



**Caracterização Petrográfica e Mineralógica de Brechas  
Magmático-Hidrotermais no Complexo Alcalino de Itatiaia, Estado do Rio de Janeiro:  
Ocorrências de Fluorita e Minerais de ETR**

Petrographic and Mineralogical Characterization of Magmatic-Hydrothermal Breccia at Itatiaia  
Alkaline Complex, Rio de Janeiro State: Occurrences of Fluorite and REE Minerals

Gustavo Luiz Campos Pires<sup>1</sup>; Everton Marques Bongioiolo<sup>1</sup>;  
Reiner Neumann<sup>2</sup> & Ciro Alexandre Ávila<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia,  
Av. Athos da Silveira Ramos, 274. Cidade Universitária, Ilha do Fundão, 21941-916, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

<sup>2</sup> Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCT). Av. Pedro Calmon, 900. Cidade Universitária,  
Ilha do Fundão, 21941-908, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

<sup>3</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Museu Nacional, Departamento de Geologia e Paleontologia,  
Quinta da Boa Vista s/n, São Cristóvão, 20940-040, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

E-mails: [gustavolcpires@hotmail.com](mailto:gustavolcpires@hotmail.com); [ebongioiolo@geologia.ufrj.br](mailto:ebongioiolo@geologia.ufrj.br); [rneumann@cetem.gov.br](mailto:rneumann@cetem.gov.br); [avila@mn.ufrj.br](mailto:avila@mn.ufrj.br)

Recebido em: 28/06/2013 Aprovado em: 12/12/2013

DOI: [http://dx.doi.org/10.11137/2014\\_1\\_05\\_16](http://dx.doi.org/10.11137/2014_1_05_16)

## Resumo

O magmatismo alcalino meso-cenozoico no Rio de Janeiro consiste em diversos corpos plutônico-vulcânicos, que ocorrem em zonas de fraturas e lineamentos de direção E-W associados desenvolvimento do Rifte do Sudeste do Brasil. Uma das principais ocorrências dessas rochas é o Complexo Alcalino de Itatiaia (CAI), composto principalmente por nefelina-sienitos, diques de fonolito/traquito e brechas magmático-hidrotermais. Neste trabalho é feita a caracterização petrográfica e mineralógica (petrografia óptica, MEV-EDS, difratometria de raios X) destas brechas. As brechas de Itatiaia são constituídas por litoclastos de traquito e cristaloclastos de K-feldspato e biotita imersos em uma matriz microcristalina. Como minerais hidrotermais foram identificados na matriz albita, carbonato, sanidina, clinoclóro, pirita (presente também nos litoclastos), biotita, apatita, fluorita, turmalina, sericita, sinchisita ( $\pm$  parisita), Nb-rutilo, esfalerita, epidoto e ortoclásio (adularia?). Minerais intempéricos são representados por gibbsita, melanterita e cancrinita. Destacam-se as ocorrências inéditas de fluorcarbonatos e Nb-rutilo no CAI, minerais raros associados à alteração hidrotermal em rochas alcalino-carbonatíticas. A paragênese hidrotermal e comparação com dados de outras sequências vulcânicas alcalinas do Rio de Janeiro, sugere-se que as rochas estudadas constituem autobrechas tardi-magmáticas/hidrotermais, relacionadas a sistemas epitermais do tipo baixa sulfetação e geradas a partir da interação com fluidos alcalinos de baixa temperatura. A observação de fluorita e minerais de ETR no CAI abre a possibilidade de ocorrência dos mesmos em outros maciços alcalinos do Rio de Janeiro.

**Palavras-chave:** Complexo Alcalino de Itatiaia; alteração hidrotermal; mineralizações de fluorita

## Abstract

The meso-cenozoic alkaline magmatism in Rio de Janeiro is represented by several plutonic/volcanic bodies, which occurred on W-E fracture and lineaments zones associated with the development of the Southeastern Brazilian Rift. One of main occurrences of those rocks is the Itatiaia Alkaline Complex (IAC), which consists of nepheline-syenite, dykes of trachyte/phonolite and magmatic-hydrothermal breccia. This paper shows petrographic and mineralogical characterization (optical petrography, SEM-EDS and XRD analysis) of breccia. The breccia comprises lithoclasts of trachyte and cristaloclasts of biotite and K-feldspar immersed in microcrystalline groundmass. As hydrothermal mineral it were observed albite, carbonate, sanidine, clinoclóro, pyrite (also in lithoclasts), biotite, apatite, fluorite, tourmaline, sericite, synchysite ( $\pm$  parisite), Nb-rutilo, sphalerite, epidote and orthoclase (adularia?). Minerals associated to weathering are gibbsite, melanterita and cancrinite. The new occurrences of fluorcarbonates (synchysite and parisite) and Nb-rutile at the IAC, are rare minerals commonly associated with hydrothermal alteration in alkaline-carbonatite complexes. The hydrothermal paragenesis, as well as comparison with data from other alkaline associations of Rio de Janeiro, suggests that the study rocks consist in late-magmatic/hydrothermal autobreccia, associated to epithermal systems of low sulphidation subtype and generated during interaction with low-temperature alkalic fluids. The description of fluorite and REE-minerals at IAC opens the possibility to find those minerals in other alkaline complex of Rio de Janeiro.

**Keywords:** Itatiaia Alkaline Complex; hydrothermal alteration; fluorite mineralization

## 1 Introdução

O Complexo Alcalino de Itatiaia (CAI) localiza-se no sul do estado do Rio de Janeiro, próximo à divisa dos Estados de São Paulo e Minas Gerais. Este se insere em um alinhamento W-E (Figura 1) de corpos plutônico-vulcânicos alcalinos cretáceo-cenozoicos no sudeste do Brasil, conhecido como Cadeia Poços de Caldas – Cabo Frio em sua porção continental e como Cadeia Vitória – Trindade em sua continuação oceânica (Thomaz Filho & Rodrigues, 1999).

Ao analisarem e compilarem dados geocronológicos das rochas alcalinas do Estado do Rio de Janeiro, Thomaz Filho & Rodrigues (1999) observaram a tendência de idades decrescentes, de oeste para leste, desde o maciço de Poços de Caldas (MG) até o de Cabo Frio (RJ). Os autores propuseram que estas rochas seriam representantes de sucessivos episódios magmáticos geneticamente associados, indicando movimento da litosfera Sul-Americana de leste para oeste sobre um *hot spot*. Entretanto, Almeida (2006) defende a existência de zonas de fratura com direção W-E que serviriam como condutos facilitadores para a ascensão destes magmas, com extensão tanto ao longo da Cadeia Vitória – Trindade como no continente.

## 2 O Complexo Alcalino de Itatiaia

O Complexo Alcalino de Itatiaia (ca. 71,8 Ma; Thomaz Filho & Rodrigues, 1999) tem geometria elíptica alongada na direção NW-SE. É composto principalmente por rochas plutônicas (*i.e.* nefelina-sienitos, foiaitos, sienitos, quartzo-sienitos e granitos alcalinos) cortadas por brechas magmático-hidrotermais e diques fonolito-traquíticos (Figura 2), sendo este conjunto intrusivo em rochas metamórficas neoproterozóicas da Faixa Ribeira. O *trend* evolutivo das rochas plutônicas apresenta um enriquecimento considerável em  $\text{SiO}_2$ , principalmente em seus membros mais evoluídos, indicando provavelmente processos de contaminação crustal que ocorreram durante a colocação dos magmas na crosta continental (Brotzu *et al.*, 1997; Sichel *et al.*, 2012).

## 3 Metodologia

Os afloramentos estudados foram selecionados por apresentarem uma maior exposição de brechas e relações de campo claras com outras litologias. Foram realizadas descrições detalhadas nestes pontos, acompanhadas de seções e perfis de detalhe, além da coleta de dez amostras de rocha.



Figura 1 Alinhamento W-E de corpos alcalinos meso-cenozoicos do sudeste do Brasil (segmento continental) e sua continuação no segmento oceânico ao longo da Cadeia Vitória – Trindade. Esta representa uma série de montes submarinos e a Ilha de Trindade (porção emersa) em seu extremo leste. A porção continental do alinhamento, representado pelo Lineamento Poços de Caldas – Cabo Frio, contém uma série de intrusões alcalinas (verde), cujas idades decrescem de oeste para leste. Modificado de Thomaz Filho & Rodrigues (1999). Legenda: 1- Poços de Caldas (72,4 Ma); 2- Passa Quatro (66,7 Ma); 3- Itatiaia (71,8 Ma); 4- Morro Redondo (65,6 Ma); 5- Tinguá (66,7 Ma); 6- Tanguá (62,4 Ma); 7- Soarinho (62,4 Ma); 8- Rio Bonito (62,4 Ma); 9- Morro de São João (60,1 Ma); 10- Cabo Frio (53,4 Ma).

Caracterização Petrográfica e Mineralógica de Brechas Magmático-Hidrotermais no Complexo Alcalino de Itatiaia, Estado do Rio de Janeiro: Ocorrências de Fluorita e Minerais de ETR

Gustavo Luiz Campos Pires; Everton Marques Bongioiolo; Reiner Neumann & Ciro Alexandre Ávila

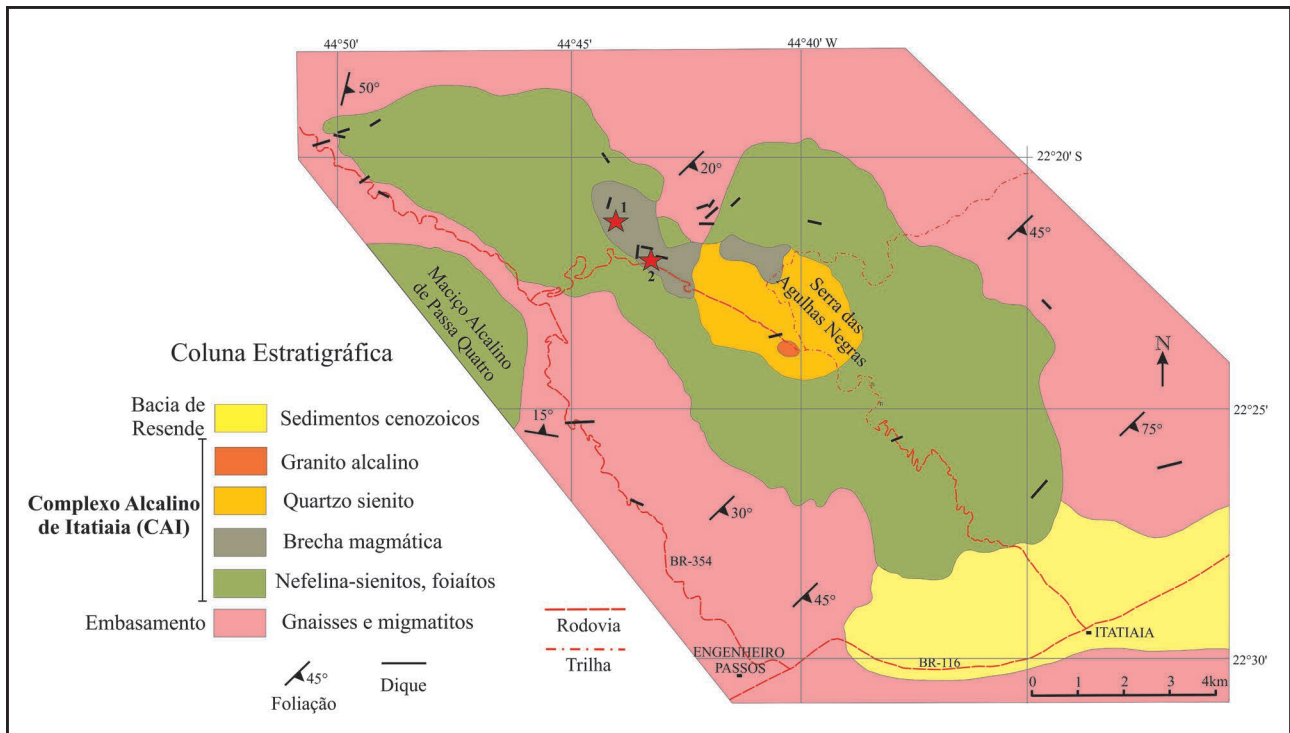


Figura 2 Mapa geológico do Complexo Alcalino de Itatiaia, com localização dos afloramentos de brechas magmático-hidrotermais estudadas (estrelas vermelhas 1 e 2). A unidade cartografada como brecha magmática pelos autores do mapa compreende uma zona preferencial de ocorrência desses corpos. Modificado de Ribeiro Filho & Penalva (1965).

A caracterização petrográfica foi baseada no estudo de cinco lâminas delgadas através de luz transmitida para reconhecimento mineralógico-textural das principais feições magmáticas/hidrotermais.

Após o estudo por petrografia óptica, uma lâmina delgada representativa de brecha magmático-hidrotermal foi recoberta com carbono para estudo por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada com microanálise química EDS (*Energy Dispersive System*). O equipamento utilizado foi um MEV FEI Quanta 400 com um sistema EDS Bruker Quantax 800 acoplado. Este sistema conta com espectrômetro de energia dispersiva Bruker XFlash 4030, tecnologia SSD (*silicon drift detector*) que, com uma janela de 30 mm<sup>2</sup>, permite contagens da ordem de 150 kcps com tempo morto de 8 a 10% e resolução espectral melhor que 137 eV para Mn K $\alpha$ . O sistema foi operado em alto vácuo, tensão de aceleração de elétrons de 20 kV e *spot size* de 5  $\mu$ m. As composições químicas quantitativas foram medidas por EDS, sem o uso de padrões, com auto-calibração a partir da radiação de fundo (*Bremstrahlung*) da análise e correção ZAF por parâmetros fundamentais. A resolução da microanálise por EDS é da ordem de 1  $\mu$ m de

raio em superfície e profundidade da ordem de 1,5 a 5  $\mu$ m, dependendo da densidade do material no ponto analisado. As imagens do MEV foram geradas predominantemente por detector de elétrons retro-espalhados (*backscatter electrons detector* - BSD).

Paralelamente, as amostras foram quarteadas e moídas até a granulometria argila a fim da caracterização mineralógica por difratometria de raios-X (DRX), método do pó. Estas foram realizadas por um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.179021$  nm, gerador operado a 40 kV e 40 mA; velocidade do goniômetro de 0,02° 2 $\theta$  por passo com tempo de contagem de 0,5 segundos por passo, entre 4 e 80° 2 $\theta$ , com detector sensível à posição LynxEye. As interpretações qualitativas de espectros foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados ICDD-2006 (*International Centre for Diffraction Data - PDF-2 Powder Diffraction File, Newton Square, PA*) do software Bruker Diffrac<sup>Plus</sup>. Tanto as análises por MEV-EDS quanto por DRX foram realizadas no Setor de Caracterização Tecnológica (SCT) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM-RJ).



## 4 Brechas Magmático-Hidrotermais e Rochas Associadas

### 4.1 Relações de Campo

As brechas magmático-hidrotermais estudadas ocorrem como corpos tabulares subverticais, de rumo NE-SW, geralmente com contatos bem definidos com suas encaixantes. São frequentemente associadas espacialmente a diques de traquito de mesma atitude, completamente (Figura 3) ou internamente brechados (Figura 4).

Foram identificadas zonas de intenso fraturamento cortando zonas de brechas, onde há concentração de argilominerais (Figura 4). Essas zonas fraturadas podem ser tanto subverticais (acompanhando o contato entre a brecha e sua encaixante) como totalmente discordantes à direção principal do corpo de brecha.

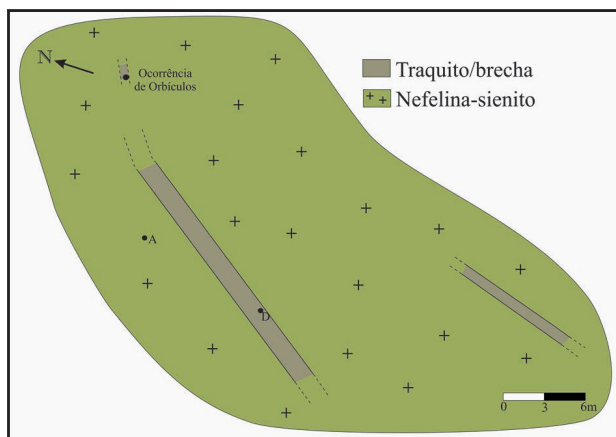


Figura 3 Croqui em planta no afloramento 1 mostrando corpos tabulares (diques) de direção NE-SW e composição traquítica, brechados, cortando corpo de nefelina-sienito. A e D correspondem a locais de amostragem.

A brecha contém litoclastos angulosos de diferentes dimensões (milimétricos a decimétricos;

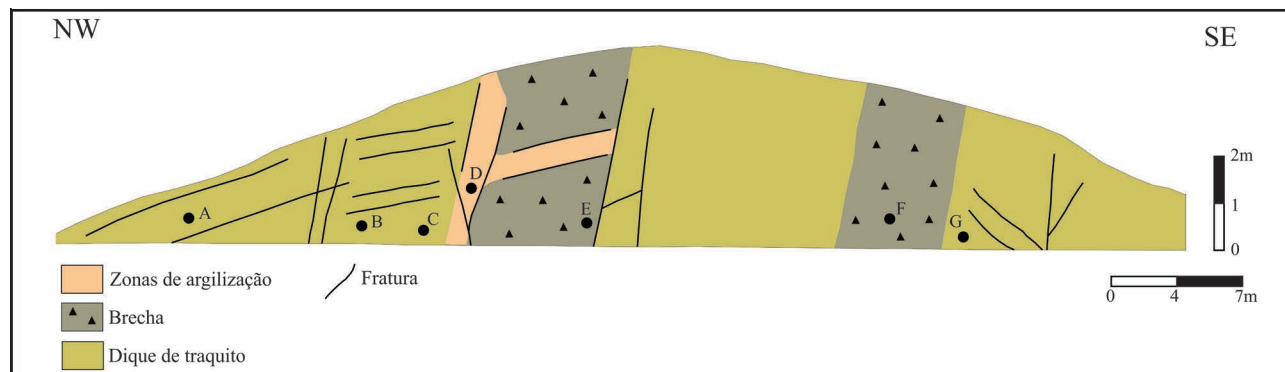


Figura 4 Seção realizada no afloramento 2 mostrando corpos NE-SW subverticais de brechas magmático-hidrotermais nas porções internas de dique traquítico. Ocorrem zonas de fratura associadas espacialmente às brechas, onde há intensa argilização. Essas zonas de fratura são tanto subverticais, acompanhando o contato entre o corpo de brecha e sua encaixante, como também discordantes em relação ao corpo de brecha. As letras de A-G correspondem a locais de amostragem.

Figura 5), compostos predominantemente de traquito e, localizadamente, de nefelina-sienito e sienito. Foram ainda observados cristaloclastos milimétricos de biotita, sanidina/ortoclásio e nefelina. Todos estes componentes se encontram imersos em matriz microcristalina.



Figura 5 Amostra de brecha magmático-hidrotermal contendo litoclastos angulosos de traquito e cristaloclastos de biotita, feldspatos e nefelina imersos em matriz microcristalina.

## 4.2 Petrografia

### 4.2.1 Nefelina-Sienito

Consiste em uma rocha hololeucocrática de granulação média a grossa, constituída essencialmente por cristais subédricos, tabulares de nefelina e ortoclásio. Cristais subédricos pleocróicos (castanho esverdeado a verde intenso) de hornblenda ( $\pm$  aegirina) representam a fase máfica (IC  $\sim$ 5%) da rocha (Figura 6A), enquanto apatita, titanita e minerais opacos ocorrem como minerais acessórios. Muitos dos cristais de hornblenda apresentam-se parcialmente substituídos por biotita (Figura 6B).



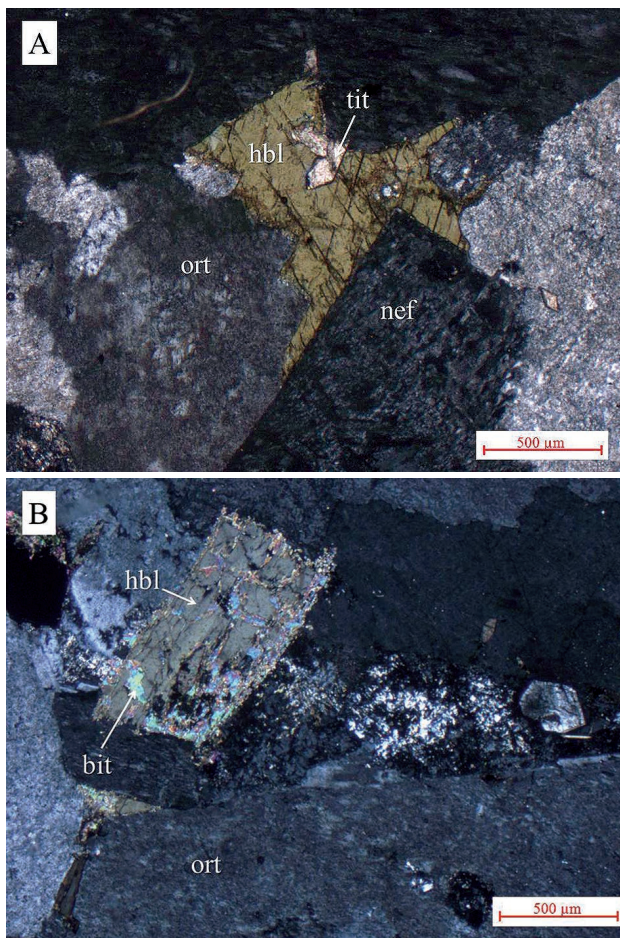


Figura 6 A. Nefelina-sienito constituído essencialmente por nefelina (nef) e ortoclásio (ort), onde hornblenda (hbl) é a principal fase máfica da rocha, associada frequentemente a titanita (tit); B. Cristais de hornblenda (hbl) por vezes apresentam-se parcialmente substituídos por cristais anédricos de biotita (bit). Fotomicrografias em nicóis cruzados.

#### 4.2.2 Traquito

Consiste em uma rocha holocristalina, hololeucocrática de granulação fina e textura porfirítica. É constituída por fenocristais euédricos, prismáticos de sanidina (~ 10% modal) com dimensões variando entre 1-3 mm, geralmente com geminação *carlsbad* (Figura 7). Os fenocristais são imersos em matriz traquítica, constituída essencialmente por micrólitos (~0,1 mm) de sanidina fortemente orientados em textura de fluxo ígneo. Cristais euédricos de pirita também ocorrem tanto incluídos nos fenocristais de sanidina (Figura 7) como dispersos na matriz, indicando sua cristalização precoce. Ocorrências de pequenos orbículos (~2 cm de diâmetro) compostos essencialmente por caolinita, foram encontrados em uma porção de dique traquítico no afloramento 1.

Os traquitos comumente apresentam cloritização secundária (hidrotermal), representada por agregados dispersos crescidos sobre a assembleia mineral primária ou preenchendo microfraturas. Cristais de feldspato parcial ou totalmente alterados para sericita constituem outro indício de alteração hidrotermal.

#### 4.2.3 Brecha Magmático-Hidrotermal

Petrograficamente as brechas estudadas são compostas por litoclastos angulosos que variam desde poucos milímetros (~1 mm) até alguns centímetros (~5 cm) podendo apresentar localizadamente fragmentos maiores. Os litoclastos são principalmente

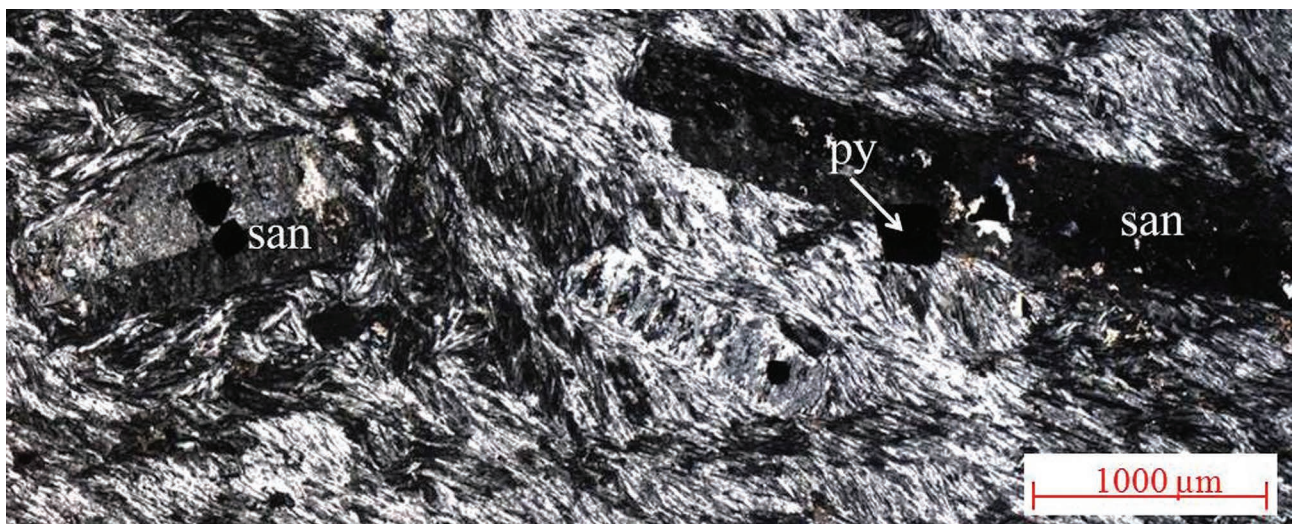


Figura 7 Traquito porfirítico constituído por fenocristais prismáticos de sanidina (san) imersos em matriz composta por micrólitos de sanidina orientados em textura de fluxo (textura traquítica). Cristais euédricos de pirita (py) ocorrem tanto incluídos nos fenocristais como dispersos na matriz. Fotomicrografia em nicóis cruzados.



de traquito (Figura 8), representando porções das rochas encaixantes (diques) arrancados durante processos de autobrechamento. Outra feição comum nestas brechas é a ocorrência de cristaloclastos de sanidina e biotita substituídos por sericita (Figura 8) e clorita, respectivamente. Tanto litoclastos como cristaloclastos são imersos em matriz microcristalina. Agregados de carbonato (Figura 9), clorita e pirita ocorrem disseminados nas brechas.

São encontradas amígdalas preenchidas por cristais de quartzo de hábito alongado (Figura 10), refletindo texturas de crescimento unidirecional rápido (UST – *unidirectional solidification texture*; Kirwin, 2005) do tipo concêntrico. São ainda comumente encontradas vênulas de quartzo ou albita cortando tanto a matriz quanto litoclastos e cristaloclastos. A últimas também contêm texturas de crescimento direcional, além de zoneamento concêntrico, sendo suas zonas centrais constituídas de fluorita roxa a violeta (Figura 11).

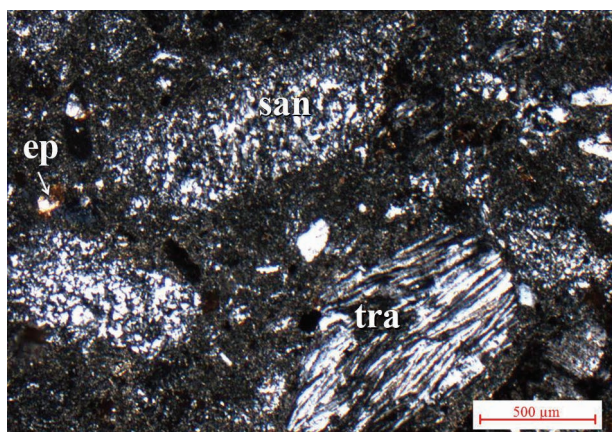


Figura 8 Brecha constituída por cristaloclastos de sanidina (san) totalmente alterados pseudomorficamente para argilominerais (sericitização). Agregados de epidoto (ep) microcristalino ocorrem dispersos pela matriz. Litoclastos angulosos de traquito (tra), mesma variedade encontrada nos diques, também é um componente comum nas brechas. Todos os fragmentos ocorrem imersos em matriz microcristalina. Fotomicrografia em nicóis cruzados.

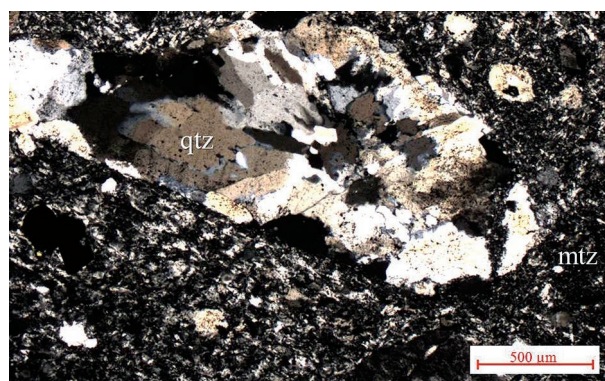


Figura 10 Amígdalas preenchidas por quartzo (qtz) alongado mostrando texturas de crescimento unidirecional concêntrico rápido (UST) são comumente encontradas na matriz (mtz) microcristalina das brechas. Fotomicrografia em nicóis cruzados.

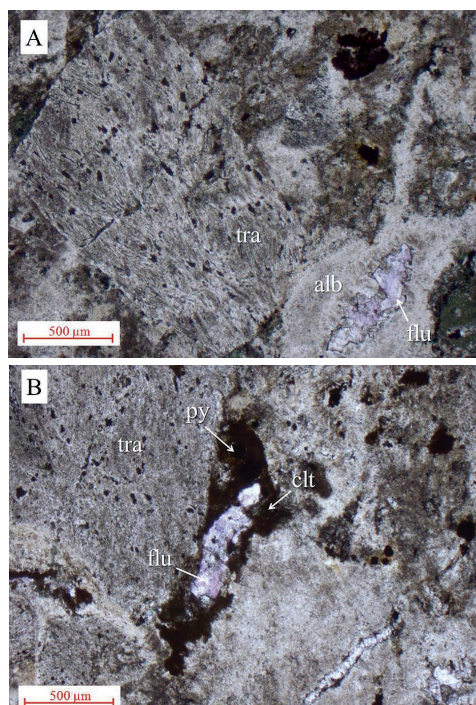


Figura 11 As mineralizações de fluorita do CAI são associadas a brechas, ocorrendo na forma de amígdalas e vênulas (que cortam tanto a matriz como os clastos) contendo (A) albita (alb) ou (B) clorita (clt) em suas bordas. Fotomicrografias em nicóis paralelos.



Figura 9 A matriz microcristalina das brechas apresenta comumente agregados anédricos de carbonato (car) e cristais euédricos de pirita (py) formando agregados de cristais ou na forma disseminada. Fotomicrografia em nicóis cruzados.



#### 4.3 Petrografia e Mineralogia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)

Entre a mineralogia observada por MEV-EDS na matriz das brechas, destacam-se cristais de esfalerita, clorita, pirita, óxidos de Ti (provavelmente anatásio), Nb-rutilo, sinchisita ( $\pm$  parisita?) e agregados de gibbsita e melanterita, as duas últimas associadas a processos superficiais.

A associação entre Nb-rutilo e sinchisita ( $\pm$  parisita?), minerais de ocorrência inédita no CAI, mostrou-se constante na matriz das rochas estudadas (Figura 12). Outro mineral de ocorrência importante e descrito pela primeira vez no CAI é a esfalerita, que ocorre como cristais anédricos dispersos na

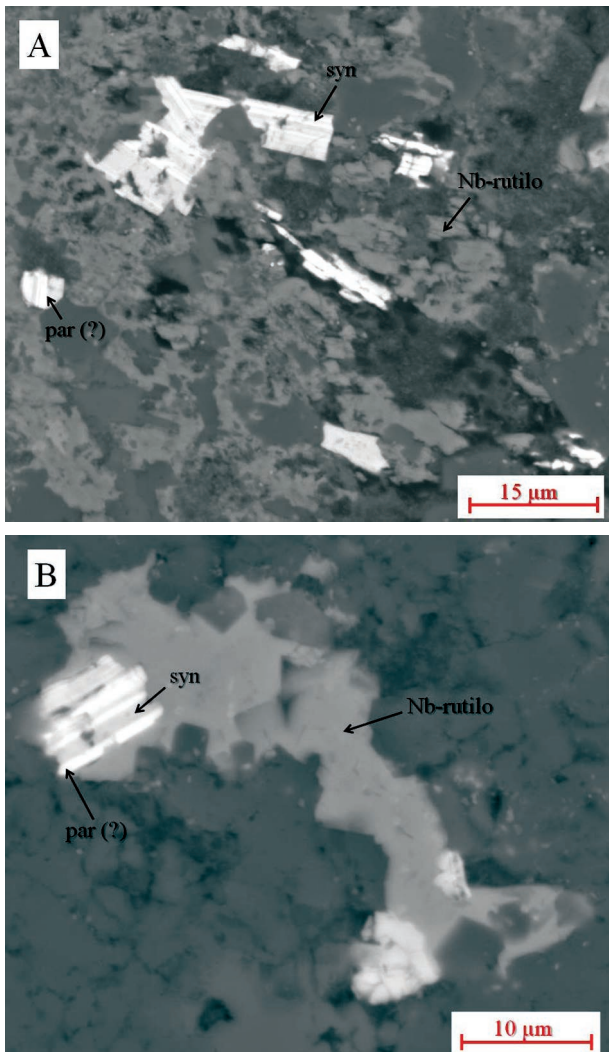


Figura 12 A. A associação entre Nb-rutilo e sinchisita (*syn*) ( $\pm$  parisita?; *par*), minerais de ocorrência inédita no CAI, mostrou-se muito comum na matriz das brechas; B. Alguns cristais de sinchisita (bandas cinza claro) apresentam claramente lamelas de exsolução com parisita? (bandas cinza escuro), outro fluorcarbonato de ETR. Imagens ao MEV em modo *backscattered*.

matriz das brechas (Figura 13) em associação com pirita. Texturas de intercrescimento entre clorita e óxidos de Ti também são comuns (Figura 14).

Outro importante resultado obtido através das análises por MEV-EDS foi o reconhecimento de agregados de gibbsita e melanterita. A gibbsita ocorre tanto nas bordas de amígdalas albíticas preenchidas por fluorita como dispersa em agregados na matriz e em clastos de brechas (Figura 13), enquanto a melanterita ocorre como bordas de alteração intempérica em cristais de pirita (Figura 14).

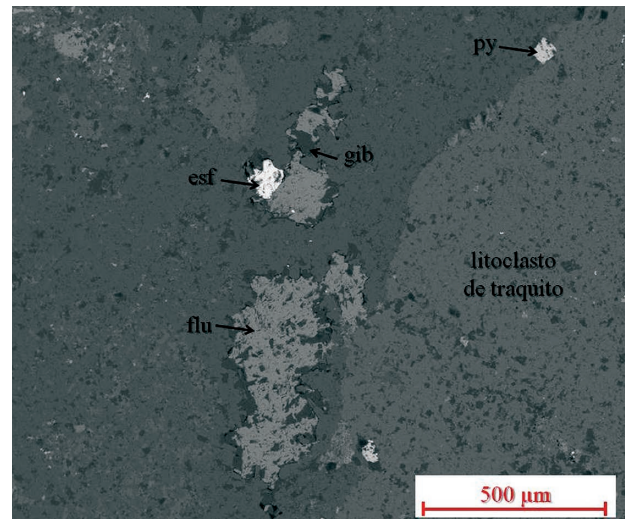


Figura 13 Imagem ao MEV em modo *backscattered* mostrando litoclastos de traquito e matriz microcristalina contendo cristais de esfalerita (*esf*) e amígdalas preenchidas por fluorita (*flu*). Há ainda a ocorrência de agregados anédricos de gibbsita (*gib*) dispersos tanto sobre a matriz como sobre os litoclastos traquíticos.

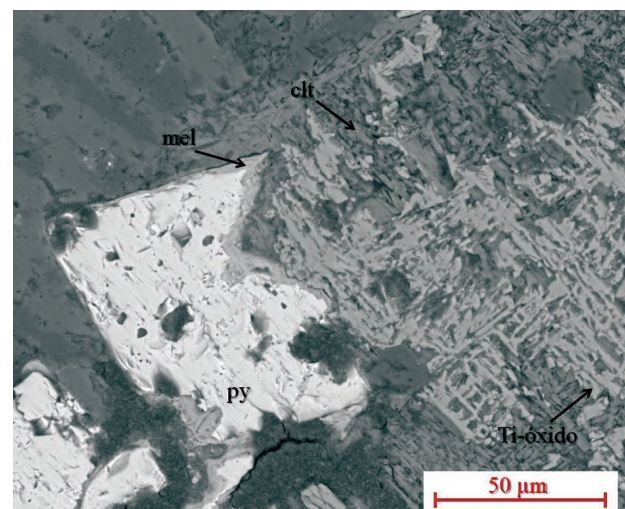


Figura 14 Imagem ao MEV em modo *backscattered* mostrando intercrescimento mineral entre clorita (*clt*) e óxidos de Ti (provavelmente anatásio). São encontrados também cristais de pirita (*py*) com bordas de alteração intempérica para melanterita (*mel*).

#### 4.4 Difratomia de raios-X (DRX)

A partir de análises por difratometria de raios-X de amostras de brechas (*i.e.* rochas

alteradas hidrotermalmente) e suas encaixantes fracamente alteradas (traquitos), foi possível estimar mineralogicamente os principais produtos de alteração hidrotermal (Figura 15).

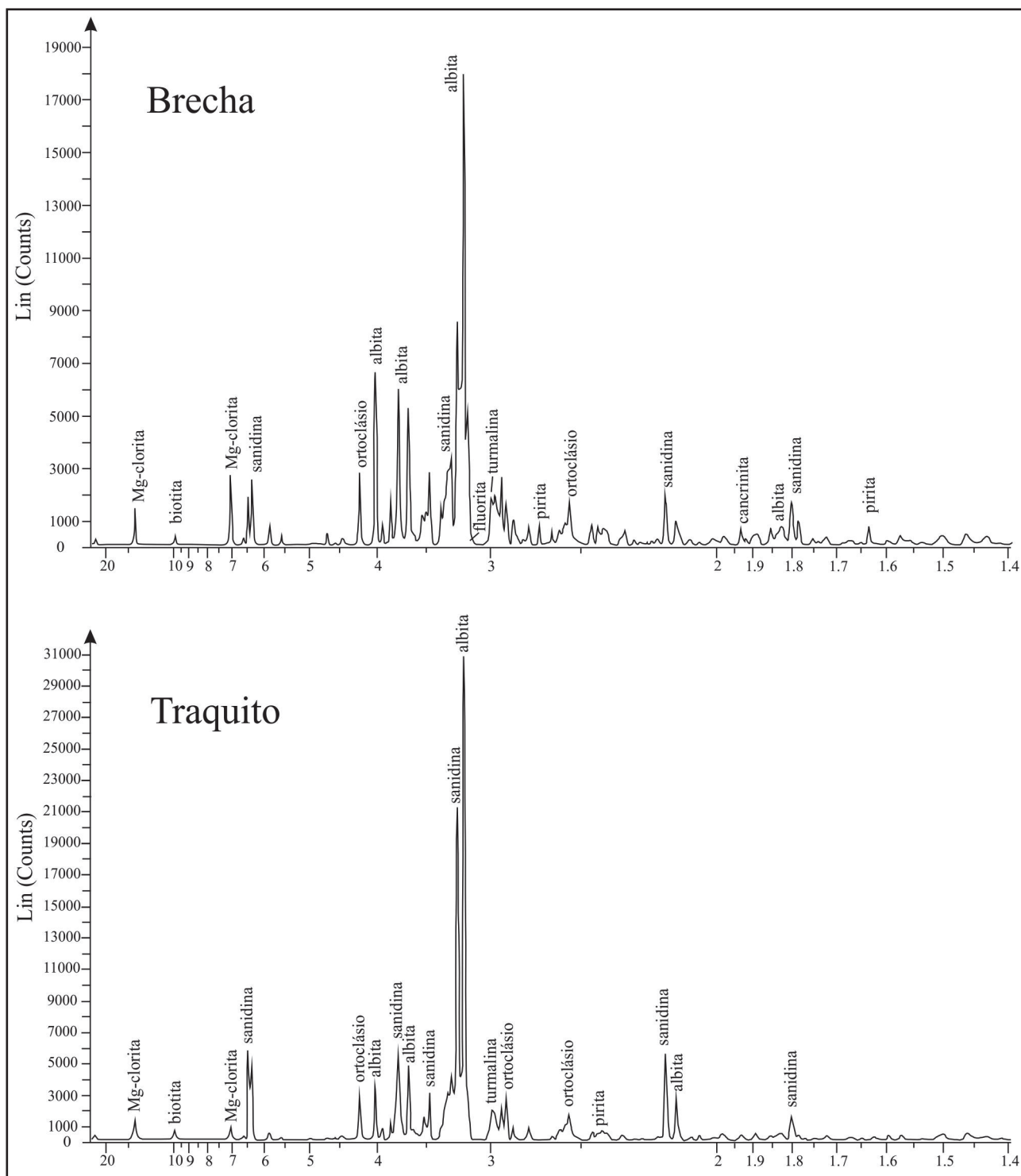


Figura 15 Análises por difratometria de raios-X em amostra de brecha e sua encaixante não alterada (traquito). A mineralogia é de forma geral similar, salvo para a ocorrência na brecha de fluorita, cancrinita e caolinita, picos mais expressivos de Mg-clorita (clinocloro) e predominância de picos de albita sobre os de sanidina e ortoclásio, inverso ao que é observado na amostra de traquito.



O traquito analisado encontra-se fracamente hidrotermalizado, com quantidades irrisórias de clorita preenchendo microfraturas. Os resultados comparativos por DRX mostram que, de forma geral, parte da mineralogia da brecha e do traquito é similar (Figura 15), refletindo a composição entre litoclastos de brechas e suas encaixantes (traquitos). As diferenças mineralógicas encontradas que refletem a mineralogia hidrotermal são: (i) ocorrência de fluorita, (ii) picos mais expressivos de clinoclóro e (iii) predominância de picos de albita em relação aos de sanidina e ortoclásio na brecha, inversamente ao que foi observado na amostra de traquito. Outros minerais hidrotermais observados petrograficamente que corresponderiam a “sericita”, como caolinita e biotita/muscovita/illita/illita-esmectita, não foram identificados por DRX devido à superposição com picos de segunda ordem de clinoclóro (7Å) e de primeira ordem de biotita (10Å), respectivamente.

## 5 Discussões

O *emplacement* dos magmas alcalinos de origem mantélica associados a *hot spot* nas porções rasas da crosta continental (e.g. Thompson *et al.*, 1998; Thomaz Filho & Rodrigues, 1999) é associado a zonas de fraturas profundas que provavelmente serviram como condutos facilitadores de ascensão destes magmas. Estas fraturas foram ativadas/reactivadas pelo regime tectônico extensional (NW-SE) que gerou o Rifte do Sudeste do Brasil, durante o desenvolvimento do Atlântico Sul no Meso-cenozoico.

A associação espacial com diques traquíticos parcial ou totalmente brechados (litoclastos traquíticos) sugere que as rochas de estudo representam autobrechas (*cf.* Cas & Wright, 1987), ao longo de condutos magmáticos alimentadores. Devido à progressão da cristalização em zonas internas destes nas proximidades da superfície (Figuras 16 e 17) e/ou a aumentos da pressão de voláteis ( $P_{\text{fluidos}} > P_{\text{litostática}}$ ) ocorre a dissipação energética cíclica do sistema, como observado em zonas vulcânicas de sistemas geotérmicos ativos (e.g. Bril *et al.*, 1996). Brechas magmático-hidrotermais subverticais têm sido descritas em outros corpos alcalinos no Rio de Janeiro (Mota & Geraldês, 2006; Sichel *et al.*, 2008; Motoki *et al.*, 2008), indicando que processos de selamento-brechamento de condutos foram comuns na evolução do magmatismo alcalino do alinhamento Poços de Caldas – Cabo Frio. Em termos de

mineralogia, as brechas estudadas apresentam três assembleias distintas:

- i) Magmática: sanidina/ortoclásio, biotita, pirita e apatita;
- ii) Hidrotermal: fluorita, esfalerita, sinchisita ( $\pm$ parisita?), Nb-rutilo, carbonato, clinoclóro, “sericita”, quartzo, albita, pirita, turmalina e epidoto ( $\pm$ adulária?);
- iii) Superficial/intempérica: melanterita, cancrinita e gibbsita.

A ocorrência de albita e turmalina (em conjunto com fluorita) indica alteração do tipo sódica, controlada tanto pela composição do fluido como das rochas encaixantes, que se desenvolve em zonas de recarga (fluxo convectivo) de sistemas vulcânicos em jazidas do tipo epitermal. Neste caso, a ocorrência de fluorita e turmalina cristalizados nas brechas indicam influência de fluidos magmáticos. É possível ainda que parte do “ortoclásio” presente na matriz das brechas seja da variedade rômica adulária, de cristalização a temperaturas abaixo de 350°C (Pirajno, 1992). Este mineral é típico de fácies de mais alta temperatura (recarga) em sistemas epitermais do subtipo baixa sulfetação (*low sulphidation*), onde predomina mineralogia estável com fluidos de pH neutro a alcalino (*i.e.* adulária, clorita, epidoto, albita e carbonato) e baixa salinidade (< 15 % em peso de NaCl equivalente). Entretanto, esta possibilidade necessita de estudos adicionais.

Já a paragênese hidrotermal clorita, epidoto e carbonato ( $\pm$  albita,  $\pm$  pirita,  $\pm$  sericita) é índice de alteração do tipo propilítica (Beane, 1982; Titley, 1982), associada a fluidos de origem magmática sob baixa razão fluido/rocha (Berger & Velde, 1982; Bongioiolo *et al.*, 2011) que ocorrem em amplas áreas ao longo de bordas e encaixantes de condutos magmáticos. No caso das brechas do CAI, onde rochas e, muito provavelmente os fluidos, são de natureza alcalina, outros produtos hidrotermais gerados foram fluorcarbonatos (sinchisita, parisita), Nb-rutilo e outros Ti-óxidos. A partir destas observações, se sugere que os fluidos associados à alteração hidrotermal na área de estudo continham quantidades significativas de F, B, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, Zn, ETR e Nb visto a mineralogia secundária gerada.

As ocorrências inéditas de Nb-rutilo [(Ti,Nb)O<sub>2</sub>], sinchisita [Ca(Ce,La,Nd,Y,Gd)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F] e parisita (?) [Ca(Nd,Ce,La)(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>F<sub>2</sub>] no CAI,

apresentam grande importância do ponto de vista científico, uma vez que tais minerais são de ocorrência rara e geralmente associados a intrusões carbonatíticas (Armbrustmacher, 1979; Gomes *et al.*, 1990; Smithies & Marsh, 1998; Berger *et al.*, 2009), diques de lamproitos (Chalapathi Rao, 2011) e granitos alcalinos (Förster, 2001), sendo descritos em diferentes depósitos brasileiros (*e.g.* Complexo Barra do Itapirapuã; Ruberti *et al.*, 2008) e mundiais (*e.g.* Tundulu Complex; Ngwenya, 1994) dessa natureza. Nas duas últimas localidades são descritos como parte da paragênese tardi-magmática / hidrotermal, associada a fluorita, sulfetos e comumente a diferentes fluorcarbonatos de origem hidrotermal (*e.g.* sinchisita, parisita e bastnæsita). Dentre os minerais encontrados, Nb-rutilo e sinchisita são reconhecidamente importantes fontes de Nb e ETR, respectivamente (Berger *et al.*, 2009).

Se sugere que os fluidos magmático-hidrotermais, à semelhança do sugerido por Valença *et al.* (1974) para as mineralizações de fluorita do Complexo Alcalino de Tanguá (CAT), foram responsáveis pela formação das ocorrências de fluorita e dos minerais inéditos no CAI. No CAT, de geologia semelhante à do CAI, há mineralizações de fluorita explotadas há mais de uma década. Estas são hospedadas em brechas magmático-hidrotermais com forte controle estrutural (Souza *et al.*, 2008). Coelho *et al.* (1990) obteve, a partir de razões La/Yb, padrões de ETR e microtermometria de inclusões fluidas em cristais de fluorita do CAT, a individualização de quatro fases de mineralização de fluorita, como também um *trend* de resfriamento progressivo para o sistema magmático-hidrotermal.

De uma forma geral, foi obtido pelos autores um *range* de temperaturas de homogeneização (Th) de inclusões fluidas primárias entre 100 e 200 °C (frequência máxima entre 150 e 160°C), associados às duas primeiras fases de mineralização de fluorita (I e II). Já para as fases tardias (III e IV) foi obtida máxima frequência de Th entre 120 e 130°C, configurando mineralizações de baixa temperatura. Os autores calcularam com base em dados microtermométricos e estimativas da razão  $aNa^+/aK^+$  dos fluidos hidrotermais que a *ca.* 150 °C estes teriam pH fracamente alcalino entre 6 e 7 (neutro em *ca.* 5,8). Além disso, a baixa salinidade encontrada pelos autores em inclusões fluidas (< 3% em peso de NaCl equivalente) é compatível com sistemas do tipo epitermal de baixa sulfetação.

Em termos prospectivos, pode-se especular preliminarmente que as brechas magmático-hidrotermais de Itatiaia e seus produtos de alteração se formaram em temperaturas similares às do CAT. Associações de rochas plutônicas-vulcânicas alcalinas, como a investigada neste trabalho, são de grande interesse na prospecção de metais base e preciosos (Cu-Au, além de ETR), como observado em várias jazidas de classe mundial dos tipos pórfiro-epitermal (*e.g.* Cripple Creek – EUA; Emperor – Fiji; Ladolam, Porgera e Cowal – Papua-Nova Guiné). Apesar da área investigada se situar em um parque nacional, os resultados deste trabalho abrem a possibilidade para novos estudos prospectivos de elementos economicamente importantes em outras ocorrências de brechas e rochas alcalinas no Estado do Rio de Janeiro.

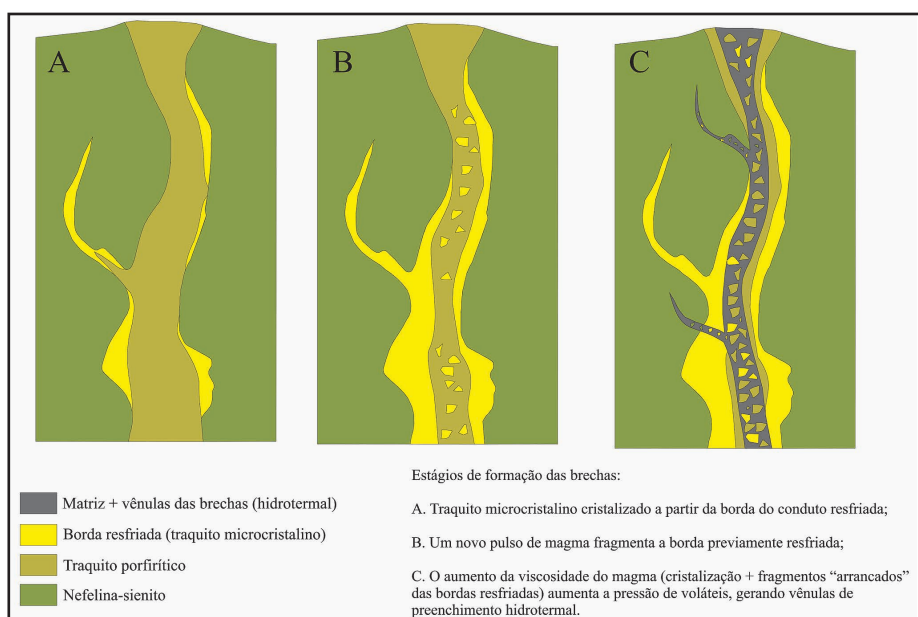


Figura 16 Esquema simplificado da formação das brechas magmático-hidrotermais. A. Cristalização de traquito microcristalino na borda resfriada do conduto; B. A cristalização a partir das bordas resfriadas progressivamente sela o conduto dificultando a passagem do magma, que eventualmente "arranca" fragmentos das bordas já cristalizadas; C. O magma no interior do conduto parcialmente cristalizado e mais viscoso (contendo fragmentos das bordas) faz com que a pressão de voláteis aumente progressivamente e, quando esta supera a pressão litostática ocorre o formação de brechas por fragmentação do material previamente consolidado, Estes eventos cíclicos de dissipação de energia em sistemas vulcânicos é associado, na área de estudo, à cristalização de fluorita.



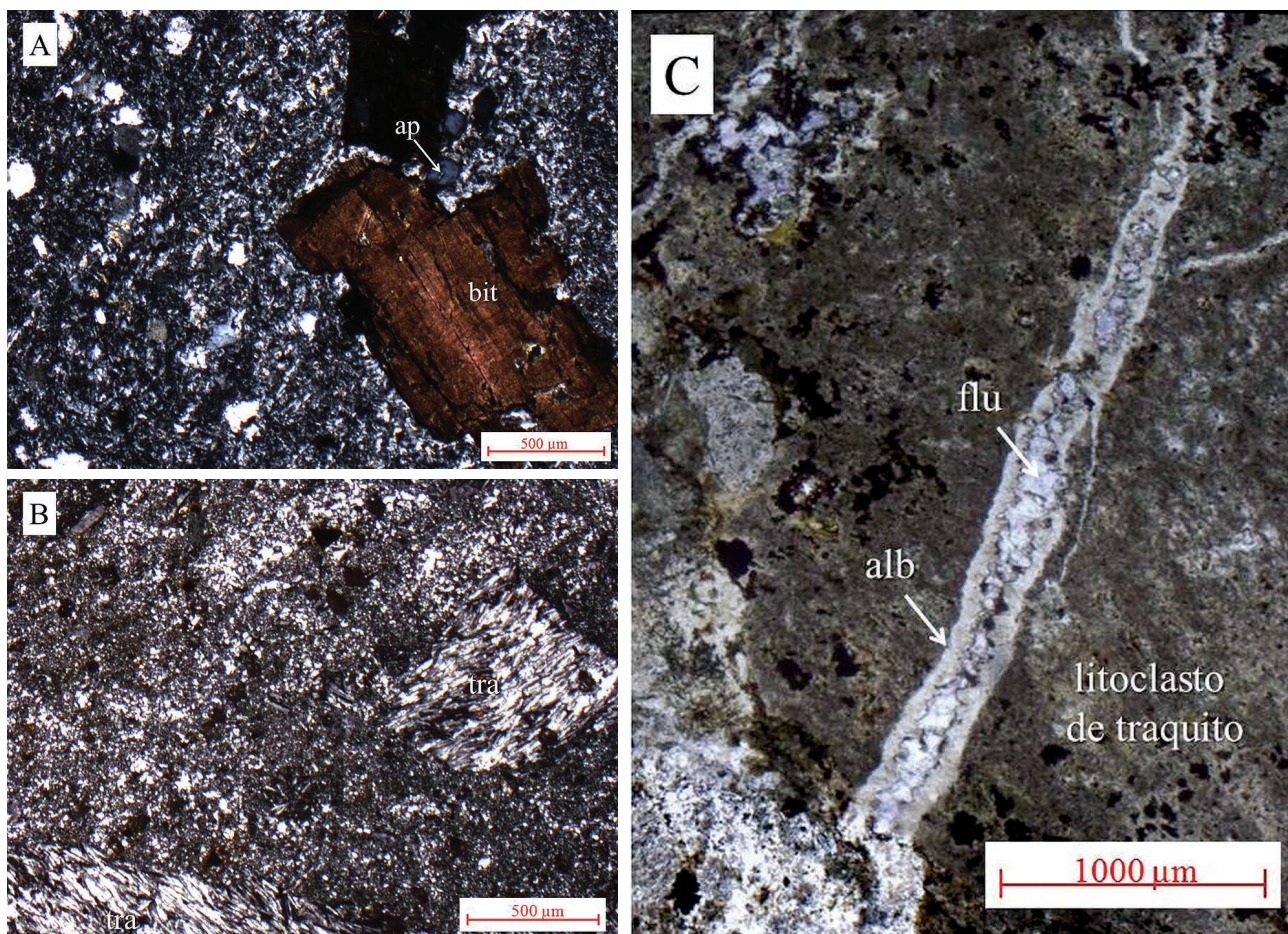


Figura 17 Esquema simplificado mostrando as principais etapas de formação das brechas magmático-hidrotermais a partir de evidências petrográficas. A. Estágio I- traquito microcristalino contendo fenocristais de biotita (bit) e apatita (ap); B. Estágio II- litoclastos de traquito brechado (tra) em matriz microcristalina, evidenciando evento de fragmentação de rochas encaixantes da brecha; C. Estágio III- O aumento da pressão de voláteis, devido ao selamento parcial e momentâneo do conduto que, quando a  $P_{fluidos} > P_{litostática}$  gera hidrotermalismo tardio, com precipitação de fluorita (flu) em amídalas e vênulas que cortam tanto a matriz como litoclastos de traquito. Estas são comumente compostas por albita (alb) em suas bordas.

## 6 Conclusões

A partir de trabalhos de campo conclui-se que as ocorrências de brecha na região de Itatiaia apresentam um forte controle estrutural em zonas subverticais de orientação NE-SW, coincidentes à atitude de diques traquíticos, de forma semelhante à descrita por Souza *et al.* (2008) para brechas hospedeiras de mineralizações de fluorita no Complexo Alcalino de Tanguá (RJ). Propõe-se que tais brechas representem autobrechas (*cf.* Cas & Wright, 1987) ao longo de condutos magmáticos alimentadores (diques traquíticos) devido à sua associação espacial.

A partir do conjunto de dados de campo, petrografia e mineralogia conclui-se que as brechas estudadas apresentam componente magmático (traquítico) e hidrotermal, representados por duas

assembleias minerais distintas. A magmática representada por sanidina/ortoclásio, biotita, pirita e apatita, enquanto a hidrotermal pode ser subdividida em duas associações distintas: (i) sódica (albita + turmalina + fluorita) de mais alta temperatura e provavelmente resultante de fluidos magmáticos em zonas de recarga de fluidos e (ii) propilítica (clorita + epidoto + carbonato ± albita ± pirita ± sericita) associada a fluidos de origem magmática em zonas com baixa taxa fluido/rocha ao redor de condutos magmáticos.

Tais fluidos são de natureza alcalina, responsáveis pela formação dos minerais cujas descrições são inéditas no Complexo Alcalino de Itatiaia: fluorcarbonatos como a sinchisita e a parisita (?) e Nb-rutilo pertencentes à paragênese tardi-magmática/hidrotermal.



Devido às semelhanças litológicas e genéticas entre os Complexos Alcalinos de Itatiaia e Tanguá, se sugere que as condições físico-químicas (e.g. temperatura, pH, salinidade, etc.) dos fluidos responsáveis pelas mineralizações de fluorita do Complexo Alcalino de Itatiaia devam ter sido semelhantes às obtidas para o Complexo Alcalino de Tanguá por Coelho *et al.* (1990).

## 7 Referências

- Almeida F.F.M.de. 2006. Ilhas oceânicas brasileiras e suas relações com a tectônica atlântica. *Terrae Didactica*, 2(1): 3-18.
- Armbrustmacher, T.J. 1979. Replacement and Primary Magmatic Carbonatites from the Wet Mountains Area, Fremont and Custer Counties, Colorado. *Economic Geology*, 74: 888-901.
- Beane, R.E. 1982. Hydrothermal alteration in silicate rocks, southwestern North America. In: TITLEY, S.R. (ed.). *Advances in Geology of the porphyry copper deposits*, SNA University Arizona Press, Tucson, AZ, p.117-137.
- Berger, G. & Velde, B. 1992. Chemical parameters controlling the propylitic and argilic alteration process. *European Journal of Mineralogy*, 4:1439-1454.
- Berger, V.I.; Singer, D.A. & Orris, G.J. 2009. Carbonatites of the World, Explored Deposits of Nb and REE-Database and Grade and Tonnage Models. *U.S. Geological Survey Open-File Report 2009-1139*, 17 p.
- Bongioiolo, E.M.; Renac, C.; Mexias, A.S.; Gomes, M.E.B.; Ronchi, L.H. & Patrier-Mas, P. 2011. Evidence of Ediacaran glaciation in southernmost Brazil through magmatic to meteoric fluid circulation in the porphyry-epithermal Au-Cu deposits of Lavras do Sul. *Precambrian Research*, 189: 404-419.
- Bril, H.; Papapanagiotou, P.; Patrier, P.; Lenain, J.F. & Beaufort, D. 1996. Fluid-rock interaction in the geothermal field of Chipilapa (El Salvador): Contribution of fluid inclusion data. *European Journal of Mineralogy*, 8:515-531.
- Brotzu, P.; Gomes, C.B.; Melluso, L.; Morbidelli, L.; Morra, V. & Ruberti, E. 1997. Petrogenesis of coexisting SiO<sub>2</sub>-undersaturated to SiO<sub>2</sub>-oversaturated felsic igneous rocks: The alkaline complex of Itatiaia, southeastern Brazil. *Lithos*, 40: 133-156.
- Cas, R.A.F. & Wright, J.V. 1988. *Volcanic Successions - Modern and Ancient*. London, Unwin Hyman, 528p.
- Chapalapati Rao, N.V. 2011. Sr-rich apatite and Nb-rutile from the Chelima lamproite dykes, Cuddapah Basin, southern India and their petrological significance. *Current Science*, 100(8): 1207-1210.
- Coelho, C.E.S.; Touray, J.C.; Dardenne, M.A. & Beny, C. 1990. Constraints on Hydrothermal Solutions from Fluid and Solid inclusion studies in fluorite: Applications to the Tanguá deposit, Rio de Janeiro, Brazil. *Economic geology*, 85: 1024-1033.
- Evans, A.M. 1993. *Ore Geology and Industrial Minerals. An Introduction*. 3<sup>rd</sup> ed. Blackwell Science. 403p.
- Förster, H.J. 2001. Synchysite-(Y) ± synchysite-(Ce) solid solutions from Markersbach, Erzgebirge, Germany: REE and Th mobility during high-T alteration of highly fractionated aluminous A-type granites. *Mineralogy and Petrology*, 72: 259-280.
- Gomes, C.B.; Ruberti, E. & Morbidelli, L. 1990. Carbonatite complexes from Brazil: A review. *Journal of South American Earth Sciences*, 3(1): 51-63.
- Kirwin D.J. 2005. Unidirectional solidification textures associated with intrusion-related Mongolian mineral deposits. In: SELTMANN, R.; GEREL, O. & KIRWIN, D.J. (eds.). *Geodynamics and metallogeny of Mongolia with a special emphasis on copper and gold deposits*. IAGOD Guidebook Series 11: CERCAMS/NHM London, p. 63–84.
- Mota, C.E.M. & Geraldês, M.C. 2006. A classificação de brechas magmáticas e sua implicação na evolução do Complexo Alcalino de Nova Iguaçu – RJ. *Geociências*, 25(1): 37-48.
- Motoki, A.; Sichel, S.E.; Soares, R.; Aires, J.R.; Savi, D.C.; Petrakis, G.H. & Motoki, K.F. 2008. Rochas piroclásticas de preenchimento de condutos subvulcânicos do Mendanha, Itaúna e Ilha de Cabo Frio, RJ, e seus processos de formação com base no modelo de implosão de conduto. *Geociências*, 27(4): 451-467.
- Ngwenya, B.T. 1994. Hydrothermal rare earth mineralisation in carbonatites of the Tundulu Complex, Malawi: Process at the fluid/rock interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(9): 2061-2072.
- Pirajno, F. 1992. *Hydrothermal Mineral Deposits. Principles and Fundamental Concepts for the Exploration Geologist*. Berlin, Springer-Verlag, 709p.
- Ribeiro Filho, E. & Penalva, F. 1965. *Mapa Geológico do Maciço Alcalino do Itatiaia*. Departamento de Geologia e Paleontologia, USP, Boletim 22 (Geologia), 1 mapa geológico, escala 1:50.000.
- Ruberti, E.; Enrich, G.E.R. & Gomes, C.B. 2008. Hydrothermal REE fluocarbonate mineralization at Barra do Itapirapuã, a multiple stockwork carbonatite, Southern Brazil. *The Canadian Mineralogist*, 46: 901-914.
- Sichel, S.E.; Motoki, A.; Savi, D.C. & Soares, R. S. 2008. Subvolcanic vent-filling welded tuff breccia of the Cabo Frio Island, State of Rio de Janeiro, Brazil. *Revista Escola de Minas*, 61(4): 423-432.
- Sichel, S.E.; Motoki, A.; Iwanuch, W.; Vargas, T.; Aires, J.R.; Melo, D.P. & Motoki, K.F.; Balmant, A. & Rodrigues, J.G. 2012. Cristalização Fracionada e Assimilação da Crosta Continental pelos Magmas de Rochas Alcalinas Félsicas do Estado do Rio de Janeiro. *Anuário do Instituto de Geociências*, 35(2): 84-104
- Smithies, R.H. & Marsh, J.S. 1998. The Marinkas Quellen Carbonatite Complex, southern Namibia; carbonatite magmatism with an uncontaminated depleted mantle signature in a continental setting. *Chemical Geology*, 148: 201-212.
- Souza, F.A.L.; Coelho, C.E.S.; Dardenne, M.A.; Nogueira, J.R. & Geraldês, M.C. 2008. A Intrusão Alcalina do Tanguá e as mineralizações de fluorita. In: SIMPÓSIO DE VULCANISMO E AMBIENTES ASSOCIADOS, 4, Foz do Iguaçu, 2008. *Anais*, 6p.
- Taylor, B.E. 2007. Epithermal gold deposits, in Goodfellow, W.D., ed., *Mineral Deposits of Canada: A Synthesis of Major Deposit-Types, District Metallogeny, the Evolution of Geological Provinces, and Exploration Methods: Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication*, 5: 113-139.
- Thomaz Filho, A. & Rodrigues, A.L. 1999. O Alinhamento de Rochas Alcalinas Poços de Caldas-Cabo Frio (RJ) e sua continuidade na Cadeia Vitória-Trindade. *Revista Brasileira de Geociências*, 29(2): 189-194.
- Thompson, R.N.; Gibson, S.A.; Mitchell, J.G.; Dickin, A.P.; Leonardos, O.H.; Brod, J.A. & Greenwood, J.C. 1998. Migrating Cretaceous-Eocene magmatism in the Serra do Mar alkaline Province, SE Brazil: melts from the deflected Trindade mantle plume? *Journal of Petrology*, 39(8):1493-1526.
- Titley, S.R. 1982. The style and progress of mineralization and alteration in porphyry copper systems. In: TITLEY, S. R. (ed). *Advances in geology of the porphyry copper deposits, southwestern north America*. Tucson, University of Arizona Press, p. 93-166.
- Valença, J.G.; Ribeiro, M.W.; Reis, A.P.; Lima P.R.A.S.; Machado Filho, L. & Gomes, A.C.B. 1974. Ocorrências de fluorita no Município de Itaboraí, RJ. *Mineração e Metalurgia*, 352: 8-10.