

COMPOSIÇÃO, ORIGEM E SIGNIFICADO GEOLÓGICO DE INCLUSÕES FLUIDAS DE ESMERALDAS DAS JAZIDAS DE MUZO, PACHO, COSCUEZ, YACOPÍ E CHIVOR, COLÔMBIA

F.H.D. Ordóñez

Pós-graduação no Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências - USP,
Caixa Postal 11348, Cep: 05422-970, São Paulo, SP

R.M.S. Bello

Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências - USP, Caixa Postal 11348,
Cep: 05422-970, São Paulo, SP

D.P. Svisero

Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências - USP, Caixa Postal 11348,
Cep: 05422-970, São Paulo, SP

K. Fuzikawa

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN, Caixa Postal 941, Cep: 30161-970,
Belo Horizonte, MG

R.A. Schultz-Güttler

Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências - USP, Caixa Postal 11348,
Cep: 05422-970, São Paulo, SP

ABSTRACT

Microthermometric studies revealed that Colombian emeralds from the mines of Yacopí, Coscuez, Muzo, Pacho and Chivor contain a large amount of complex fluid inclusions. The trapped solutions are composed of supersaturated brines and varied contents of CO₂ and N₂ as well. Temperatures and pressures obtained for each of the specific localities are as follow: Yacopí, 290-320°C and 1.2-1.4 kbar; Coscuez, 300-330°C and 1.4-1.8 kbar; Muzo, 330-350°C and 1.3-1.8 kbar; Pacho, 310-350°C and 1.1-1.7 kbar; Chivor, 340-380°C and 1.7-2.6 kbar. These results combined with the geologic characteristics of the deposits suggest that the inclusions are related to connate sedimentary or modified metamorphic brines. Originally, such brines may have percolated Cretaceous/Tertiary deep faults, thus removing beryllium from the basement rocks. Later interactions with country rocks and carbonate-sulfate-rich solutions at shallower depths changed their initial compositions and produced associated polymetallic compounds.

RESUMO

Estudos microtermométricos revelaram que as esmeraldas das jazidas de Muzo, Pacho, Coscuez, Yacopí e Chivor, Colômbia, contêm um grande número de inclusões fluidas complexas. As soluções aprisionadas são constituídas por salmouras supersaturadas e proporções variáveis de CO₂ e N₂, tendo sido obtidas as seguintes condições de temperatura e pressão de aprisionamento: Yacopí, 290-320°C e 1,2-1,4 kbar; Coscuez, 300-330°C e 1,4-1,8 kbar; Muzo, 330-350°C e 1,3-1,8 kbar; Pacho, 310-350°C e 1,1-1,7 kbar; Chivor, 340-380°C e 1,7-2,6 kbar. Esses resultados, combinados com as características geológicas dos depósitos, sugerem que as soluções estão relacionadas a águas conatas sedimentares ou salmouras modificadas por metamorfismo. Originalmente, essas salmouras poderiam ter percolado falhas profundas do Cretáceo/Terciário, incorporando o berílio das rochas do embasamento. Interações subseqüentes com as encaixantes e misturas com águas sulfatadas e carbonatadas, provenientes de níveis crustais mais elevados, modificaram suas composições iniciais e geraram mineralizações polimetálicas de Pb, Zn, Ag e Cu associadas.

INTRODUÇÃO

Os depósitos de esmeralda colombianos têm abastecido o mercado, há séculos, com esmeraldas da melhor qualidade. A exploração e o aproveitamento desta gema remontam ao período Pré-Colombiano, quando existia um comércio intenso entre os povos das regiões de Muzo, Coscuez e Chivor, os Incas e outras raças nativas (Sinkankas, 1981; Forero, 1987).

As jazidas de esmeralda da Colômbia encontram-se localizadas na Cordilheira Oriental, definindo dois cinturões estreitos de mineralização, aproximadamente paralelos e separados por 110 km, denominados de Cinturão Esmeraldífero Ori-

ental e Ocidental, respectivamente (Fig. 1). Vários desses depósitos têm sido continuamente explorados, outros garimpados periodicamente e outros ainda foram abandonados, por não apresentarem cristais de boa qualidade. A extensiva exploração ilegal tem gerado muitos problemas para os pesquisadores, especialmente no que se refere à obtenção de dados que permitam a caracterização mais precisa da mineralogia e petrologia de cada localidade, bem como dos ambientes de formação dos depósitos.

Apesar das várias publicações sobre alguns desses depósitos de esmeralda, centradas principalmente nos de Muzo e Chivor (Hall, 1973, 1976, 1978; Beus, 1979; Feininger, 1970;

Beus & Mineev, 1972; Schaefer, 1984; Kozłowski et al., 1988; Cheilletz et al., 1991; Giuliani et al., 1990 e Schwarz, 1992, entre outros), existem ainda problemas relacionados à geologia estrutural, mineralogia e especialmente à gênese das mineralizações, no que se refere à idade, origem e composição dos fluidos mineralizantes, bem como aos mecanismos de transporte e deposição do berílio.

Os primeiros dados microtermométricos sobre as inclusões fluidas das jazidas colombianas foram publicados por Roedder (1963). Os resultados obtidos por esse autor referem-se ao comportamento a baixas temperaturas de cerca de 50 inclusões fluidas de um cris-

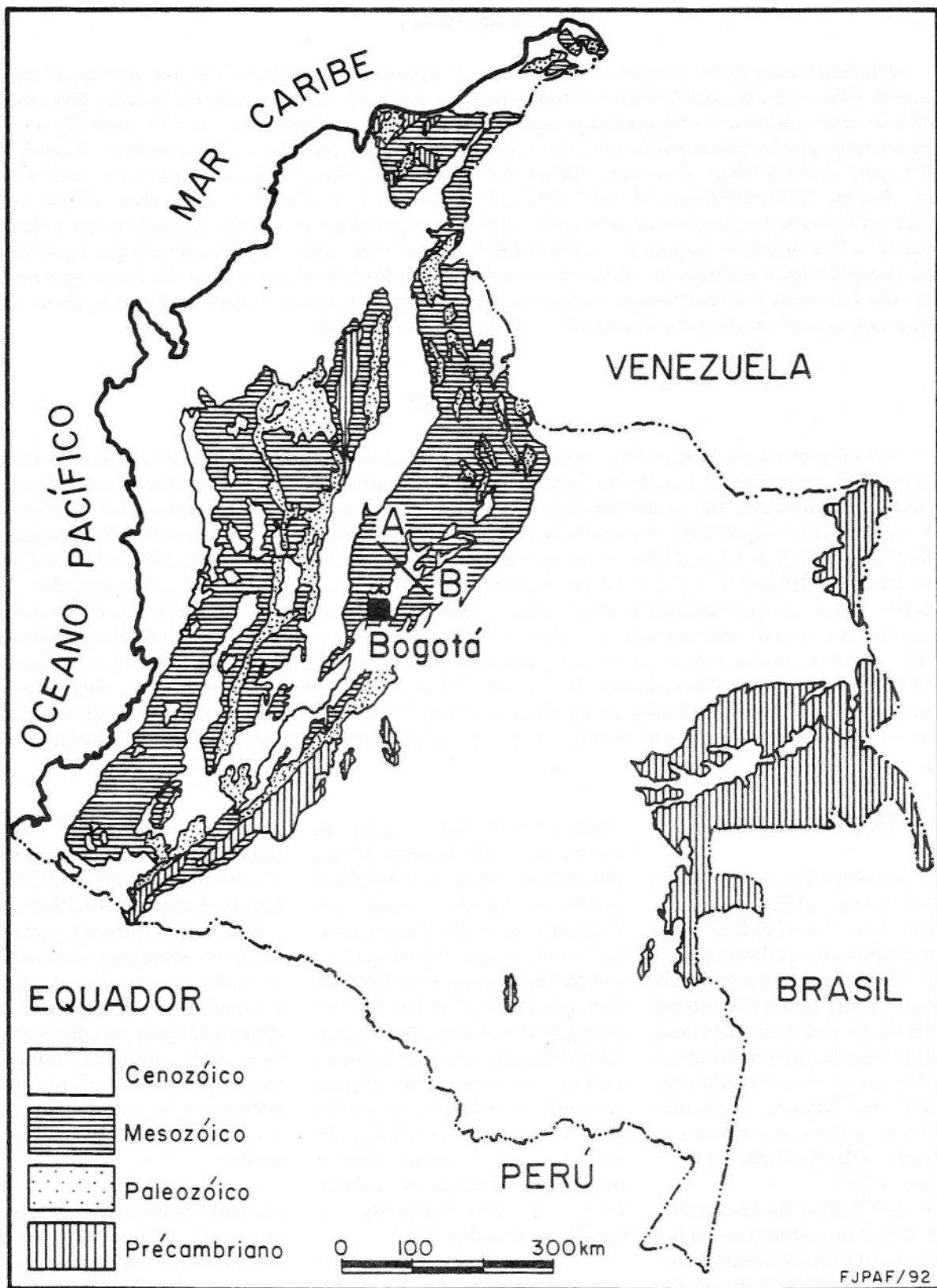


Figura 1 - Esboço geológico simplificado da Colômbia. Os pontos A e B encerram as principais jazidas de esmeralda localizadas, respectivamente, no Cinturão Esmeraldífero Ocidental e Oriental. (Modificado de Etayo, 1968 e do mapa geológico da Colômbia de Ingeominas, 1987).

tal presumivelmente da Mina de Chivor. Estas revelaram a presença de CO₂ (líquido e gasoso), de uma solução excessivamente salina e de difícil resfriamento, contendo, como minerais de saturação, halita e um pequeno grão mineral de alto índice de refração e birrefringência, posteriormente identificado como parisita (Roedder 1972). Temperaturas de aprisionamento maiores que 518°C foram estimadas por Roedder (1982) no caso dessa jazida. Ottaway et al. (1986) mostraram que as inclusões fluidas das esmeraldas de Muzo eram constituídas por uma solução contendo cerca de 40% de KCl e NaCl, este último sofrendo dissolução em 324±10°C, representando a temperatura de homogeneização total. Kozlowski et al. (1988) estudaram as inclusões fluidas da esmeralda de Somondoco, encontrando valores próximos à 470°C para a temperatura de homogeneização total, que deveriam sofrer correção de 100°C, a partir da estimativa de uma pressão de formação de 1 kbar.

Posteriormente, esses estudos foram intensificados, havendo, atualmente, inúmeros trabalhos que têm permitido uma maior aproximação das condições de mineralização e auxiliado na compreensão das características dos fluidos mineralizantes. Giuliani et al. (1992) discutem os dados microtermométricos das inclusões fluidas das esmeraldas de Coscuez e os resultados de estudos isotópicos de amostras das jazidas de Chincho, Coscuez, Yacopí e Tequendama, localizadas no Cinturão Ocidental, bem como da mina de Chivor, no Cinturão Oriental. Dados relativos às inclusões fluidas e cristalinas de

esmeraldas das jazidas de Muzo, Pacho e Yacopí foram apresentados por Ordóñez et al. (1992). Giuliani et al. (1993) tratam das inclusões fluidas das esmeraldas do depósito de Vega de San Juan. Ordóñez (1993) realizou um estudo pormenorizado sobre as inclusões cristalinas e fluidas das esmeraldas de Chivor, Coscuez, Muzo, Pacho e Yacopí, através da microtermometria, microscopia eletrônica de varredura, absorção no infravermelho e espectroscopia micro-Raman, entre outros métodos, apresentando, ainda, discussões sobre os aspectos genéticos desses depósitos. Resumos desses estudos podem ser encontrados em Ordóñez et al. (1994 a, b e c) e Bello et al. (1995). Os resultados detalhados dos estudos sobre as inclusões cristalinas e fases sólidas presentes nas inclusões fluidas de esmeraldas dessas jazidas encontram-se em Ordóñez et al. (1994 b). Em Cheillett et al. (1994) são apresentados resultados de datações ⁴⁰Ar/³⁹Ar para os depósitos de Coscuez e Quipama-Muzo, bem como do estudo de inclusões fluidas das esmeraldas de Coscuez, com estimativas das condições de P e T de formação.

Deve ser ressaltado que, de modo geral, a maioria dos depósitos de esmeralda conhecidos caracterizam-se por sua associação com rochas máficas e ultramáficas (ou seus derivados metamórficos) e com pegmatitos. No entanto, as esmeraldas da Colômbia foram formadas em uma situação geológica especial, ocorrendo em veios, lentes e bolsões, dispostos em rochas sedimentares marinhas. A inexistência de outras ocorrências similares impede correlações entre as jazidas colombianas e os mode-

los clássicos para a formação da esmeralda. Embora sejam conhecidas ocorrências de esmeralda em rochas carbonáticas no Paquistão (Radcliffe & Jan, 1985; Seal, 1988), ou associadas à dolomita, como em Santa Terezinha de Goiás (Mendes, 1989), certas características desses depósitos, relativas às rochas encaixantes, paragêneses, idades e mesmo à fonte do berílio, não permitem que sejam relacionados aos da Colômbia.

Na tentativa de contribuir para a maior compreensão dos aspectos genéticos desses depósitos, são apresentados, neste trabalho, novos dados sobre as inclusões fluidas presentes em esmeraldas das jazidas de Muzo, Coscuez e Chivor, bem como de amostras pertencentes às localidades de Pacho e Yacopí. Os resultados obtidos ampliaram o conhecimento das características físico-químicas do fluido mineralizante e, ao mesmo tempo, permitiram aprofundar a interpretação da gênese desses depósitos.

Os estudos microtermométricos foram desenvolvidos no Laboratório de Inclusões Fluidas do Instituto de Geociências da USP, tendo sido obtidos, ainda, alguns dados no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CDTN/CNEN, Belo Horizonte).

CONTEXTO GEOLÓGICO

Os Andes Colombianos são representados, na sua maior parte, pelas cordilheiras Ocidental, Central e Oriental, compostas por vários segmentos caracterizados por histórias geológicas distintas, desde o

Proterozóico até o Cenozóico.

Os cinturões esmeraldíferos Oriental e Ocidental estão localizados na parte central da Cordilheira Oriental da Colômbia, nas denominadas regiões do Guavio e do Território de Vásquez-Yacopí, respectivamente, as quais, por sua vez, situam-se nos estados de

Boyacá e Cundinamarca. O Cinturão Esmeraldífero Oriental é delineado pelas minas de las Cruces, Vega de San Juan, Chivor, Buena Vista, Mundo Nuevo, Gachalá e El Diamante, além de outras manifestações. No Ocidental, encontram-se os distritos mineiros de Muzo, Coscuez, Peñas Blancas

e Yacopí, além de várias manifestações, destacando-se as de La Corona, La Calichona, Pénjamo, Cooper, Aposentos e Pacho (Fig. 2).

Os dois cinturões apresentam dobras e sistemas de falhas com direção NNE, em correspondência com o *trend* estrutural da parte central da

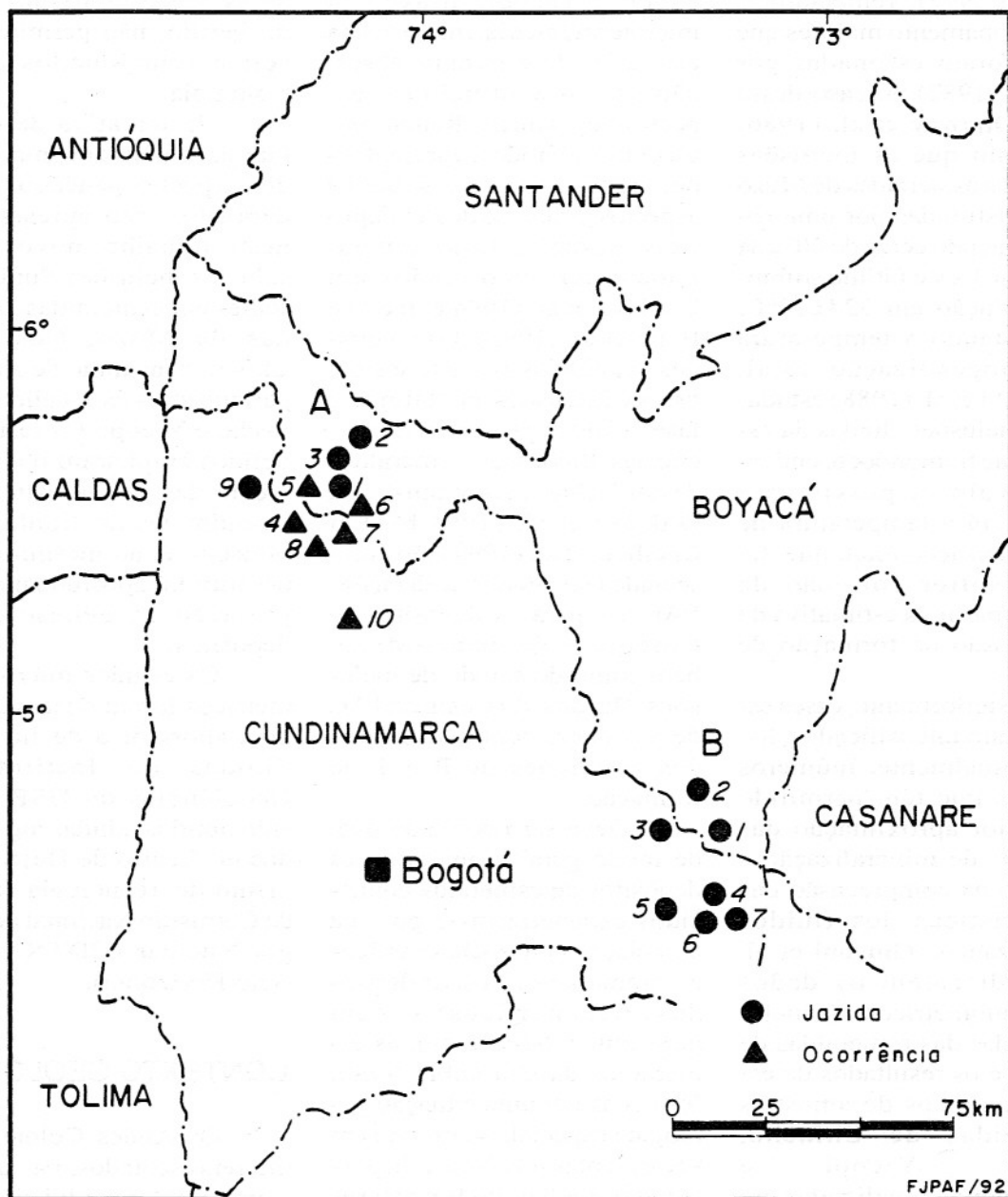


Figura 2 - Localização geográfica das jazidas e ocorrências de esmeralda da Colômbia. **Cinturão Esmeraldífero Ocidental (A)**: 1 - Muzo; 2 - Peñas Blancas; 3 - Coscuez; 4 - La Calichona; 5 - La Corona; 6 - Cooper; 7 - Pénjamo; 8 - Aposentos; 9 - Yacopí; 10 - Pacho. **Cinturão Esmeraldífero Oriental (B)**: 1 - Chivor; 2 - Buena Vista; 3 - Mundo Nuevo; 4 - Vega de San Juan; 5 - Gachalá; 6 - Las Cruces; 7 - El Diamante. (Extraído de Forero, 1987).

Cordilheira Oriental. De fato, todas as minas de esmeralda encontram-se localizadas nas próprias falhas regionais (NNE) ou próximo a elas. Escovar (1975) observou que, em Gachalá, as mineralizações de esmeralda são controladas tectonicamente, estando as áreas produtivas localizadas nas zonas de falha, ou a menos de 200 m das mesmas, quando ocorrem em brechas, em fraturas e veios, características essas que poderiam estender-se por todo o Cinturão Oriental. No Cinturão Ocidental, por outro lado, ainda não está suficientemente bem esclarecido o controle tectônico dessas mineralizações. Não obstante, observou-se que, neste cinturão, os depósitos encontram-se na crista de um anticlinal, que é cortado por três sistemas de falhas com direções gerais N20E-N50E.

As mineralizações são de idade terciária e associam-se a rochas sedimentares marinhas do Cretáceo Inferior (Fig. 3), fracamente metamorfozadas, pertencentes às unidades estratigráficas Calizas del Guavio e Lutitas do Macanal, ambas situadas na denominada região do Guavio, e às unidades Rosa Blanca e Paja, estas no Território de Vásquez-Yacopí.

A esmeralda ocorre, de modo geral, em bolsões, nódulos e lentes, freqüentemente relacionados a veios de calcita e brechas de falha em folhelhos carbonosos, siltitos e rochas carbonáticas. Os pacotes sedimentares que contêm as mineralizações de esmeralda possuem espessuras de até 10 cm, na região de Chivor, sendo superiores a 1 m, na de Muzo. Em ambos os casos, encontram-se fortemente fraturados, brechados e metassomatizados através de feldspatização e

carbonatação.

Também na parte central da Cordilheira Oriental, são encontradas mineralizações polimetálicas em veios, finas camadas ou lentes contendo sulfetos de Cu, Zn, Pb e Fe, encaixados em folhelhos negros do Cretáceo Inferior (Formações Lutitas do Macanal, Fômeque e Paja, entre outras). A seqüência estratigráfica dessa área é representada por uma sucessão de folhelhos, originalmente depositados em condições euxínicas de baixa energia, com intercalações locais de evaporitos e de arenitos de deposição mais rápida (Sarmiento, 1985).

Cinturão Esmeraldífero Oriental

O Cinturão Esmeraldífero Oriental apresenta direção N32E, com altitudes variando entre 900 e 2000 m. Os depósitos de Gachalá, situados no extremo sul do cinturão, encontram-se, aproximadamente, a 75 km a NEE de Bogotá; a partir desse ponto, o cinturão estende-se por 33 km em direção ao norte, ligando essas minas com as de Chivor. Diferentes autores (Escovar, 1975; Hall, 1978; Schwarz, 1992, entre outros) atribuem a mesma origem para os diversos depósitos desse cinturão, com base em suas semelhanças mineralógicas e geológicas.

As principais jazidas desse cinturão ocorrem nos calcários do Guavio (Distrito mineiro de Gachalá) e nos folhelhos pretos de Macanal (Distrito mineiro de Chivor), dentro de uma seqüência de argilitos pretos e cinzas, às vezes carbonáticos, com intercalações delgadas de siltitos, arenitos e, em menor proporção, de calcários (Escovar,

1975; Ulloa & Rodríguez, 1976; Beus, 1979, entre outros).

Na região do Guavio, as mineralizações de esmeralda têm sido quase sempre encontradas em brechas de falha, compostas por fragmentos de argilitos pretos e folhelhos cinza, com matriz mineralizada cimentada por caulinita, albita e pirita e, em menor proporção, em veios, os quais são mais freqüentes no distrito de Chivor. Tais mineralizações encontram-se relacionadas a zonas de dobramentos, fraturas e cruzamentos de falhas regionais e locais. Nas brechas, a esmeralda ocorre associada com quartzo, albita, pirita, material carbonoso, fluorita, magnesita, calcita e dolomita. A calcita apresenta-se na variedade "granizo", assim denominada pelos garimpeiros, constituindo um importante guia de mineralização local. Nos veios, destacam-se albita, geralmente com alterações para caulinita ou halloysita, pirita, esmeralda, quartzo e muscovita. Outros minerais, tais como calcita e muscovita com cromo, também têm sido identificados, sendo a calcita observada somente nos estratos produtores de esmeralda, situação esta semelhante à encontrada no depósito de Muzo, do Cinturão Ocidental.

Cinturão Esmeraldífero Ocidental

O Cinturão Esmeraldífero Ocidental, de direção N20E e altitudes entre 850 e 1020 m, é constituído por rochas sedimentares depositadas em bacias de subsidência do Cretáceo e Terciário Inferior (Fabre & Delaloye, 1983). As características geológicas regionais foram descritas por Ulloa (1980), que reconheceu seqüências marinhas cretáceas e uni-

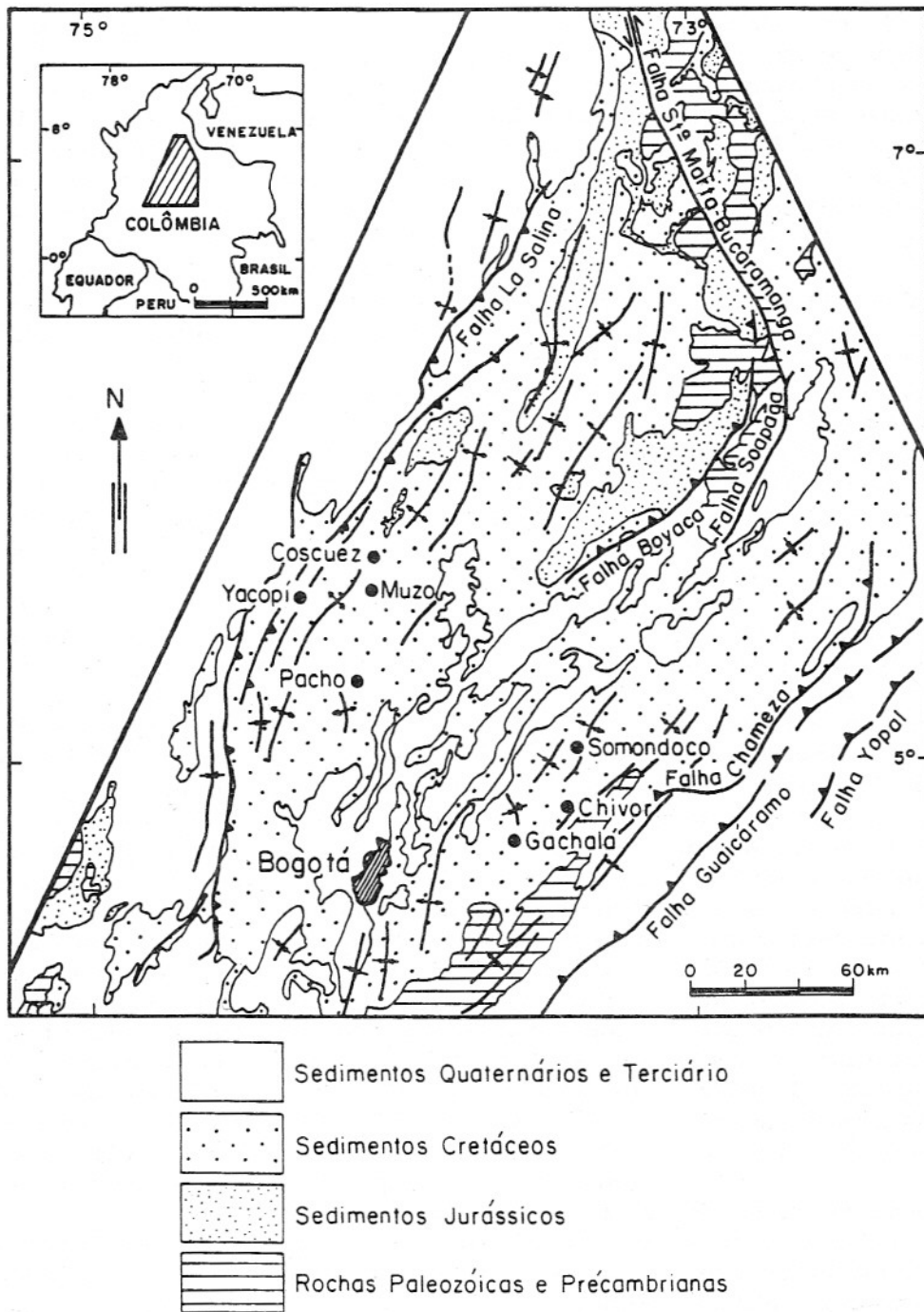


Figura 3 - Mapa geológico simplificado da região esmeraldífera da Colômbia (modificado de Dengo & Covey, 1993).

dades terciárias predominantemente continentais, pertencentes ao vale médio do Magdalena. Os principais distritos mineiros ocorrem em rochas sedimentares pertencentes às formações Paja e Rosa Blanca. Devido a semelhanças

no seu contexto geológico, mineralogia e paragêneses, Hall (1978) e Beus & Mineev (1972) sugeriram uma origem única para os depósitos da área Muzo - Coscuez. No entanto, ainda são escassos os conhecimentos sobre a estrutura geral

e o controle tectônico das mineralizações.

A esmeralda, nesses depósitos, é extraída quase que exclusivamente de veios carbonatados que cortam argilitos pretos carbonosos bem estratificados, ricos em pirita e

quartzo, pertencentes à Formação Paja, a qual foi depositada em ambiente marinho raso durante o Cretáceo Inferior (Ulloa, 1980). Nos veios, a esmeralda ocorre, principalmente, junto ao quartzo, albita, calcita, pirita, apatita, rutilo, minerais de terras raras (parisita), carvão, dolomita, fluorita e barita. As feições petrográficas dos veios, associadas às inclusões cristalinas presentes na esmeralda, sugerem que houve cristalização simultânea entre o hospedeiro e certos minerais englobados (Ordóñez et al., 1994 b).

INCLUSÕES FLUIDAS

Estudos microscópicos detalhados de esmeralda e quartzo das jazidas de Muzo, Pacho, Yacopí, Coscuez e Chivor revelaram a presença de grandes quantidades de inclusões fluidas trifásicas e polifásicas à temperatura ambiente, com dimensões variando desde alguns μm até mais de 0,4 mm. Suas morfologias são bastante variáveis, tendo sido observadas desde inclusões de contornos bem regulares, constituindo cristais negativos (inclusões de formas retangulares ou mesmo de canaliculos), até bastante irregulares, muitas vezes com feições indicativas de terem sofrido modificações posteriores ao aprisionamento, tais como escape de fluidos e estrangulamento. Possuem orientações paralelas, perpendiculares ou inclinadas em relação ao eixo *c* da esmeralda, podendo ocorrer em grupos isolados, ou dispostas ao longo das linhas de crescimento do cristal hospedeiro (inclusões primárias), ou, ainda, apresentando uma distribuição planar ao longo de fraturas cicatrizadas (inclusões secundárias e pseudosecundárias).

As inclusões fluidas dos cristais estudados são compostas por proporções variáveis de soluções aquosas salinas, CO_2 associado a algumas quantidades de N_2 , podendo englobar uma ou mais fases sólidas que, na maioria das vezes, representam minerais de saturação. De um modo geral, contêm proporções volumétricas de 75% de solução aquosa salina, de 10 a 15% de CO_2 (g), menos de 3% de CO_2 (l) e de 10 a 20% de minerais de saturação representados por halita, silvita e, em alguns casos, calcita (Ordóñez, 1993; Ordóñez et al., 1994 b e c).

DADOS MICROTERMOMÉTRICOS

A observação dos fenômenos de mudanças de fases dos fluidos das inclusões presentes em esmeralda e quartzo das jazidas estudadas foi, em muitos casos, dificultada pela salinidade elevada das soluções aquosas presentes. Conseqüentemente, quando submetidas ao resfriamento rápido, essas soluções permanecem, muitas vezes, em estado líquido metaestável, não chegando a sofrer congelamento, nem mesmo quando as temperaturas atingem valores de -180°C . Durante a etapa de resfriamento, é frequente, também, a formação de novas fases de saturação, tais como sais hidratados, ou mesmo outros sólidos, provenientes dos íons dissolvidos em grande proporção, acentuando, assim, a dificuldade de observação das transformações de fase, em baixas temperaturas. Desse modo, foi necessário resfriar-se lentamente as amostras, o que minimizou as dificuldades apontadas, sem, contudo, eliminá-las totalmente.

A visualização do próprio

CO_2 foi, também, dificultada em inclusões que possuem a bolha interna escurecida ou halos escurecidos ao seu redor, devido a reflexões internas causadas pela espessura das inclusões, ou mesmo à presença de outros voláteis junto à fase carbônica. Esses compostos foram, em alguns casos, confirmados através de análises por espectroscopia micro Raman, que permitiu a identificação de N_2 , em certas amostras (Ordóñez, 1993).

Temperatura de fusão do CO_2 - TfCO_2

As TfCO_2 das inclusões fluidas das jazidas de Muzo, Pacho e Chivor (Fig. 4) apresentaram variações de $-58,2$ a $-56,4^\circ\text{C}$, de $-57,4$ a $-56,6^\circ\text{C}$ e de $-57,4$ a $-56,6^\circ\text{C}$, respectivamente. Os valores inferiores à temperatura do ponto triplo do CO_2 puro ($-56,6^\circ\text{C}$) são indicativos da presença de outros voláteis associados, os quais, por ocorrerem em quantidades subordinadas, não puderam ser detectados pela microtermometria. Dados de espectroscopia micro Raman (Ordóñez, 1993) mostraram a presença de N_2 nessas inclusões e, ainda, a existência de pequenas quantidades de CO_2 e N_2 , também no caso de Yacopí.

O estudo de inclusões das amostras de Coscuez, através da microtermometria e da espectroscopia micro Raman (Ordóñez, 1993), indicaram serem elas constituídas essencialmente por soluções aquosas salinas, contendo, localmente, pequenas proporções de CO_2 .

Temperatura de homogeneização do CO_2 - ThCO_2

Os valores obtidos para as ThCO_2 das inclusões fluidas

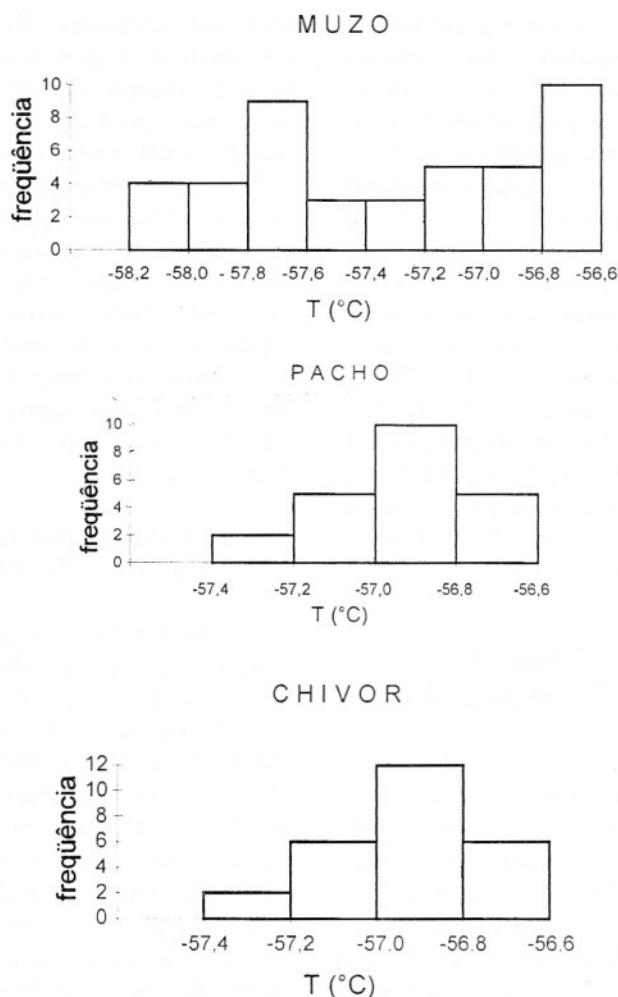


Figura 4 - Histogramas de freqüência das temperaturas de fusão do CO₂ presente nas inclusões fluidas das esmeraldas de Muzo, Pacho e Chivor.

das esmeraldas colombianas, onde foi possível observar esse fenômeno, encontram-se representadas na Figura 5. Observa-se, nessa figura, que as maiores freqüências de medidas variaram entre 20,6 e 23,0°C, no caso de Muzo, de 20,6 a 22,2°C, em Pacho, e de 20,6 a 23,0°C, em Chivor. Como foi discutido anteriormente, não foi possível determinar pela microtermometria a presença do CO₂ nas inclusões de esmeraldas de Coscuez e Yacopí.

As médias dos valores mais freqüentes dessas temperaturas, associadas aos tipos de homogeneização observados,

permitiram a determinação das densidades do CO₂ em amostras dos três depósitos, com base na seção T-1/d do diagrama P-V-T, de Valacovich & Altunin (1968, in Shepherd et al., 1985), para o sistema puro. Desse modo, no caso de Muzo e Pacho, onde a homogeneização desse componente ocorreu para a fase gasosa, foram obtidas densidades médias de CO₂ em torno de 0,2 g/cm³, ao passo que, em Chivor, onde o CO₂ homogeneizou para o estado líquido, suas densidades médias são bem superiores, situando-se ao redor de 0,76 g/cm³ (Ordóñez, 1993; Bello et al., 1995).

Temperatura de homogeneização relativa às fases fluidas

A homogeneização relativa às fases fluidas ocorreu sempre pelo desaparecimento da fase rica em CO₂ (Muzo, Pacho e Chivor), ou do vapor (Coscuez e Yacopí). Os resultados encontram-se representados na Figura 6, onde podem ser observadas as seguintes variações de temperatura: entre 200 e 260°C, em Muzo, com valores mais freqüentes entre 210 e 240°C; de 190 a 240°C, em Pacho, com maiores freqüências de medidas entre 210 e 230°C; em Yacopí, foram obtidas temperaturas entre 170 e 210°C, sem definição de um pico de maior freqüência; em Chivor, os valores situam-se entre 170 e 250°C, com maiores quantidades de medidas entre 190 e 220°C. Em Coscuez, essas temperaturas variaram de 170 a 230°C, com pico entre 190 e 210°C. As temperaturas de homogeneização relativas às fases fluidas foram sempre inferiores às de dissolução dos minerais de saturação, não representando, portanto, a homogeneização total do sistema.

Composição das soluções aquosas

Os tipos de íons dissolvidos na fase aquosa das inclusões fluidas (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, etc.) podem ser obtidos, com alguma aproximação, através das medidas das temperaturas do ponto eutético (Te) da solução.

Em todas as amostras estudadas, os valores de Te foram, invariavelmente, muito baixos, como pode ser visto na Figura 7. Em Muzo, as Te variaram entre -60 e -48°C, havendo freqüências maiores de medidas

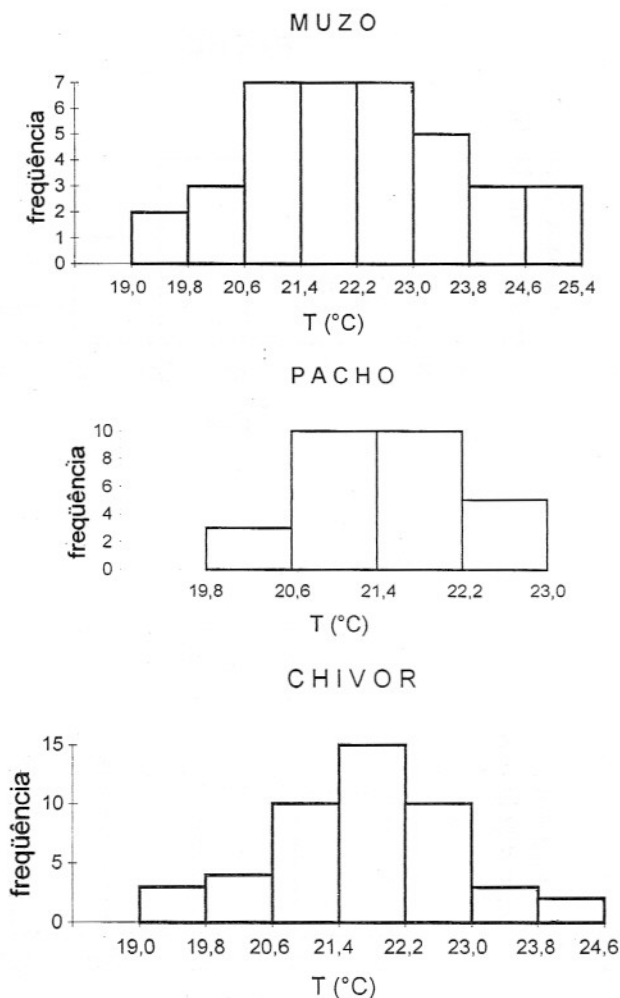


Figura 5 - Histogramas de freqüência das temperaturas de homogeneização do CO₂ para as Jazidas de Muzo, Pacho e Chivor.

entre -52 e -50°C. No caso de Pacho, Coscuez e Chivor, as variações das Te são bastante semelhantes entre si (-65 a -60°C) e, em Yacopí, essas temperaturas situam-se na faixa de -66 a -59°C.

Essas temperaturas baixas indicam a existência de uma mistura complexa de íons dissolvidos na fase aquosa (Roedder, 1984; Shepherd et al., 1985), sugerindo, à primeira vista, a presença do Ca²⁺, Mg²⁺ e talvez o Al³⁺, responsáveis, em parte, pela depressão nas Te. Outros íons, tais como o Na⁺ e K⁺, estão certamente presentes, uma vez que é constante a ocor-

rência de minerais de saturação, tais como halita e silvita (Ordóñez, 1993; Ordóñez et al., 1994 c; Bello et al., 1995). A distinção entre esses minerais pode ser feita durante a criometria, uma vez que o cristal de halita normalmente sofre deformações pelo aparecimento da fase hidrohálita (NaCl.2H₂O) ao seu redor, o que não ocorre com a silvita, pois, geralmente, não são formados sais hidratados de potássio.

Estudos realizados por microscopia eletrônica de varredura, com análises dos produtos resultantes da evaporação da fase aquosa saturada, em inclu-

sões abertas (Ordóñez et al., 1994 b), confirmaram a presença dos íons Na⁺, K⁺ e Ca²⁺.

Deve ser destacado que, na jazida de Yacopí, as inclusões fluidas apresentaram, principalmente, a silvita como mineral de saturação, observando-se, também, a halita e a calcita, localmente. Nas outras jazidas estudadas, a halita representa o principal mineral de saturação, ocorrendo, ainda, a calcita e, algumas vezes, a silvita.

Salinidades

As salinidades das soluções aquosas, em termos equivalentes à porcentagem em peso do NaCl, determinadas a partir das temperaturas de dissolução dos sais de saturação (Tds), representam, também, a homogeneização total das inclusões. Estas situaram-se, de modo geral, entre 280 e 380°C nas inclusões de Muzo, Pacho, Coscuez e Yacopí, obtendo-se variações de salinidades equivalentes a 37-42% em peso do NaCl (Ordóñez et al., 1994 c; Bello et al., 1995). Nas inclusões de Chivor, onde as Tds mais freqüentes encontram-se entre 340 e 380°C (Fig. 8), foram obtidas salinidades equivalentes a 41-44% em peso de NaCl.

As salinidades foram determinadas nessa primeira aproximação em termos equivalentes à porcentagem em peso de NaCl, uma vez que não existem dados experimentais para sistemas complexos, como no caso das inclusões estudadas. Numa melhor aproximação, a análise das salinidades pode ser realizada, considerando-se combinações de sistemas relativamente simples, tais como o composto por H₂O + NaCl + CaCl₂, investigado por Vanko et al. (1988) e Williams-Jones &

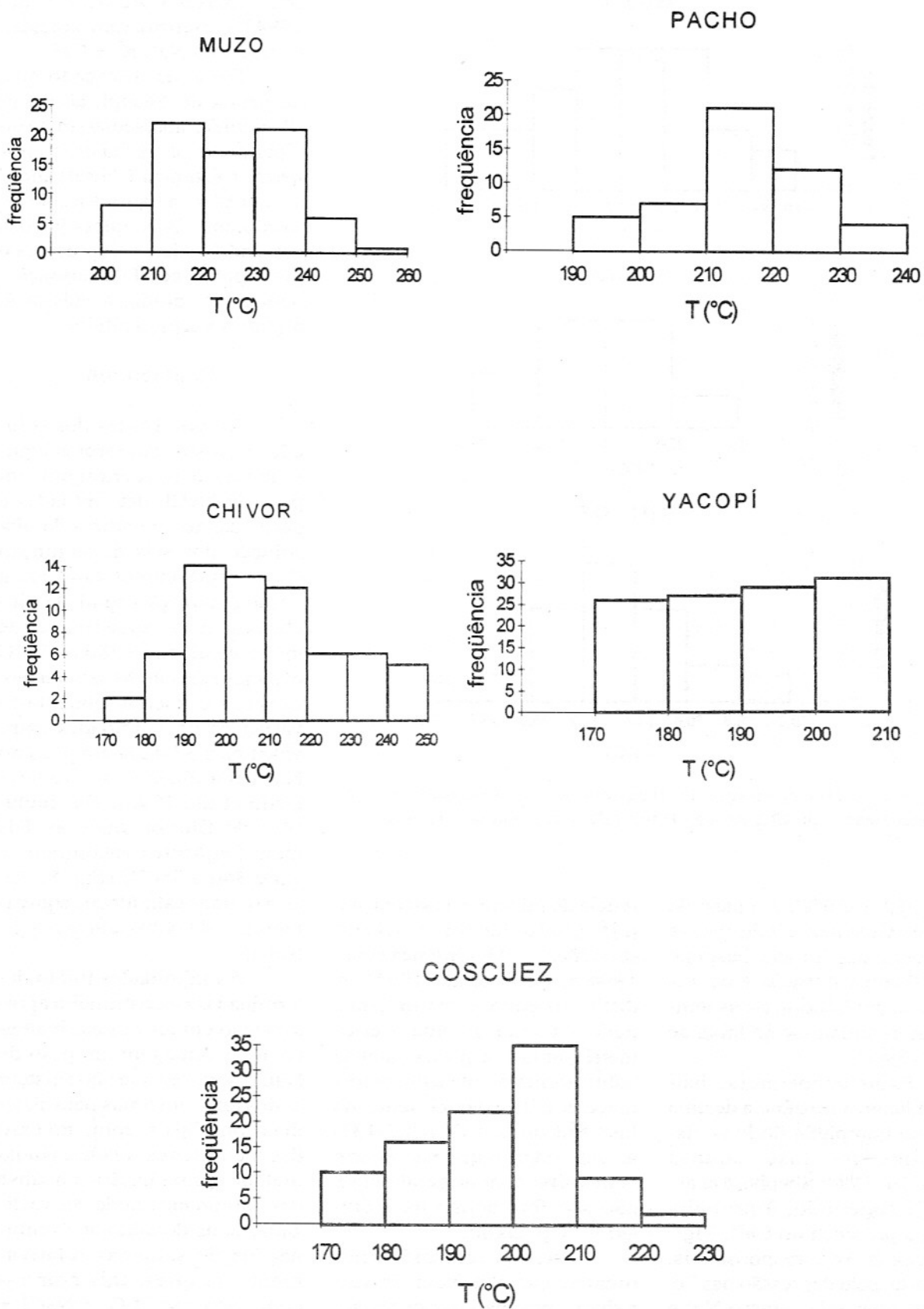


Figura 6 - Histogramas de freqüência das temperaturas de homogeneização relativas às fases fluidas das inclusões de Muzo, Pacho, Chivor, Yacopi e Coscuez.

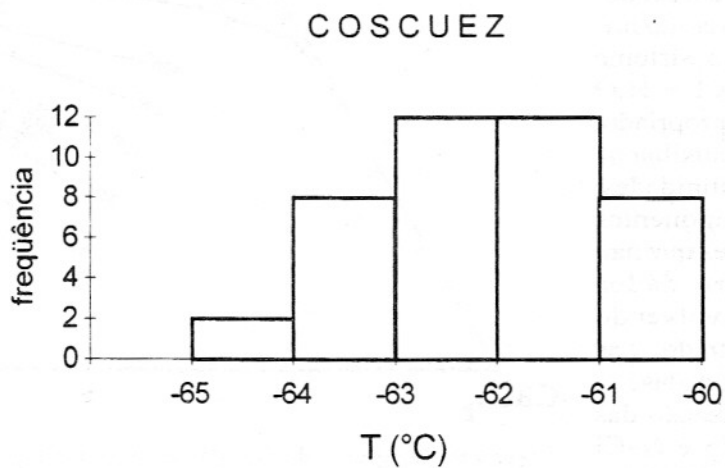
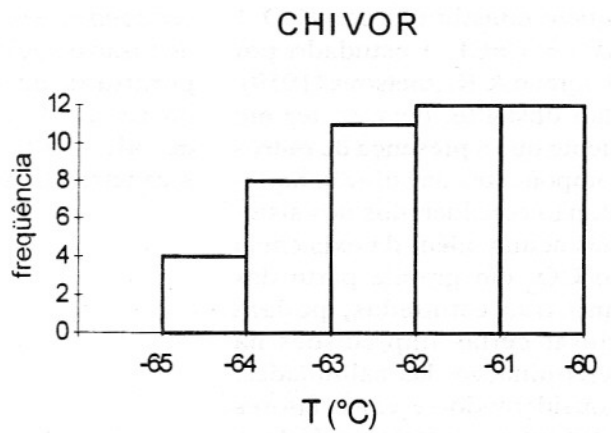
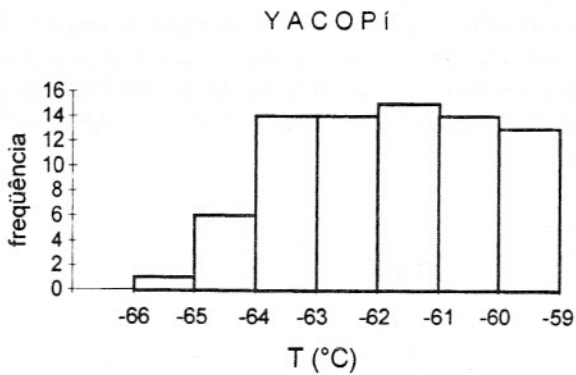
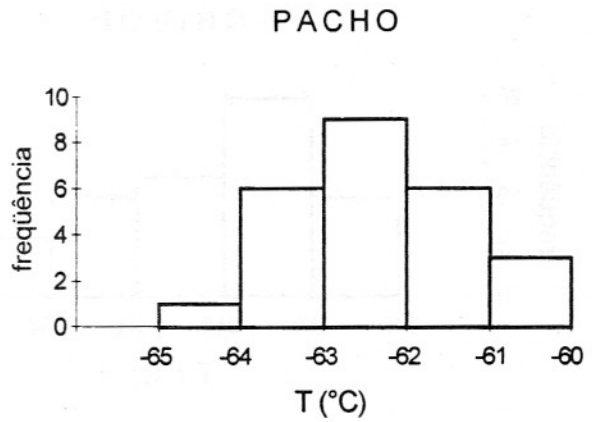
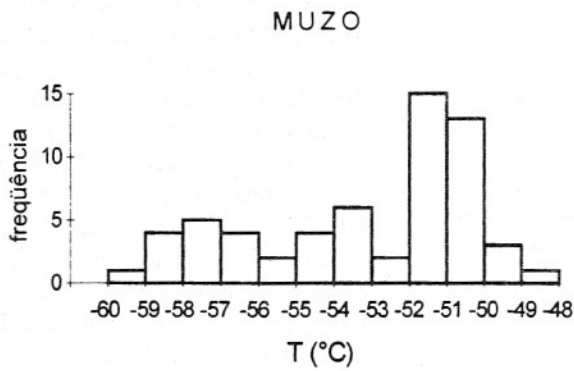


Figura 7 - Histogramas de frequência das temperaturas relativas ao ponto eutético das soluções aquosas presentes nas inclusões fluidas de Muzo, Pacho, Yacopí, Chivor e Coscuez.

CHIVOR

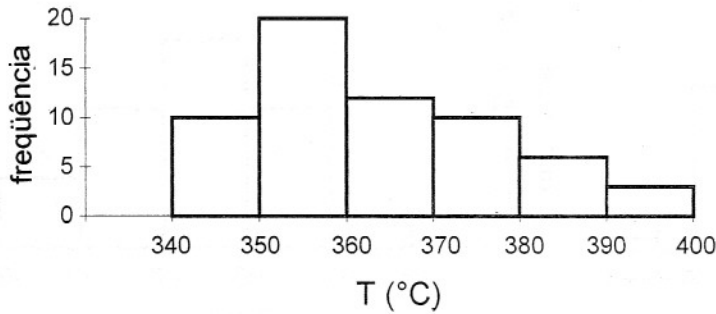


Figura 8 - Histograma de frequência das temperaturas de dissolução da halita presente nas inclusões fluidas da esmeralda da jazida de Chivor.

Sansom (1990), bem como aquele constituído por $H_2O + KCl + CaCl_2$ e estudado por Bergman & Kuznetsova (1959). Não obstante, deve-se ter em mente que a presença de outros componentes na solução aquosa, não considerados nos sistemas acima, além da existência do CO_2 em grande parte das amostras estudadas, podem causar certas imprecisões na determinação das salinidades. Considerando-se esses fatores limitantes, o sistema $H_2O + NaCl + CaCl_2$ (Fig. 9) é o que mais se ajusta no caso de Muzo, Pacho e Chivor, tendo em vista a presença dominante da halita. Em Yacopí, que contém predominantemente silvita como mineral de saturação, o sistema ternário $CaCl_2 + KCl + H_2O$ (Fig. 10) é o mais apropriado. Tais modelos podem auxiliar na determinação das salinidades, em função dos componentes mencionados, uma vez que não existe na literatura dados termodinâmicos envolvendo todos os íons encontrados nas inclusões fluidas estudadas.

Para a determinação das proporções de $CaCl_2$ e $NaCl$ nas soluções aquosas das inclusões fluidas de Muzo, Pacho, Coscuez e Chivor, e de $CaCl_2$ e

KCl , no caso de Yacopí, devem ser conhecidas as temperaturas de fusão do gelo (Tfg) e as temperaturas de dissolução da halita e/ou silvita (Vanko et al., 1988; Bergman & Kuznetsova, 1959). No primei-

ro caso, deve ser levada, ainda, em consideração a formação da hidrohalita com o resfriamento.

Deve ser observado que, devido a complexidade do sistema químico que envolve as soluções aquosas e a ocorrência de fenômenos de metaestabilidade, a determinação precisa das Tfg só pode ser realizada em algumas inclusões. Os valores de Tfg, Th(lg), Te e Td da halita/silvita, bem como as proporções dos componentes determinados em cada caso, encontram-se nas Tabelas 1 e 2.

Condições de aprisionamento

Conhecendo-se as características composicionais das inclusões fluidas e as suas temperaturas de homogeneização total, as condições de pressão

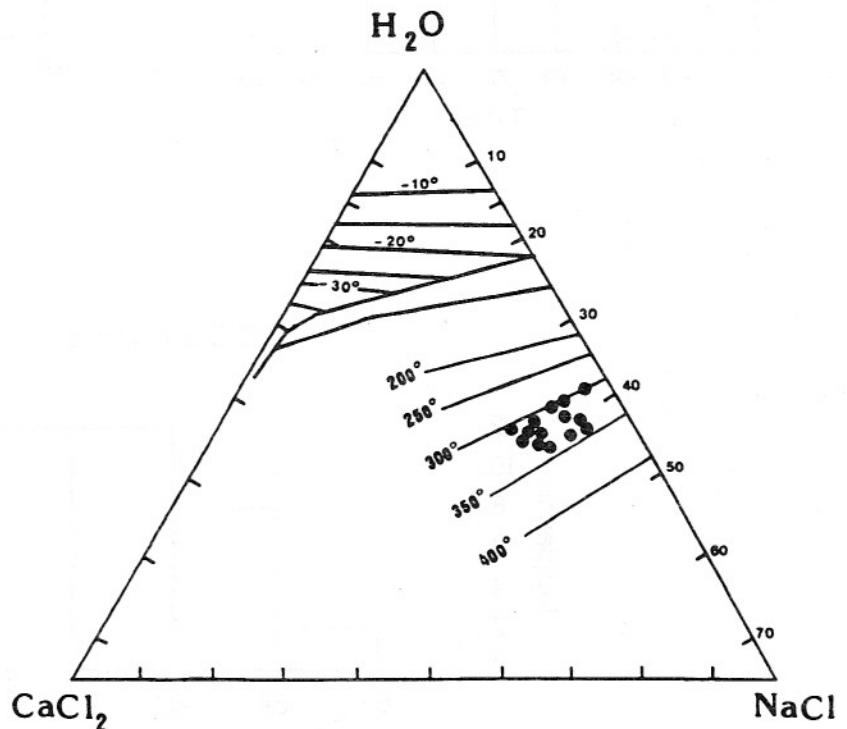


Figura 9 - Diagrama de fases para o sistema $H_2O-CaCl_2-NaCl$ (Vanko et al., 1988), mostrando as composições das soluções aquosas das inclusões fluidas das esmeraldas de Muzo, Pacho, Chivor e Coscuez, obtidas a partir das temperaturas de fusão do gelo e de dissolução da halita.

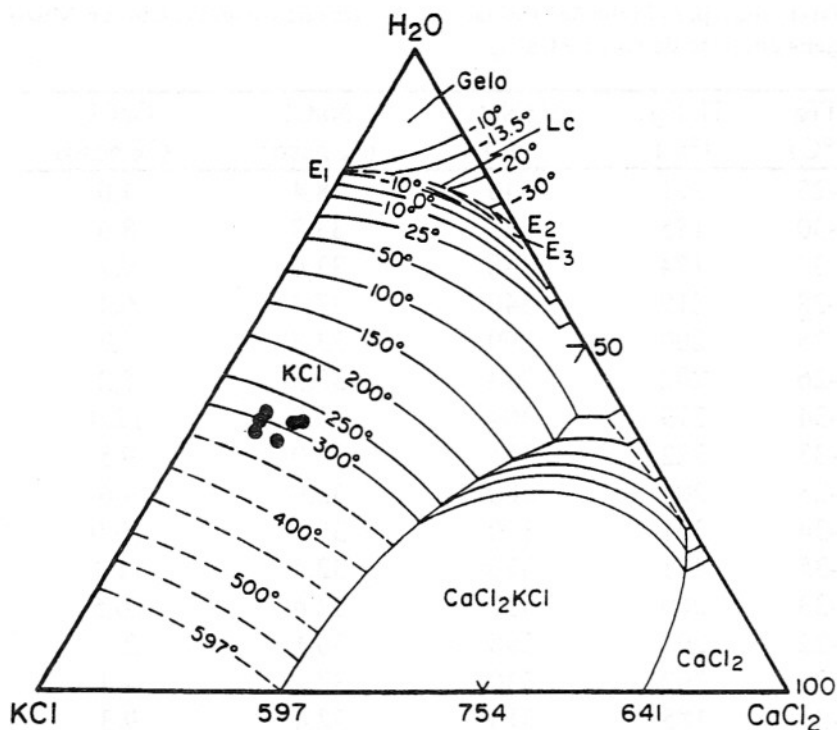


Figura 10 - Diagrama de fases para o sistema H_2O -KCl- $CaCl_2$ mostrando dados de inclusões fluidas de Yacopí (modificado de Bergman & Kuznetsova, 1959). E_1 , E_2 e E_3 representam os pontos eutéticos, sendo L_c , a linha cotética. (Temperaturas em $^{\circ}C$).

mínima de aprisionamento podem ser determinadas com base na comparação dos resultados microtermométricos obtidos com os parâmetros P-V-T-X de sistemas estudados experimentalmente. Entretanto, deve ser ressaltado que, para a determinação dessas pressões, foram necessárias várias simplificações, devido a inexistência de um modelo composicional complexo que represente aquele referente às inclusões estudadas.

Uma estimativa das pressões reinantes durante a formação da esmeralda foi realizada, utilizando-se o modelo proposto por Solovova et al. (1992), válido para o sistema H_2O -NaCl. Esses autores correlacionaram a pressão mínima de formação de uma inclusão fluida com a temperatura de

homogeneização total referente à dissolução do sal (halita) e com a temperatura de homogeneização relativa às fases fluidas. Considerando-se dessa forma os intervalos de maiores frequências de valores das temperaturas mencionadas, foram determinadas as seguintes condições de aprisionamento (Fig. 11):

- Yacopí - Th_{tot} de 290 a $320^{\circ}C$ e pressões de 1,2 a 1,4 kbar;
- Coscuez - Th_{tot} de 300 a $330^{\circ}C$ e pressões de 1,4 a 1,8 kbar.
- Muzo - Th_{tot} de 330 a $350^{\circ}C$ e pressões de 1,3 a 1,8 kbar.
- Pacho - Th_{tot} de 310 a $350^{\circ}C$ e pressões de 1,1 a 1,7 kbar.
- Chivor - Th_{tot} de 340 a $380^{\circ}C$ e pressões de 1,7 a 2,6 kbar.

De acordo com Hall (1976), a pressão total máxima estaria situada em torno de 2

kbar, considerando-se a espessura da seqüência estratigráfica subjacente. Giuliani et al. (1992) estimaram, com base na idade dos depósitos obtida por Cheilletz et al. (1991), uma espessura máxima de 4200 m de cobertura na época de sua formação, o que implicaria numa pressão litostática de 1,0 kbar. Cheilletz et al. (1994), por outro lado, apontam o intervalo de pressão situado entre 1,06 e 1,12 kbar como o mais representativo para a pressão litostática. Considerando a existência de veios de extensão contendo esmeralda, os autores sugerem que pressões confinantes hidrostáticas ($P_{fluido} < P_{sólidos}$) poderiam ter prevalecido durante o preenchimento dos veios.

Observa-se, desse modo, que a utilização do modelo de Solovova et al. (1992) conduziu a intervalos de pressão relativamente coerentes, quando comparados aos obtidos pelos autores mencionados acima, apesar das imprecisões decorrentes da simplificação do sistema.

ORIGEM E SIGNIFICADO GEOLÓGICO

Várias são as hipóteses a respeito da origem dos fluidos mineralizadores e da gênese da esmeralda. Medina (1970) e Escovar (1975) acreditam que esses fluidos derivaram de misturas de águas meteóricas e soluções conatas marinhas, as quais assimilaram o Cr e o Be por lixiviação dos folhelhos negros encaixantes. Barriga (1948) explica a origem a partir de soluções evaporíticas, sugerindo a existência de relações entre as formações esmeraldíferas e as jazidas de sal, as quais foram correlacionadas estratigraficamente por McLaughlin &

Tabela 1 - Dados de Te, Tfg, Th(lg), Td (halita), para inclusões fluidas de amostras de Coscuez, Chivor, Muzo e Pacho, com as respectivas porcentagens em peso de NaCl e CaCl₂.

Amostra Procedência	Te (°C)	Tfg (°C)	Th (lg) (°C)	Td (NaCl) (°C)	NaCl (% peso)	CaCl ₂ (% peso)
Coscuez 1	-62	-25	221	340	38,4	4,0
Coscuez 2	-60	-30	185	322	33,9	8,6
Coscuez 3	-60	-33	174	348	33,6	9,1
Coscuez 4	-62	-28	219	340	37,4	6,4
Chivor 1	-60	-26	200	299	33,7	5,7
Chivor 2	-61	-26	202	314	35,5	5,2
Chivor 3	-60	-34	219	304	30,0	12,0
Chivor 4	-60	-33	222	331	35,0	9,5
Muzo 1	-58	-25	201	300	33,9	4,6
Muzo 2	-54	-34	221	340	35,5	10,0
Muzo 3	-52	-35	211	320	32,4	11,1
Muzo 4	-54	-33	209	317	32,4	10,5
Pacho 1	-60	-22	207	298	36,1	2,1
Pacho 2	-61	-25	202	330	37,1	4,4
Pacho 3	-60	-31	185	315	32,4	9,3
Pacho 4	-62	-34	194	319	32,4	11,0

Tabela 2 - Dados de Te, Tfg, Th(lg), Td(silvita) relativos à inclusões fluidas de amostras de Yacopí, e as respectivas porcentagens em peso de KCl e CaCl₂.

Amostra	Te (°C)	Tfg (°C)	Th(lg) (°C)	Td(KCl) (°C)	KCl (% peso)	CaCl ₂ (% peso)
Yacopí 1	-60	-20	185	290	46,5	10,0
Yacopí 2	-61	-19	184	300	48,0	9,5
Yacopí 3	-62	-33	200	310	48,6	9,4
Yacopí 4	-60	-30	182	313	45,6	13,0
Yacopí 5	-60	-34	180	282	45,0	14,0
Yacopí 6	-61	-32	210	310	45,5	14,5

Arce (1971). Beus & Mineev (1972) sugerem que as jazidas de esmeralda pertencem a veios formados a baixas temperaturas, a partir de soluções mineralizantes epitermais, provenientes de uma fonte endógena profunda. Vários autores (Burgl, 1961; Ulloa, 1980; e Albers et al., 1983, in Forero, 1987) discutem a existência de uma relação entre as mineralizações e os corpos plutô-

nicos básicos, observados próximos a Muzo, nas localidades de Cáceres e La Corona. No entanto, Fabr e & Delaloye (1983) comprovaram, a partir de datações radiométricas, que essas intrusões são provenientes de atividade magmática profunda, gerada durante o Cretáceo Inferior e, possivelmente, até o Cenomaniano, o que não permite correlacioná-las com as mineralizações de

esmeralda que são do Terciário Inferior. Hall (1976) levantou a hipótese de ter havido uma interação entre os fluidos quentes, gerados por atividades magmáticas, e os corpos evaporíticos, causando a dissolução, transporte e deposição dos íons em regiões de cruzamentos de falhas. Segundo esse autor, o único magmatismo conhecido até o presente, e que estaria provavelmente relacio-

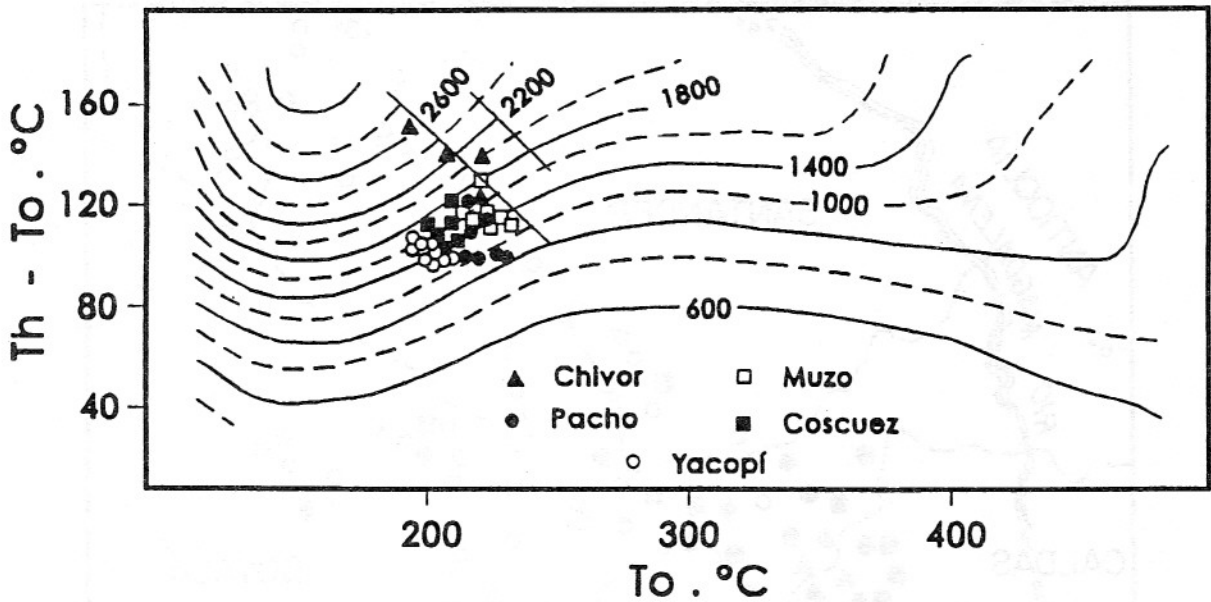


Figura 11 - Variação das curvas isobáricas em diagrama que relaciona $T_h - T_0$ e T_0 , onde T_0 corresponde à temperatura de homogeneização relativa às fases fluidas e T_h à temperatura de dissolução dos minerais de saturação (extraído de Solovova et al., 1992), com representação dos pontos relativos às inclusões fluidas das esmeraldas das jazidas estudadas. (Temperaturas em °C).

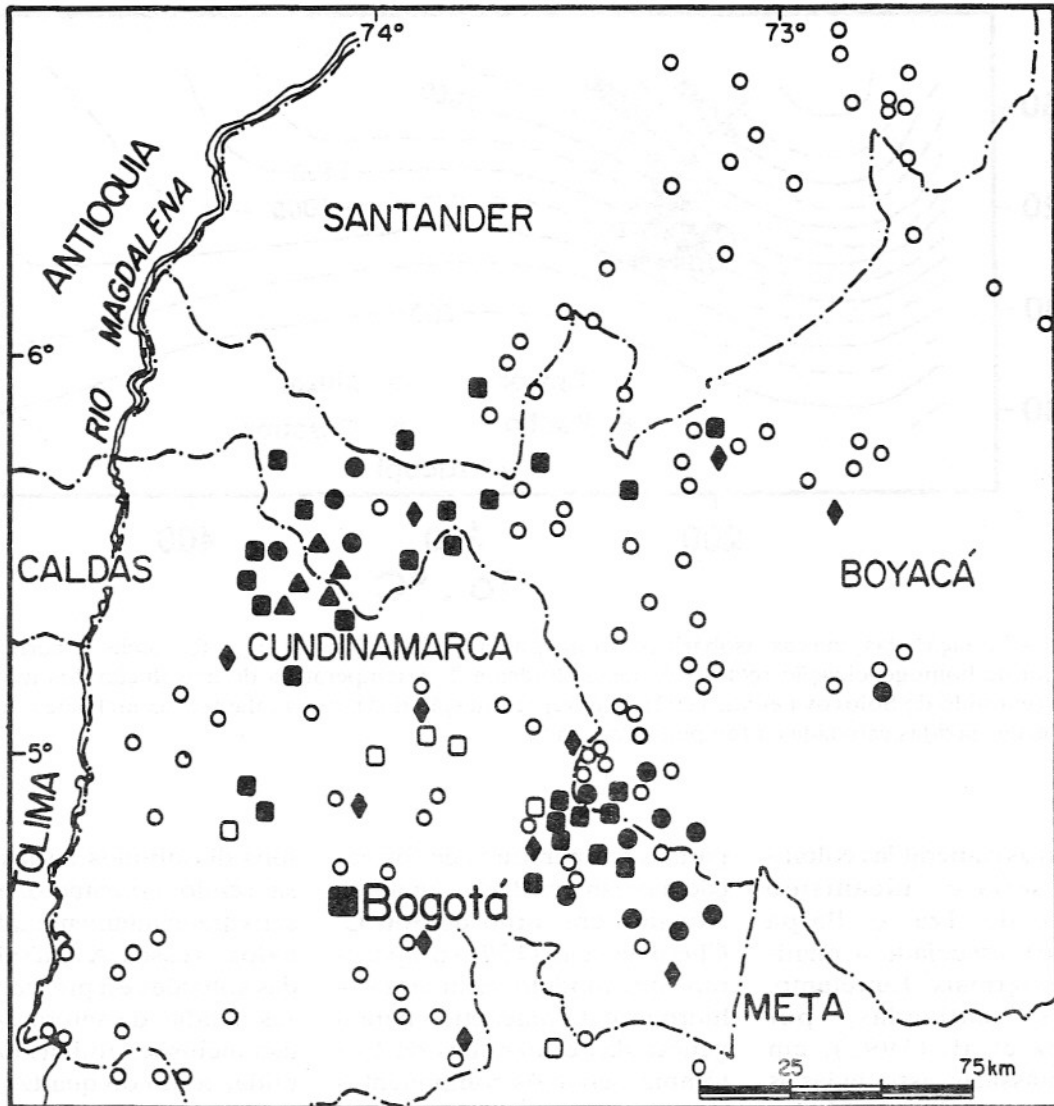
nado com as esmeraldas colombianas, seria o vulcanismo riolítico de Iza e Paipa (Plioceno), associado a manifestações termais. Entretanto, datações realizadas, por Cheilletz et al. (1991), em micas potássicas, associadas às esmeraldas, mostram idades relativas ao Eoceno Superior - Oligoceno Inferior, invalidando a hipótese proposta por Hall (1976). Giuliani et al. (1992), através de estudos isotópicos realizados em amostras de diversas jazidas da região, evidenciaram que os fluidos mineralizantes teriam uma possível contribuição de águas de formação de bacias sedimentares, ou de soluções provenientes de metamorfismo de rochas sedimentares, sendo o carbono derivado das rochas carbonatadas e da matéria orgânica. Esses autores consideraram, como mais provável, uma origem a partir de fluidos metamórficos, com base nos valores obtidos

para as temperaturas de formação das esmeraldas, os quais se situaram em torno de 300°C. Cheilletz et al. (1994) propuseram um modelo sedimentar - hidrotermal epigenético para a gênese das esmeraldas da Colômbia, sendo os componentes metálicos (Be-Cr-V) derivados dos folhelhos negros encaixantes. Ordóñez (1993), com base nas considerações estruturais discutidas anteriormente, propôs que o berílio poderia ter sido proveniente da lixiviação das rochas do embasamento, típicas de crosta continental, devido a migração das soluções originais até níveis profundos, através de falhamentos relacionados a eventos tectônicos do Cretáceo ou Terciário.

Os dados obtidos neste trabalho mostram que existem algumas diferenças nas características das inclusões fluidas das jazidas estudadas, no que diz respeito à composição global e, mais especificamente, aos

íons dissolvidos na fase aquosa, sendo, no entanto, evidente seu caráter altamente salino, em todos os casos. A alta salinidade das soluções e a presença de fases sólidas de saturação, tanto nas inclusões fluidas da esmeralda, como do quartzo associado, permitem sugerir a existência de associações entre o fluido mineralizante e os diversos corpos evaporíticos do Cretáceo, amplamente distribuídos na região (Fig. 12). Desse modo, as soluções mineralizantes poderiam estar, de algum modo, relacionadas a águas conatas marinhas, acumuladas junto aos sais precipitados nas bacias sedimentares e que originaram os corpos evaporíticos, as quais podem ter sido modificadas por metamorfismo, o que também encontra apoio nos resultados dos estudos de Giuliani et al. (1992).

Essas soluções teriam migrado até níveis profundos (Ordóñez 1993) e, nesse proces-



- | | |
|-------------------------|-----------------------------------|
| ○ - Fonte Salina | □ - Mina de Sal |
| ● - Jazida de Esmeralda | ▲ - Ocorrência de Esmeralda |
| ◆ - Fonte Hidrotermal | ■ - Mineralização de Pb, Zn e Cu. |

Figura 12 - Localização dos depósitos e/ou ocorrências de esmeralda da Colômbia, dos corpos evaporíticos e das ocorrências de Pb, Zn, Cu e Ag, amplamente distribuídos nas áreas adjacentes às mineralizações de esmeralda (modificado de Forero, 1987; Escovar, 1975).

so, aqueceram-se, pelo gradiente térmico, assimilando pequenas quantidades de elementos químicos das rochas circundantes, modificando suas características originais. Essas soluções, contendo oxigênio dissolvido, teriam oxidado parte dos hidrocarbonetos das rochas sedimentares pré-existentes, as

quais seriam a fonte de N_2 e CO_2 presentes nas inclusões fluidas. As soluções salinas aquecidas e altamente mineralizadas ascenderam ao longo de falhas, misturando-se com águas sulfatadas e carbonatadas provenientes dos níveis mais elevados, gerando, dessa forma, as mineralizações esmeraldíferas e

polimetálicas nas regiões próximas ou nos cruzamentos das grandes falhas regionais. Por esse processo, podem ser explicados os resultados obtidos para as temperaturas de homogeneização total, que variaram de 300 a 360°C, atingindo, às vezes, valores maiores que 400°C, e que representam, de modo

aproximado, as temperaturas de formação das esmeraldas.

Observando-se as pressões obtidas pelo estudo das inclusões fluidas, nota-se uma certa diferença nos valores relativos às várias jazidas. Esses dados parecem sugerir que a cristalização da esmeralda ocorreu em níveis crustais distintos e, conseqüentemente, sob pressões litostáticas diferentes. Essa possibilidade não pode ser excluída, uma vez que, nos flancos da Cordilheira Oriental, os estratos das rochas sedimentares aflorantes possuem idades distintas. No flanco oriental, onde se encontra a jazida de Chivor, afloram rochas mais antigas e, conseqüentemente, de maior profundidade, em relação ao flanco ocidental, explicando as condições mais elevadas de temperatura e pressão reinantes

durante a formação da esmeralda dessa jazida.

As salinidades elevadas das inclusões fluidas e a presença das mineralizações polimetálicas nas formações sedimentares (Paja e Lutitas do Macanal) que contêm as esmeraldas (Sarmiento, 1985), parecem indicar misturas de águas conatas com soluções mais superficiais. A interação dessas soluções com as rochas encaixantes produziram as composições determinadas neste estudo.

A relativa similaridade entre as medidas microtermométricas obtidas para esmeraldas colombianas, tanto do Cinturão Oriental, como do Ocidental, sugerem que a mineralização, em todos os casos, ocorreu a partir de um fluido originalmente homogêneo, composto por soluções aquosas

de alta salinidade e por quantidades variáveis de CO₂ e N₂. As condições de temperatura variaram de 300 a 350°C e as pressões entre 1,1 e 1,8 kbar, no caso de Muzo, Pacho, Coscuez e Yacopí e de 1,7 a 2,6 kbar, em Chivor.

AGRADECIMENTOS

Os autores expressam seus agradecimentos ao CNPq pelas Bolsas de Pesquisa concedidas à Dr^a Rosa M. S. Bello (Processo nº 303872/85-3-RN), ao Dr. Kazuo Fuzikawa (Processo nº 300045/92-1) e pela Bolsa de Doutorado concedida ao geólogo Fernando H. R. Ordóñez, aluno do Curso de Pós-Graduação do IG/USP, (Processo nº 141483/94-6).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARRIGA, A.M. (1948) Esmeraldas de Colombia. In: R. Dominguez (Ed.) *História de las esmeraldas*. Bogotá, Gráficas Ducal, p.191-197.
- BELLO, R.M.S.; ORDÓÑEZ, F.H.R.; SCHULTZ-GÜTTLER, R.A.; FUZIKAWA, K.; SVISERO, D.P. (1995) Caracterização das inclusões fluidas das esmeraldas de Muzo, Pacho, Coscuez e Yacopí, Colômbia. *Rev. Esc. Minas*, **48**(2):127-130.
- BERGMAN, A.G. & KUZNETSOVA, A. (1959) The solubility diagram for the ternary system H₂O-KCl-CaCl₂ from the temperature of complete freezing to 300°C. *Russian J. Inorg. Chem.*, **4**(1):80-84.
- BEUS, A.A. (1979) Sodium - A geochemical indicator of emerald mineralization in the Cordillera Oriental Colombia. *J. Geochem. Explor.*, **11**:195-208.
- BEUS, A.A. & MINEEV, D.A. (1972) Some geological and geochemical features of the Muzo-Coscuez emerald zone, Cordillera Oriental, Colombia. United Nations. Unpublished Report, Bogotá, 71p.
- BURGL, H. (1961) *História geológica de Colombia*. *Rev. Acad. Col. Ci.*, **11**(43):137-194.
- CHEILLETZ, A.; FÉRAUD, G.; GIULIANI, G.; RODRIGUEZ, C.T. (1991) ⁴⁰Ar/³⁹Ar laser-probe dating of the colombian emerald deposits: Metallogenic implications. In: M. Pagel (Ed.) *Source, transport and deposition of metals*. Balkema, Rotterdam, SGAMD., p.373-376.
- CHEILLETZ, A.; FÉRAUD, G.; GIULIANI, G.; RODRIGUEZ, C.T. (1994) Time-pressure and temperature constraints on the formation of Colombian emeralds: An ⁴⁰Ar/³⁹Ar laser microprobe and fluid inclusion study. *Econ. Geol.*, **89**:361-380.
- DENGO, C.A. & COVEY, M.C. (1993) Structure of the Eastern Cordillera of Colombia: implications for trap styles and regional tectonics. *AAPG Bulletin*, **77**:1315-1338.
- ESCOVAR, R.R. (1975) *Geología y geoquímica de las minas de esmeraldas de Gachalá (Cundinamarca)*. *Bol. Geol.*, **22**(3):119-153.
- ETAYO, S. (1968) El sistema Cretáceo en la region de Villa de Leyva y zonas proximas. *Bol. Geológico*, **21**:19-32.

- FABRE, A. & DELALOYE, M. (1983) Intrusiones básicas cretáceas en las sedimentitas de la parte central de la Cordillera Oriental. *Geol. Nor.*, **6**:19-28.
- FEININGER, T. (1970) Emerald mining in Colombia: History and Geology. *The Mineralogical Record* (Bowie, Md.), **1**:142-153.
- FORERO, H. (1987) Esmeraldas. *Publ. Esp. Ingeom.*, II., p.567-605.
- GIULIANI, G.; CHEILLETZ, A.; DUBESSY, J.; RODRIGUEZ, C.T. (1993) Chemical composition of fluid inclusions in Colombian emerald deposits. In: Y.T. Maurice (Ed.) I.A.G.O.D. Congrès, 8, Ottawa. *Proceedings*, p.159-168.
- GIULIANI, G.; RODRIGUEZ, C.; RUEDA, F. (1990) Les gisements d'émeraude de la Cordillère Orientale de la Colombie: Nouvelles données métallogéniques. *Miner. Deposita*, **25**:105-111.
- GIULIANI, G. SHEPPARD, S.M.F.; CHEILLETZ, A.; RODRIGUEZ, C. (1992) Contribution de l'étude des phases fluides et de la géochimie isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ à la genèse de gisements d'émeraude de la Cordillère Orientale de la Colombie. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **314**(II):269-274.
- HALL, M. (1973) The mineralogy and geochemistry of the Muzo emerald veins. Quito, Facultad de Geología, Minas y Petróleos. Escuela Politécnica Nacional, 100p.
- HALL, M. (1976) La mineralogía y la geoquímica de las vetas esmeraldíferas de Muzo (Boyacá). *Informe Colciencias*, s/n, 326 p.
- HALL, M. (1978) The common origin of the emerald veins of Colombia. In: Congreso Colombiano de Geología, 2, Bogotá. *Separata*, **1**:213-228.
- INGEOMINAS - Instituto Geológico Minero de Colombia (1987). Reporte Interno (Inédito).
- KOZLOWSKI, A.; METZ, P.; ESTRADA, H.A.J. (1988) Emeralds from Somondoco, Colombia: Chemical composition, fluid inclusions and origin. *N. Jb. Mineral. Abh.*, **159**(1):23-49.
- McLAUGHLIN, D. & ARCE, M. (1971) Recursos minerales de la parte de los departamentos de Boyacá y Meta. *Bol. Geol.*, **19**(1):1-102.
- MEDINA, L.F. (1970) Consideraciones sobre la génesis de los yacimientos esmeraldíferos de Muzo. Congreso Colombiano de Minas, 2, Manizales. *Separata*, **1**:131-141.
- MENDES, J.C. (1989) Aspectos mineralógicos, geológicos e econômicos da esmeralda de Santa Terezinha de Goiás. *Dissertação de Mestrado*. Instituto de Geociências da USP, 163p.
- ORDÓÑEZ, F.H.R. (1993) Mineralogia, inclusões fluidas e gênese de esmeraldas das jazidas de Chivor, Coscuez, Muzo, Pacho e Yacopí, Colômbia. *Dissertação de Mestrado*. Instituto de Geociências da USP, 134p.
- ORDÓÑEZ, F.H.R.; BELLO, R.M.S.; SCHULTZ-GÜTTLER, R.A.; SVISERO, D.P. (1994 a) Caracterização das inclusões fluidas das esmeraldas colombianas. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 38, Camboriú. (1º Simpósio de Inclusões Fluidas). *SBG, Boletim de Resumos Expandidos*, **1**:630-631.
- ORDÓÑEZ, F.H.R.; BELLO, R.M.S.; SVISERO, D.P.; FUZIKAWA, K.; SCHULTZ-GÜTTLER, R. (1992) Inclusões fluidas nas esmeraldas de Muzo, Pacho e Yacopí, Colômbia. In: *Jornadas Científicas 2*, São Paulo. *Boletim IG-USP. Publicação Especial*, **12**:83-85.
- ORDÓÑEZ, F.H.R.; ROCHA, E.B.; BELLO, R.M.S.; FUZIKAWA, K.; SVISERO, D.P. (1994 b) Inclusões cristalinas e fases sólidas associadas às inclusões fluidas em esmeraldas da Colômbia. *Rev. Esc. Minas*, **47**(2):128-133.
- ORDÓÑEZ, F.H.R.; SCHULTZ-GÜTTLER, R.A.; SVISERO, D.P. (1994 c) Fluid inclusion data of Colombian Emeralds: total homogenization temperature by salt dissolution. In: *General Meeting Int. Min. Ass.*, 16, Pisa, Italy. *Abstracts*, p.310.
- OTTAWAY, T.L.; WICKS, F.J.; SPONER, T.C. (1986) Characteristics and origin of the Muzo emerald deposits, Colômbia. *Fluid Incl. Res.*, **671**:85-94.
- RADCLIFFE, M. & JAN, M.Q. (1985) Emerald and green beryl from Bucha, Mohmand Agency, NW Pakistan. *J. Gemm.*, **19**(5):404-411.
- ROEDDER, E. (1963) Studies of fluid inclusions II: Freezing data and their interpretation. *Econ. Geol.*, **58**(2):167-211.
- ROEDDER, E. (1972) The composition of fluid inclusions. U.S. Geological survey professional paper 440jj.
- ROEDDER, E. (1982) Fluid inclusions in gemstones; valuable defects. *Int. Gemmol. Symp.*, Santa Monica. *Proceedings*, **1**:479-502.
- ROEDDER, E. (1984) Fluid Inclusions. *Rev. Mineral., Mineralog. Soc. Amer.*, **12**:644p.

- SARMIENTO, L.F. (1985) Las mineralizaciones de Cu, Pb, Zn en las sedimentitas del Jurásico Superior y Cretácico de la Cordillera Oriental de Colombia, Bogotá. Ingeominas, 12p.
- SCHAEFER, W. (1984) Die Kolumbianischen Smaragdlagerstätten Muzo und Chivor. *Lapis*, **4**:9-23.
- SCHWARZ, D. (1992) The chemical properties of Colombian emeralds. *J. Gemm.*, **23**(4):225-233.
- SEAL, R.S. (1988) A reconnaissance study of the fluid inclusion geochemistry of the emerald deposits of Pakistan and Afganistan. p.151-163. In: Kazmi & Snee (Ed.) *Emeralds of Pakistan - Geology, Gemology and Genesis*. Geological Survey of Pakistan & Van Nostrand Reinhold Company., 340p.
- SHEPHERD, T.; RANKIN, A.; ALDERTON, D.H. (1985) A practical guide to fluid inclusions studies. Glasgow, Blackie & Sons Limited, 239p.
- SINKANKAS, J. (1981) Emerald and other beryls. Radnor Pennsylvania, Chilton Book Company, 664p.
- SOLOVOVA, I.; GIRNIS, A.; GRUZHOVA, A.; NAUMOV, B. (1992) Magmatic salt inclusions in East Parmir alkali basalt minerals. *Geochem. Int.*, **29**(8):64-74.
- ULLOA, C. (1980) Ambiente geológico de los yacimientos esmeraldíferos en Colombia. *Bol. Soc. Geol. Perú*, **65**:157-170.
- ULLOA, C. & RODRIGUEZ, E. (1976) Geología del cuadrángulo K-12, Guateque. *Bol. Geol.*, **22**(1):1-55.
- VANKO, A.D.; BODNAR, R.J.; STERNER, S.M. (1988) Synthetic fluid inclusions: VIII. Vapor-Saturated halite solubility in part of the system NaCl-CaCl₂-H₂O, with application to fluid inclusions from oceanic hydrothermal system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**:2451-2456.
- WILLIAMS-JONES, A.E. & SAMSOM, I.M. (1990) Theoretical estimation of halite solubility in the system NaCl-CaCl₂-H₂O: Applications to fluid inclusions. *Can. Mineral.*, **28**:299-304.