelinek, 2002; Jelinek *et al.*, 2006), os fluidos hidrotermais, mesmo na parte sul do DFSC, não drenaram apenas os corpos Tabuleiro.

Por outro lado, os dados de ETR não permitem descartar totalmente a possibilidade de uma fonte distante, representada pela fluorita disseminada de Granito Tabuleiro na borda do Maciço Pedras Grandes. Em fluidos com maior concentração de F (mais próximo à fonte) o complexo predominante seria o difluorado (Strong *et al.*, 1984) mas, durante o transporte, com a provável diluição da solução, o complexo predominante passaria a ser o monofluorado cuja estabilidade é maior para o Tb. Este efeito poderia explicar a diferença nos padrões de ETR entre os sub-distritos SLT ($\text{Yb}/\text{Tb} \sim 5$) e Grão-Pará ($\text{Yb}/\text{Tb} \sim$

diferenças entre os espectros da fluorita disseminada do Granito Tabuleiro e da fluorita filoneana poderiam ser perfeitamente compatibilizados. Ou seja, o baixo conteúdo em ETR da última em relação à primeira, seria efeito da sorção na fonte e o enriquecimento em ETRP na fluorita filoneana, efeito do transporte por complexos fluorados. 2,5).

Correlações entre espectros seriam ainda mais confusas no caso dos ETR terem formado complexos com íons alcalinos e alcalinos terrosos. Neste caso, a estabilidade dos ETRP é ainda mais acentuada do que para os complexos fluorados, principalmente no caso de uma fonte profunda, pois a estabilidade destes complexos aumenta acentuadamente com a temperatura. Assim, até mesmo os espectros das rochas Pedras Grandes e Tabuleiro poderiam ser compatibilizados com o da fluorita filoneana.

Conseqüentemente, na parte Sul do DFSC, pode-se assumir que a fluorita disseminada do Granito Tabuleiro tenha sido a principal fonte do F, mas, muito provavelmente, essa não foi a principal fonte dos ETR. Há que se considerar a contribuição dos demais minerais dos Granitos Pedras Grandes e Tabuleiro. Na parte Norte, pode-se assumir que os corpos graníticos da ZCRB tenham sido uma importante fonte do F, mas não há como comprovar que eles tenham sido, também, a principal fonte do F. A fonte poderia situar-se no Maciço Pedras Grandes, apesar da distância, ou em outros eventuais corpos graníticos associados à ZCRB.

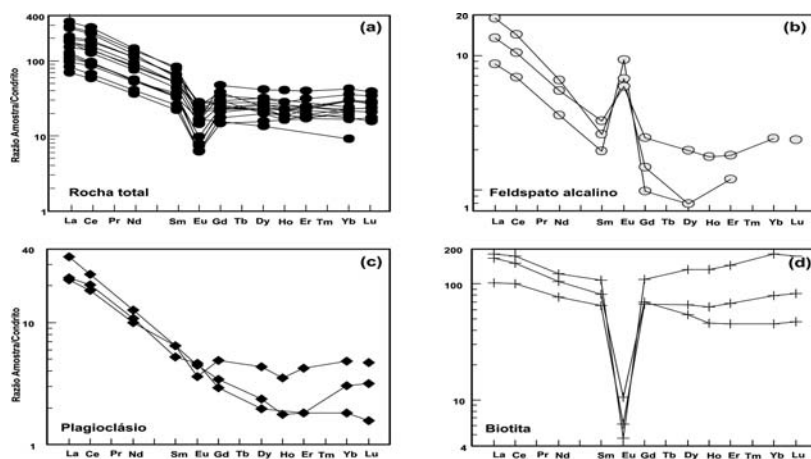


Figura 8 - Espectros dos ETR do Granito Pedras Grandes, (a) em rocha total (Flores, 1998; Sallet *et al.*, 2000, 2005); (b) do feldspato alcalino (Sallet *et al.*, 2005); (c) do plagioclásio (Sallet *et al.*, 2005); e (d) da biotita (Sallet *et al.*, 2005), normalizados ao condrito de Evensen *et al.* (1978).

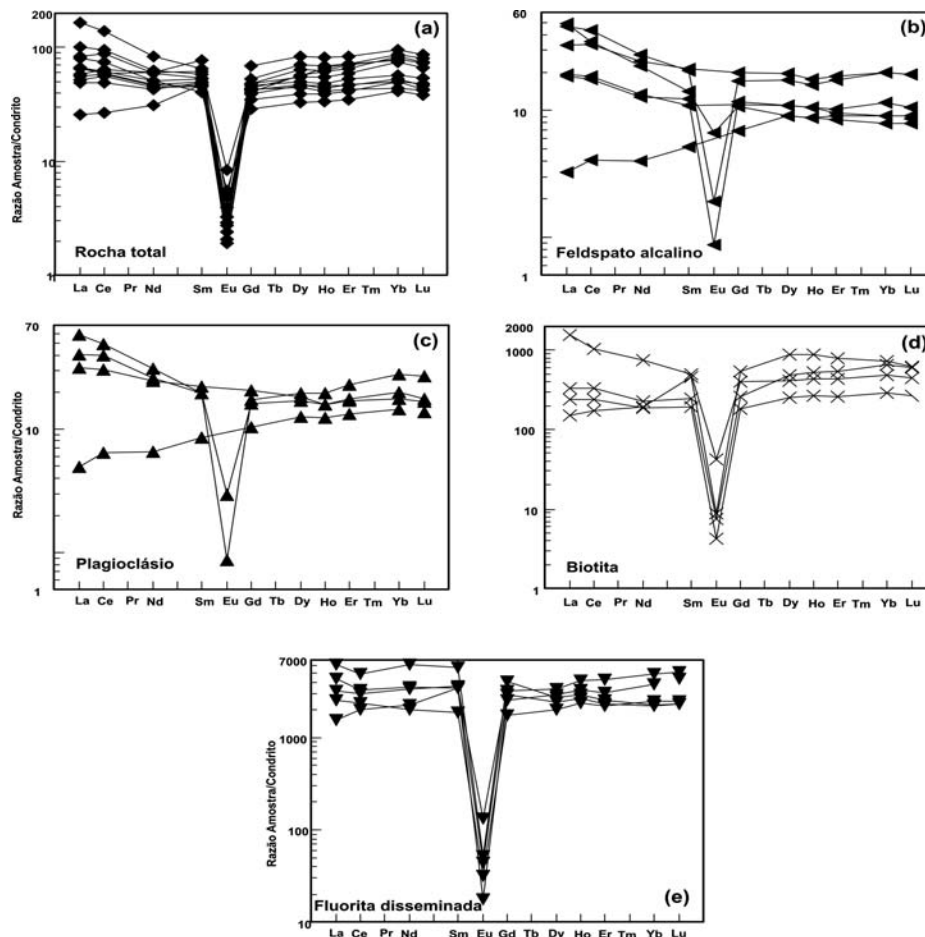


Figura 9 - Espectros dos ETR do Granito Tabuleiro Pedras Grandes, (a) em rocha total (Sallet *et al.*, 2000, 2005); (b) do feldspato alcalino (Sallet *et al.*, 2005); (c) do plagioclásio (Sallet *et al.*, 2005); (d) da biotita (Sallet *et al.*, 2005); e (e) da fluorita disseminada (Sallet *et al.*, 2000, 2005), normalizados ao condrito de Evensen *et al.* (1978).

CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

No sub-distrito Grão-Pará, as fluoritas das duas fases de mineralização podem ser discriminadas com base nos ETR, porém, exceto pelo Σ ETR, não se observa nenhuma alteração nos parâmetros que se assemelhe ao constatado no sub-distrito SLT. Apesar da facilidade em estabelecer correlações entre a fluorita dos diversos filões do sub-distrito Grão-Pará com base nas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Jelinek *et al.*, 2006), não há a menor possibilidade de fazer o mesmo com os ETR. Conseqüentemente, não é possível efetuar correlações geoquímicas entre os dois sub-distritos considerando as fases de mineralização ou as gerações de fluorita.

O acima exposto levou a concluir que os

sub-distritos SLT e Grão-Pará são muito distintos. Com diferenças marcantes em nível de rocha fonte de ETR e, também, de Sr (Jelinek *et al.*, 2006) e, conseqüentemente, também do F. Não sendo possível efetuar correlações diretas entre as fases de mineralização dos dois sub-distritos baseadas apenas em dados geoquímicos.

No sub-distrito Grão-Pará, os dados geoquímicos sugerem que ocorreram mudanças de fonte e de origem dos fluidos ao longo do processo de mineralização. Para a fase 1 de mineralização, pode-se conceber um hidrotermalismo em parte semelhante a qualquer um dos eventos hidrotermais da parte sul do DFSC, ou seja, fluidos meteóricos drenando o embasamento granítico e lixiviando o F (Savi & Dardenne 1980). O conteúdo de ETR da

fluorita filoneana foi fortemente influenciado pelos corpos graníticos associados à ZCRB que podem ser a causa da assinatura geoquímica Yb/Tb neste sub-distrito ser distinta da assinatura da parte sul. As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da fluorita filoneana (Jelinek, 2002; Jelinek *et al.*, 2006) indicam uma forte influência do Granito Pedras Grandes que não aflora nas proximidades do depósito, mas pode ter sido drenado em profundidade.

No início da fase 2, predominavam as mesmas condições hidrotermais. Gradualmente, como indicam as inclusões fluidas (Rocha, 1997) e as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Jelinek, 2002; Jelinek *et al.*, 2006), passou a predominar um fluido descendente, salino, saturado em halita, oriundo da cobertura sedimentar e possivelmente responsável pela modificação na assinatura Yb/Tb na fluorita da geração IV. A deposição da fluorita foi acelerada, por efeito da mistura de fluidos. Com o predomínio total deste fluido salino, interrompeu-se a formação de fluorita e depositou-se gorceixita em condições oxidantes (Jelinek *et al.*, 2003b), contrastando com o ambiente ainda redutor quando da formação da fluorita.

Mais a Leste da ZCRB, na jazida Rio Bravo Alto, controlada pelo lineamento Canela Grande, as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Jelinek *et al.*, 2006) na fluorita indicam tratar-se do minério da fase 2, mas depositado em ambiente oxidante, conforme indicado pelas anomalias positivas em Eu. Caracteriza-se, assim, uma possível zonação lateral no DFSC.

Agradecimentos - Os autores agradecem ao corpo técnico e mineiros da Companhia Nitroquímica S.A. em Morro da Fumaça, na pessoa do Geól. Clóvis Savi, pelo acesso às jazidas de fluorita e à técnica Francine Keller do Laboratório de ICP-MS da Université Joseph Fourier em Grenoble, França, pelo auxílio analítico.

REFERÊNCIAS

- Amaral, G., Bushee, J., Cordani, U.G., Kawashita, K., Reynolds, J.H. 1967. Potassium-argon ages of alkaline rocks from southern Brazil. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, **31**:117-142.
- Barrat, J.A., Keller, F., Amosse, J., Taylor, R.N., Nesbitt, R.W., Hirata, T. 1996. Determination of rare earth elements in sixteen silicate reference samples by ICP-MS after Tm addition and ion exchange separation. **Geostandards Newsletter**, **20**(1):133-139.
- Bastos Neto, A.C. 1990. **Le district à fluorine de Santa Catarina: minéralisations et altérations hydrothermales dans leur cadre géodynamique**. Orléans. 420p. Tese de Doutorado em Geociências, Université d'Orléans, França.
- Bastos Neto, A.C., Dardenne, M.A., Touray, J.C. 1997. Contribuição do estudo das alterações hidrotermais de encaixante a gênese das mineralizações do distrito fluorítico de Santa Catarina. **Geochimica Brasiliensis**, **11**(2):213-229.
- Bastos Neto, A.C., Touray, J.C., Charvet, J., Dardenne, M. 1992. Contrôle tectonique des minéralisations à fluorine de Santa Catarina, Brésil: filons en décrochement et en extension. **Chronique de la Recherche Minière**, **507**: 43-52.
- Bastos Neto, A.C., Touray, J.C., Dardenne, M. 1996. Géochimie isotopique (ΔD) appliquée à l'étude des inclusions fluides de la fluorine du district de Santa Catarina (Brésil): une discussion sur l'origine des solutions minéralisées. **Academia Brasileira de Ciências**, **68**(2):213-221.
- Bräetter, P., Heinz, J.K., Joachim, L., Möller, P., Rosenick, U., Szacki, W. 1972. Fractionation of the rare earth elements in fluorites. **ErzMetall**, **25**(8):389-394.
- Dardenne, M.A. 1989. A utilização de elementos terras raras em metalogenia. In: Formoso, M.L.L., Nardi, L.V.S., Hartmann, L.A. (eds). **Geoquímica dos Elementos Terras Raras**. Rio de Janeiro, CPRM/DNPM-SBGq p.143-152.
- Dardenne, M.A., Savi, C.N. 1984. Geologia e geoquímica dos filões de fluorita Segunda Linha Torrens e Cocal (SC). **Revista Brasileira de Geociências**, **14**(2):120-127.
- Deans, T., Powell, J.L. 1968. Trace elements and strontium isotopes in carbonatites, fluorites and limestones from India and Pakistan. **Nature**, **218**(5143):750-752.
- Derre, C. 1972. **Histoire des filons de fluorine et du bassin houiller de Langeac (Haute-Loire)**. Paris. Tese de Doutorado em Geociências, Université de Paris VI.
- Evensen, N.M., Hamilton, P.J., O-Nions, R.K. 1978. Rare-earth abundances in chondritic meteorites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, **42**(8):1199-1212.
- Flores, J.A.A. 1998. **Mineralogia e Geoquímica das alterações metassomáticas e hidrotermais das rochas encaixantes da mineralização de fluorita da mina Rio dos bugres, Santa Catarina, Brasil**. Porto

- Alegre. 245p. Tese de doutorado em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
- Furtado, S.M.A. 1989. **Petrologia do Maciço Alcalino de Anitápolis**. São Paulo. 245p. Tese de Doutorado em Mineralogia e Petrologia, Universidade de São Paulo, Brasil.
- Grappin, C., Treuil, M., Yaman, S., Touray, J.C. 1979. Le spectre des terres rares de la fluorine en tant que marqueur des propriétés du milieu de dépôt et des interactions entre solutions mineralisantes et roches sources; exemple pris dans le district de la Marche Occidentale (France). **Mineralium Deposita**, **14**(3):297-309.
- Hoff, R. 2002. **Integração de dados geológicos, de sensoriamento remoto, espectrorradiométricos e geofísicos aplicada à prospecção de depósitos filonianos de fluorita hidrotermal no Sudeste de Santa Catarina**. Porto Alegre. 167p. Tese de Doutorado em Ciências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
- Horbach, R., Marimon, R.G. 1980. Esboço da evolução tectônica e seu significado na gênese dos depósitos de fluorita no sudeste catarinense. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31., 1980, Camboriú. **Anais...** Camboriú, SBG. v. 3, p. 1540-1551.
- Horbach, R., Marimon, R.G. 1982. Contribuição ao distrito de fluorita de Santa Catarina. Boletim Técnico – Série Geologia/Projeto Radam-Brasil, Salvador. 1v.
- Humphris, S.E. 1984. The mobility of the rare earth elements in the crust. In: Henderson, P. (ed.). **Rare earth element geochemistry**. Amsterdam, Elsevier. p. 317-342.
- Jelinek, A.R. 2002. **Evolução Geológica do Distrito Fluorítico de Santa Catarina: Estudo integrado de mineralogia, geoquímica e tectônica por traços de fissão em apatita**. Porto Alegre. 205p. Tese de Doutorado em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
- Jelinek, A.R., Bastos Neto, A.C., Leite, J.A.D., Hartmann, L.A., McNaughton, N.J. 2005. SHRIMP U-Pb zircon dating of Pedras Grandes Suite, southern Santa Catarina State, Brazil. **Academia Brasileira de Ciências**. **77**(1): 125-135.
- Jelinek, A.R., Bastos Neto, A.C., Lelarge, M.L.V., Soliani Jr., E. 1999. Apatite fission track dating of fluorite ore veins from Santa Catarina state, Brazil: a complex hydrothermal evolution. **Journal of South American Earth Science**. **12**:367-377.
- Jelinek, A.R., Bastos Neto, A.C., Poupeau, G. 2003a. Análise por traços de fissão em apatitas do Distrito Fluorítico de Santa Catarina: Relações entre hidrotermalismo e evolução da margem continental. **Revista Brasileira de Geociências**, **33**(3):289-298.
- Jelinek, A.R., Bastos Neto, A.C., Rocha, F.F.N., Prado, M. 2006. Geoquímica isotópica do Sr no Distrito Fluorítico de Santa Catarina: implicações na fonte dos fluidos mineralizantes de fluorita. **Revista Brasileira de Geociências**. **36**(1): 147-154.
- Jelinek, A.R., Prado, M., Bastos Neto, A.C., Pereira, V.P., Ronchi, L.H., Savi, C.N. 2003b. Ocorrência de gorceixita e de inclusões sólidas de halita em fluorita da Jazida Nova Fátima: implicações na gênese da mineralização do Distrito Fluorítico de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Geociências**. **33**(3):363-370.
- Lhegu, J., Jebrak, M., Touray, J.C. 1988. Fluorite and barite deposits in France. In: IAGOD SYMPOSIUM, 7., 1988, Lulea, Suécia. **Anais...** Lulea, p. 297-307.
- Marchand, L. 1976. **Contribution à l'étude de la distribution des lanthanides dans la fluorine. Etude expérimentale et application au gisement de Maine (71-Cordesse, France)**. Orléans. Tese de Doutorado em Geociências, Université d'Orléans, France.
- Möller, P. 1983. Lanthanoids as a geochemical probe and problems in lanthanoid geochemistry. Distribution and behavior of lanthanoids in non-magmatic phases. In: Sinha, S.P. (ed.) **Systematics and properties of the lanthanides**. Reidel. p. 561-616.
- Morgental, A. 1984. Caracterização dos depósitos de fluorita. Projeto fluorita no sudeste de Santa Catarina. Relatório Preliminar, Etapa 2. Porto Alegre, CPRM, 130p.
- Phillips, R. & Smith, F. W. 1974. Structural ore Controls and Palaeocirculation in Fluorite Veins in the North Pennine Orefield, England. **Problems of Ore Deposition**, **3**:17-22.
- Rocha, F.F.N. 1997. **Geologia e geoquímica dos filões de fluorita da parte Norte do Distrito Fluorítico de Santa Catarina**. Porto Alegre. 188p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Ronchi, L.H.A. 1986. **Evolução e geoquímica do depósito de fluorita de Volta Grande**. Brasília. 133p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Universidade de Brasília.
- Ronchi, L.H.A. 1993. **Contribution à la Connaissance de la Ceinture à Fluorine du Vale do Ribeira (Paraná - São Paulo), Brésil**. Orléans. 293p. Tese de Doutorado em Geociências, Université d'Orléans, França.
- Sallet, R.G. 1988. **Étude pétrologique et métallogénique d'un secteur du district à fluorine de Santa Catarina, Brésil. Les granitoides précambriens monzonitiques source probable de la fluorine filonienne post-jurassique**. Paris. 233p. Tese de Doutorado em Geociências, Université de Paris VI.
- Sallet, R.G., Moritz, R., Fontignie, D. 1996. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

- systematics at the post-jurassic Santa Catarina Fluorite District, Brazil. Genetic model and age implications. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 39., 1996, Salvador. **Anais...** Salvador, SBG. v. 7, p. 328-331.
- Sallet, R.G., Moritz, R., Fontignie, D. 2005. The use of fluorite as probe for paleofluid REE and Sr-Nd isotope geochemistry: The Santa Catarina Fluorite District, Southern Brazil. **Chemical Geology**, **223**:227-248.
- Savi, C.N. 1980. **Gênese e controle das mineralizações de fluorita da região de Criciúma (SC)**. Brasília. 112p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Universidade de Brasília, Brasil.
- Savi, C.N., Dardenne, M.A. 1980. Zonação, paragênese e controles da mineralização de fluorita do filão Segunda Linha Torrens, Município de Morro da Fumaça, SC. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31., 1980, Camboriú. **Anais...** Camboriú, SBG. v. 3, p. 1743-1757.
- Scheibe, L.F. 1986. **Geologia e petrologia do distrito alcalino de Lages, SC**. São Paulo. 224p. Tese de Doutorado em Geociências, Universidade de São Paulo.
- Scheibe, L.F., Formoso, M.L.L. 1982. Contribuição da geoquímica das terras raras à caracterização dos carbonatitos da Fazenda Varela, Lages, SC. **Revista Brasileira de Geociências**, **12**(4):553-561.
- Schneider, H.J., Möeller, P., Parekh, P.P. 1975. Rare earth elements distribution of fluorites and carbonate sediments of the East-Alpine Mid-Triassic sequences in the Noerdliche Kalkalpen. **Mineralium Deposita**, **10**(4):330-344.
- Silva, M.A.S, Leite, S.R, Caruso, F. Jr. 2000. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Criciúma, Folha SH.22-X-B. Estado de Santa Catarina. Escala 1:250.000. CPRM, Brasília.
- Strong, D.F., Fryer, B.J., Kerrich, R. 1984. Genesis of the St. Lawrence fluorite deposits as indicated by fluid inclusion, rare earth element, and isotopic data. **Economic Geology**, **79**:1142-1158.
- Sverjensky, D.A. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution. **Earth and Planetary Science Letters**, **67**(1):70-78.
- Touray, J.C., Ziserman, A. 1980. Sur la genèse des gisements (F-Ba-Fe-Mn) de Chailac. - **Mém. BRMG Fr.**, **104**:377-380.
- Valette, C.O. 1983. Karts et filons à fluorine dans le faisceau synclinal du Morvan: le gisement d'Argentolle (Saône-et-Loire, France). Orléans. 299p. **Tese de Doutorado em Geociências**, Université d'Orléans, França.

Editor responsável pelo artigo: Lauro V. S. Nardi