UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

INTEGRAÇÃO DE DADOS MINERALÓGICOS, ISÓTOPOS ESTÁVEIS (O, H) E POROSIDADE DE ROCHAS (¹⁴C-PMMA) NO RECONHECIMENTO DA EVOLUÇÃO DA ALTERAÇÃO NO SISTEMA HIDROTERMAL DE LAVRAS DO SUL/RS, BRASIL

Intégration de données minéralogiques, isotopes stables (O, H) et porosité de roches (¹⁴C-PMMA) dans la reconnaissance de l'évolution de l'altération dans le Système Hydrothermal de Lavras do Sul/RS, Brésil

EVERTON MARQUES BONGIOLO

ORIENTADORES:	Prof. Dr. Milton Luiz Laquintinie Formoso Profa. Dra. Patricia Patrier-Mas
CO-ORIENTADOR:	Prof. Dr. André Sampaio Mexias
BANCA EXAMINADORA:	Prof. Dr. Daniel Beaufort
	Prof. Dr. Jorge Silva Bettencourt
	Prof. Dr. Michel Loubet
	Prof. Dr. Nilson Francisquini Botelho

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Geociências com titulação simultânea na UFRGS e na Université de Poitiers.

Porto Alegre - 2006

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Dedico esta tese aos meus avós.

AGRADECIMENTOS

Esta tese foi realizada a partir de um convênio CAPES-COFECUB e, portanto, inicio os agradecimentos por estas duas fundações. Este tipo de convênio é extremamente importante para o desenvolvimento científico de pesquisadores e deve ser cada vez mais incentivado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa de estudos no Brasil e no exterior, sem as quais não seria possível a realização desta tese.

Ao Programa de Pós-graduação em Geociências (PPGGeo), na pessoa do seu coordenador Prof. Dr. Léo Afraneo Hartmann, e a todos os professores e pesquisadores pelo empenho em manter a qualidade do curso, um dos melhores do pais há vários anos.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), por oferecer um ensino de qualidade e gratuito. A UFRGS é a minha segunda casa... ou a primeira, poderiam dizer alguns. A Universidade *Jean Monnet*, Universidade *de Poitiers* e aos laboratórios do HydrASA (*Hydrogéologie, Argiles, Sols et Altérations*) e do ESIP (*Ecole Superieur d'Engenieurs de Poitiers*) pela infra-estrutura oferecida para o desenvolvimento dos trabalhos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Milton Luiz Laquintinie Formoso pela confiança no trabalho. Aos meus amigos Prof. Dr. André Sampaio Mexias (co-orientador) e Profa. Dra. Márcia E. B. Gomes, que acompanharam todas as etapas deste projeto e por me proporcionarem um local e condições de trabalho.

Ao Prof. Ricardo Baitelli pela força durante este ano de 2006. Muito obrigado!! Ao Prof. Dr. Clóvis Carlos Carraro pela companhia em trabalhos de campo.

Aos amigos e bolsistas da graduação (em breve geólogos!!) que sempre ajudaram de alguma forma a elaboração deste trabalho e que proporcionaram bons momentos quando eu tinha uma mesa (ou morava...) no Buraco Negro: Gema, Paulinho, Morsa, Cristão, Gerard e Lucas; também à Glória e ao China, que foram morar lá depois. Ao pessoal do laboratório de DRX: Dedi, Jorge, Boto, Digi e Ju. Agradeço em especial ao Renato, sempre prestativo e que proporcionou o acesso ao laboratório em diversas ocasiões.

Aos funcionários do PPGGeo (Bob, Draga, Mema e Leti) pelo apoio na burocracia, pelos bons momentos durante o almoço e, principalmente, por todo o café que eu roubei.

Ao Dr. Luiz Fernando Grafulha Morales por ser o único colega com o qual pude discutir os dados obtidos (os dele e os meus), pela amizade e pelos momentos de descontração, normalmente acompanhados de um bom café.

Ao prof. Dr. Christophe Renac pela hospitalidade em Saint Etienne, ensinamentos e dedicação no trabalho.

Um dos melhores períodos da minha vida, apesar de curto (há controvérsias...), foi em Poitiers. Gostaria de deixar aqui os meus agradecimentos aos professores doutores Alain Meunier e Daniel Beaufort pela hospitalidade e pelo empenho e preocupação para que eu tivesse todas as condições de trabalho durante o meu período em Poitiers. À minha amiga (*Paxi*) e orientadora Patricia Patrier-Mas (*ennemie*) pela orientação, dedicação ao trabalho, por fornecer o acesso a todos os laboratórios e por toda a ajuda pessoal na adaptação e no conhecimento da vida, cultura e da língua francesa. Eu aprendi muito (pessoal e profissionalmente) em um ano e devo muito disso a ti. Ao meu irmão Antoine *Burguês-Toninho-Wander* Mas, que fez de tudo, literalmente, para nos deixar a vontade longe de casa. Espero que possamos vê-los, e conhecer meu afilhado (o pequeno Louis *mini-me...*) em breve!!

Aos amigos de sempre (inclusive os aqui esquecidos... tá, desculpa!) por serem como são. Em especial: Dani, Leiloca, Bubu, Paixan e Xãzinha e à Sommer family.

A Dani por todos os momentos de privação durante os últimos 2 anos, pela ajuda pessoal e profissional e por se ocupar das minhas tarefas de limpeza domésticas (...). Tu te saíste muito bem, atitude acima de tudo.

A toda a minha família, agradeço pelo apoio de sempre.

"Brain... more brain..." The return of the living dead

> Observação do autor: "É interessante a semelhança entre as necessidades básicas de um zumbi e as de um doutorando..."

RESUMO

O distrito mineiro de Lavras do Sul compreende prospectos contendo Au-Cu (±Pb, Zn, Ag) em uma seqüência plutono-vulcânica neoproterozóica no Sul do Brasil. As mineralizações ocorrem em veios e brechas de quartzo com direção preferencial N40°W a E-W e em halos hidrotermais nas encaixantes. Os principais minerais de alteração associados às mineralizações filonianas nos granitóides e nas rochas vulcanogênicas compreendem *sericita* e clorita, respectivamente.

Estudos de campo, petrografia (ótica e MEV), difratometria de raios X, decomposição de difratogramas e química mineral das zonas de alteração mineralizadas mostram que as *sericitas* associadas à alteração fílica compreendem: (i) fengita, ilita e interestratificados I/S (R \geq 1) ricos em ilita (>80%). Estes componentes mostram uma zonalidade espacial e temporal em escala regional: grandes cristais hexagonais fengíticos (2M₁) predominam nos prospectos à Oeste do complexo granítico, sendo substituídos em abundância por pequenos cristais em ripa de ilita e I/S R \geq 1 (ambos 1M) em direção às zonas à Leste. A distribuição espacial destes minerais ratifica observações prévias de que as zonas mais profundas do complexo granítico se localizam à Oeste. Esta evolução em relação aos argilominerais é acompanhada por diferenças texturais nos veios de quartzo, típicas de desequilíbrio à Leste.

As zonas mineralizadas (veios e halos de alteração) evoluem no tempo de assembléias dominadas por minerais dioctaédricos para assembléias dominadas por clorita (±calcita), associada à evolução do fluido (ácido para neutro) e ao colapso do sistema hidrotermal.

Com o uso de técnicas de isótopos estáveis (O-H) e inclusões fluidas, foram caracterizados os fluidos hidrotermais envolvidos neste sistema. Amostras com predominância de fengita e ilita são cristalizadas por fluidos magmáticos (~200-350°C, IF aquosas L, L+V e raras hipersalinas) e meteóricos, enquanto as ricas em I/S sob influência de fluidos magmáticos e meteóricos de composição distinta, próxima à do que cristaliza a clorita (~60-200°C, IF predominantes aquosas L e L+V). A cristalização de clorita em veios e halos de alteração nas rochas vulcanogênicas foi gerada principalmente por interação das rochas vulcanogênicas com fluidos meteóricos de composição similar aos de latitudes polares. Isso implica no posicionamento geotectônico da área de estudo há cerca de 600Ma e na variação da polaridade do fluxo de fluidos envolvido na geração dos veios mineralizados contendo fengita e ilita (Oeste para Leste) e os associados a I/S e clorita (Leste para Oeste).

A comparação da porosidade entre rochas não alteradas (0.5-0.6%) com rochas associadas à alteração propilítica pelo método ¹⁴C-PMMA, mostra um aumento significativo nestas últimas (1.7-1.8%). Comparando-se a porosidade entre granitóides não alterados de fácies diferentes, se observa que as porosidades iniciais são similares, não influenciando nas espessuras diferenciadas de halos de alteração observadas em campo. A porosidade observada nas rochas não alteradas é associada a limites de grão, minerais máficos e microfraturas, enquanto que as nas rochas alteradas, a porosidade maior é associada diretamente com os próprios minerais de alteração.

A integração dos dados obtidos mostra que os depósitos filonianos da região passaram por um processo de alteração hidrotermal complexo em várias etapas, que evolui de condições de maior temperatura associada ao magmatismo à condições próximas às observadas em campos geotérmicos atuais.

Palavras-chave: alteração hidrotermal, Lavras do Sul, isótopos estáveis, inclusões fluidas, porosidade de granitos, método ¹⁴C-PMMA

RESUMÉ

Le district minier de Lavras do Sul comprend des prospections contenant de l'Au-Cu (±Pb, Zn, Ag) en une séquence plutono-volcanique néoprotérozoïque, au Sud du Brésil. Les minéralisations ont lieu dans des veines et brêches de quartz avec une direction préférentielle N40°W à E-W et en halos hydrotermaux dans les encaissantes. Les principaux minéraux d'altération associés aux minéralisations en filon dans les granitoïdes et dans les roches volcanogéniques comprennent de la *séricite* et de la chlorite, respectivement.

Des études de terrain, de pétrographie (optique et MEV), de diffractométrie de rayons X, de décomposition de diffractogrammes et de chimie minérale des zones d'altération minéralisées montrent que les *séricites* associées à des altérations phyllique comprennent: (i) phengite, ilite et interstratifiés I/S (R≥1) riches en ilite (>80%). Ces composants montrent une zonalité spatiale et temporelle à l'échelle régionale: de grands cristaux hexagonaux fengitiques (2M₁) prédominent dans les prospections à l'Ouest du complexe granitique, étant substitués en abondance par de petits cristaux en bande de ilite et I/S R≥1 (tous deux de 1M) en direction aux zones à l'Est. La distribution spatiale de ces minéraux ratifie des observations préalables selon lesquelles les zones les plus profondes du complexe granitique se localisent à l'Ouest. Cette évolution par rapport aux argilominéraux est accompagnée par des différences texturales dans les veines de quartz, typiques de déséquilibre, à l'Est.

Les zones minéralisées (veines et halos d'altération) évoluent dans le temps depuis des assemblées dominées par des minéraux dioctaédriques vers des assemblées dominées par de la chlorite (±calcite), associée à l'évolution du fluide (d'acide à neutre) et au collapsus du système hydrothermal.

Avec l'utilisation de techniques d'isotopes stables (O-H) et d'inclusions fluides, ont été caractérisés les fluides hydrothermaux impliqués dans ce système. Des échantillons à prédominance de phengite et ilite sont cristallisés par des fluides magmatiques (~200-350°C, IF acqueuses L, L+V et de rares hypersalines) et météoriques, tandis que les riches en I/S le sont sous influence de fluides magmatiques et météoriques de composition distincte, proche de celle qui cristallise la chlorite (~60-200°C, IF prédominantes acqueuses L et L+V). La cristallisation de chlorite en veines et halos d'altération dans les roches volcanogéniques a été générée principalement par une interaction des roches volcanogéniques avec des fluides météoriques de composition similaire à ceux de latitudes polaires. Ceci inlflue sur le positionnement géotectonique du domaine d'étude sur près de 600Ma et sur la variation de la polarité du flux de fluides engagé dans la génération des veines minéralisées contenant de la phengite et de l'ilite (d'Ouest en Est) et les associés à I/S et à la chlorite (d'Est en Ouest).

La comparaison de la porosité entre roches non altérées (0.5-0.6%) avec des roches associées à l'altération propylitique, par la méthode du ¹⁴C-PMMA, montre une augmentation significative dans ces dernières (1.7-1.8%). En comparant la porosité entre granitoïdes non altérés de faciès différents, il est observé que les porosités initiales sont similaires, n'influençant pas sur les épaisseurs différentiées de halos d'altération observées sur le terrain. La porosité observée dans les roches non altérées est associée à des limites de grain, des minéraux mafiques et des microfractures, alors que dans celles des roches altérées, la porosité majeure est associée directement aux minéraux d'altération eux-mêmes.

L'intégration des données obtenues montre que les dépôts en filon de cette région sont passés par un processus d'altération hydrothermale complexe à plusieurs étapes, qui évolue de conditions de plus grande température associée au magmatisme à des conditions proches de celles observées en champs géothermiques actuels.

Mots-clés: altération hydrothermale, Lavras do Sul, isotopes stables, inclusion fluides, porosité des granites, méthode ¹⁴C-PMMA

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização e vias de acesso à área de estudo.	15
Figura 2. Mapa geológico do Escudo Sul-rio-grandense e suas principais unidades geotectônicas.	26
Figura 3. Mapa geológico da área de estudo, contendo a localização das antigas minas.	30
Figura 4 . Composição e evolução de fluidos imiscíveis no sistema H ₂ O-NaCl em função da temperatura (800, 600 e 400°C) em profundidades controladas pela pressão litostática (até 2 kbars).	40
Figura 5 . Variação da composição isotópica (δ^{18} O e δ D) de magmas e águas crustais em relação ao padrão SMOV.	41
Figura 6. Esquema da distribuição espacial da alteração hidrotermal em depósitos do tipo pórfiro.	43
Figura 7. Esquema dos vários processos deduzidos para sistemas vulcânicos-hidrotermais e geotérmicos e os ambientes de ocorrência dos estilos de depósitos epitermais de alta e baixa sulfetação em relação a uma fonte de calor.	46
Figura 8 . Diagrama esquemático mostrando a zonação mineralógica típica da alteração hidrotermal entre depósitos de baixa e alta sulfetação.	48
Figura 9. Seção esquemática contendo as manifestações em superfície e a distribuição teórica das isotermas e dos depósitos (gás e líquido) em subsuperfície para um sistema geotérmico em ambiente de relevo baixo.	52
Figura 10. Exemplo das etapas de dissipação de calor em um campo geotérmico.	54
Figura 11 . Classificação dos três tipos de alterações hidrotermais (ácida, intermediária e alcalina) a partir da temperatura x razão da atividade de cátions em solução	55
Figura 12. Resumo das variações de temperatura em que se observa cada um dos minerais de alteração em campos geotérmicos.	56
Figura 13. Evolução da alteração hidrotermal no campo geotérmico.	58
Figura 14. Exemplo de diagrama de estabilidade, temperatura x concentração total de íons em solução	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre as principais características dos antigos trabalhos mineiros da região de	22
Lavras do Sul.	52
Tabela 2. Tipos de depósitos minerais associados ao magmatismo em arcos vulcânicos.	38
Tabela 3. Comparação entre dados geotermométricos baseados no critério estrutural obtidas para argilominerais da série dioctaédrica.	60

ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DA TESE

O estudo da alteração hidrotermal da região de Lavras do Sul é organizado no presente trabalho a partir do **capítulo 1**, que trata da apresentação do assunto abordado, da caracterização do problema e da localização da área de estudo, além da descrição dos objetivos gerais da tese e das etapas metodológicas empregadas durante o trabalho.

No **capítulo 2**, é descrita a compartimentação geotectônica do Escudo Sulriograndense, a situação geotectônica da região de estudo e a descrição das principais unidades portadoras das mineralizações e da alteração hidrotermal.

No **capítulo 3** é apresentada uma revisão das características gerais quanto à gênese, alteração hidrotermal, isótopos estáveis (δ^{18} O e δ D), porosidade e fluidos envolvidos em sistemas hidrotermais fósseis (tipos pórfiro e epitermal) e ativos (campos geotérmicos) associados a arcos vulcânicos, além de algumas considerações em relação aos argilominerais cristalizados nestes ambientes.

O **capítulo 4** compreende a caracterização da evolução temporal e espacial do sistema hidrotermal fóssil de Lavras do Sul. Esta caracterização é feita, principalmente, com base em evidências obtidas pelo estudo detalhado das fases dioctaédricas de alteração a partir de trabalhos de campo, petrografia, difratometria de raios X e análises químicas apresentada no artigo "*Spatial and temporal evolution of hydrothermal alteration at Lavras do Sul/Brazil: evidence from dioctahedral clay minerals*", submetido ao periódico *Clays and Clay Minerals*.

O **capítulo 5** apresenta a aplicação de isótopos estáveis (δ^{18} O, δ D e δ^{34} S) e inclusões fluidas na caracterização dos fluidos envolvidos na cristalização dos argilominerais neoformados durante o hidrotermalismo e das fases sulfetadas em veios e nos halos de alteração, desenvolvida no artigo "*Stable isotope (O, H, S) and fluid-inclusion constraints on source and evolution of ore-forming fluids at Lavras do Sul/Brazil*", submetido ao periódico *Chemical Geology*.

O **capítulo 6** compreende o estudo e comparação da porosidade entre rochas não alteradas e propiliticamente alteradas da área de estudo, contido no artigo "*Quantification of porosity evolution from unaltered to propylitic-altered granites: the* ¹⁴*C-PMMA method applied on the hydrothermal system of Lavras do Sul, Brazil*", submetido ao periódico *Anais da Academia Brasileira de Ciências*.

A discussão, considerações finais e as conclusões sobre a evolução da alteração hidrotermal na região de estudo obtidas neste estudo são apresentadas no **capítulo 7**.

As **referências** citadas no corpo principal da tese (capítulos 1, 2, 3 e 7) estão organizadas em ordem alfabética no final do trabalho, ao contrário das referências utilizadas na confecção de cada um dos artigos submetidos, que são listadas no final destes (capítulos 4, 5 e 6). Do mesmo modo, apenas as ilustrações do corpo principal da tese são apresentadas na **lista de figuras**. No **Anexo 1** é apresentado o resumo expandido da tese em francês e o **Apêndice A** compreende um mapa digitalizado e georreferenciado de todos os pontos descritos.

SUMÁRIO

Dedicatória	
Agradecimentos	
Epígrafe	
Resumo	
Resumé	
Lista de Figuras	
Lista de Tabelas	
Estrutura e organização da tese	
Capítulo 1. Introdução	13
1.1 Apresentação	14
1.2 Localização da área e vias de acesso	15
1.3 Objetivos	15
1.4 Metodologias	16
Capítulo 2. Contexto geológico e geotectônico	25
2.1 Geologia regional	26
2.2 Geologia da área	28
2.3 Histórico e mineralizações	31
Capítulo 3. Características dos sistemas hidrotermais em arcos vulcânicos	37
3.1 Sistemas hidrotermais - generalidades	38
3.2 Sistemas fósseis	41
3.2.1 Depósitos do tipo pórfiro	41
3.2.2 Depósitos do tipo epitermal	45
3.3 Sistemas ativos – campos geotérmicos	51
3.3.1 Fluxo e dissipação do calor	53
3.3.2 Zonalidade da alteração hidrotermal	54
3.4 Estudos em argilominerais	58
Capítulo 4. Spatial and temporal evolution of hydrothermal alteration at Lavras do Sul/Brazil: evidence from dioctahedral clay minerals	62

Capítulo 5. Stable isotope (O, H, S) and fluid-inclusion constraints on source and evolution of ore-forming fluids at Lavras do Sul/Brazil	102
Capítulo 6. Quantification of porosity evolution from unaltered to propylitic- altered granites: the ¹⁴ C-PMMA method applied on the hydrothermal system of Lavras do Sul, Brazil	140
Capítulo 7. Discussão e conclusões	163
Referências	171
Anexo 1 – Résumé étendu (Resumo expandido da tese)	

Apêndice A – Mapa topográfico e de pontos descritos georreferenciados

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

O conceito de alteração hidrotermal inclui processos complexos de mudanças físicoquímicas em rochas pré-existentes a partir da interação destas com fluidos aquecidos. O estudo da alteração hidrotermal tem um interesse econômico. Em sistemas hidrotermais fósseis, os fluidos associados à alteração hidrotermal atuante por um longo período de tempo podem ter sido acompanhados de elementos metálicos em solução (Au, Ag, Cu, Pb, Zn, etc) que, por vezes, se depositam em zonas especificas da crosta. Já nos sistemas ativos (campos geotérmicos), o alvo principal são os próprios fluidos aquecidos, utilizados para diversos fins.

O Distrito Aurífero de Lavras do Sul (Kaul, 1975) compreende antigos prospectos mineiros, conhecidos desde o final do século XVIII. Estes estão situados em uma sequência plutono-vulcânica neoproterozóica, portadora de mineralizações de Au-Cu (±Pb, Zn, Ag) em veios de quartzo, que formam halos de alteração e mineralização disseminada nas rochas encaixantes.

Inúmeros pesquisadores e empresas desenvolveram trabalhos geológicos na região, porém, a geoquímica do hidrotermalismo associado às mineralizações foi pouco estudada, com destaque para os trabalhos de Nardi (1984), Mexias *et al.* (1990 a,b), Nardi e Lima (1988), Mexias (2000), Bongiolo (2002), De Liz (2004) e Mexias *et al.* (2005). Um modelo de depósito do tipo Cu-Mo pórfiro foi anteriormente sugerido para a região a partir dos minerais de alteração observados. Questões referentes, neste caso, à identificação da rocha fonte do minério não foram ainda bem estabelecidas. Além disso, as relações temporais e espaciais, as condições físico-químicas (dinâmica) do sistema e as características dos estágios de alteração hidrotermal em escala regional nunca foram suficientemente estudadas e entendidas, o que se reflete na variação da intensidade da exploração na área de estudo.

Recentemente, com o aumento da cotação do ouro no mercado internacional, a região de Lavras do Sul tem sido alvo de programas de prospecção de diversas empresas multinacionais, como *Seahawk Minerals Limited*, Rio Tinto e *IAMGold Corporation*.

Este trabalho compreende um estudo integrador da alteração hidrotermal e da sua associação com as mineralizações da região de Lavras do Sul/RS, com base em dados petrográficos, química mineral, isótopos estáveis, inclusões fluidas e porosidade de rocha. As amostras foram obtidas em superfície e em testemunhos de sondagem, com ênfase no estudo dos argilominerais formados durante os processos de alteração.

1.2 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA E VIAS DE ACESSO

A área de estudo se localiza na zona central do estado do Rio Grande do Sul, Sul do Brasil (Fig. 1). A partir de Porto Alegre, as vias de acesso à área são a BR-290 para Oeste, até o entroncamento desta com a BR-392, de onde se segue para Sul até o município de Caçapava do Sul. A partir deste, percorre-se 57km pela RS-11 para Sudoeste até o município de Lavras do Sul, que situa-se no centro do conjunto de minas/prospectos estudados. O acesso a cada um destes prospectos é feito a partir de estradas vicinais.



Figura 1. Localização da área estudada. À esquerda os mapas da América do Sul, do Brasil e do Estado do Rio Grande do Sul. À direita, detalhe do Estado do Rio Grande do Sul e as principais vias de acesso à área de estudo.

Figure 1. Localisation du domaine étudié. À gauche, les cartes de l'Amérique du Sud, du Brésil et de l'État du Rio Grande do Sul. À droite, détail de l'État du Rio Grande do Sul et les principales voies d'accès au domaine d'étude.

1.3 OBJETIVOS

O objetivo principal desta tese é compreender o funcionamento do sistema hidrotermal fóssil de Lavras do Sul em escala regional, que contribuirão no entendimento da origem e tipologia (modelo) de depósito e, conseqüentemente, na reavaliação do seu potencial metalogenético. Para atingir estes objetivos, foi necessário integrar os dados das diferentes minas e prospectos a partir de levantamentos de campo, petrografía e geoquímica em diversas escalas.

O estudo de transformações mineralógicas a partir de petrografia contribuiu na identificação precisa dos tipos e estilos de alteração, definição da disposição espacial e temporal (evolutiva) do sistema como um contexto dinâmico e nas considerações sobre as condições físico-químicas dos estágios hidrotermais, fluidos envolvidos e a associação com o minério.

1.4 METODOLOGIA

O presente item resume as várias etapas de trabalhos executadas, distribuídas em quatro grupos principais: aquisição/compilação de dados, trabalhos de campo e etapa de laboratório. As metodologias empregadas seguiram o nível atual de conhecimento e detalhamento de depósitos hidrotermais e foram, por vezes, modificadas a partir de resultados parciais obtidos.

1.4.1 Aquisição/compilação de dados

Envolve a compilação de dados publicados e revisão bibliográfica para reunir um conjunto de informações sobre a área e o tema de trabalho. Como mapa base, foi utilizada a porção Norte da carta topográfica na escala 1:50000 do Serviço Geográfico do Exército do Brasil, que abrange a folha Lavras do Sul (SH-22-Y-A-IV-3). Foram obtidas imagens de satélite e fotografias aéreas na escala 1:25000 e 1:60000 junto a CPRM/SUREG – Porto Alegre e Departamento de Geodésia/UFRGS. Mapas de amostragem e relatórios técnicos foram fornecidos pelas empresas estatais que trabalharam na região. Foram feitos pedidos de descrições e amostras de testemunhos de sondagem da Mina Volta Grande executadas na década de 90 (CRM e CPRM), das novas sondagens executadas em 2002 na Mina Valdo Teixeira (CRM) e das executadas na Mina Cerrito na década de 90 (CBC e *Seahawk*). Os relatórios técnicos fornecidos destas empresas orientou as amostragens, tanto de testemunhos de sondagem como em campo.

1.4.2. Trabalhos de campo

As etapas de campo constituem o mapeamento geológico básico, descrição de testemunhos de sondagem, reconhecimento dos aspectos geológico-estruturais de cada uma das antigas áreas de mineração do distrito aurífero, bem como a coleta de amostras para os trabalhos de laboratório.

• Mapeamento geológico básico: Em uma primeira etapa foram executados perfis geológicos regionais e posteriormente, o reconhecimento em detalhe dos diversos prospectos mineiros do distrito.

Esta etapa compreendeu o levantamento sistemático de medidas de direções e mergulhos de fraturas e veios e posterior trabalho destes dados em diagramas, utilizando o software Stereonet[®], com o objetivo de obter dados relativos ao condicionamento estrutural regional das mineralizações. As estruturas já conhecidas foram detalhadas e analisadas, compreendendo a identificação das gerações de fraturas, seus preenchimentos, distribuições espaciais e temporais e da alteração hidrotermal associada. Como mapa geológico básico regional foram utilizadas as cartas 1:50000 produzidas pelo Instituto de Geociências/UFRGS (trabalhos de graduação) e a Folha Cachoeira do Sul (1:250000), produzida pela CPRM. Mapas geológicos de maior detalhe da área de estudo foram obtidos da bibliografia (Reischl, 1980; Nardi, 1984; Gastal e Lafon, 1998) e de relatórios internos de empresas estatais (CPRM, CRM). Amostras das diferentes texturas de veios de quartzo, observadas macroscopicamente, foram coletadas para posterior confecção de lâminas delgadas e bipolidas para estudo de inclusões fluidas. A classificação destes seguiu a proposta de Dowling e Morrison (1989) para veios em ambientes hidrotermais. Dados sobre as variações dos tipos de textura foram cruzados com observações das direções de ocorrência dos mesmos, visando a obter uma distribuição espacial das texturas e seus significados.

Esta etapa possibilitou a comparação dos dados levantados em campo com os obtidos a partir das revisões bibliográficas. Todos os afloramentos descritos foram georreferenciados com a utilização de receptores GPS do Instituto de Geociências/UFRGS (APÊNDICE – A). Foram utilizados aproximadamente 60 dias de campo para esta etapa de trabalho.

• Descrição de testemunhos de sondagem: Quatro testemunhos completos de sondagens rasas (<150m) da Mina Valdo Teixeira e porções de testemunhos de sondagem obtidos das minas Volta Grande, Cerrito, Fazenda da Chácara e Bloco do Butiá foram descritos. Em todos estes, foram escolhidas, descritas e coletadas amostras representativas

para posterior confecção de lâminas petrográficas, análises isotópicas e de porosidade. Foram utilizados aproximadamente 10 dias de campo para esta etapa de trabalho.

1.4.3 Etapa de Laboratório

Incluem-se neste item os trabalhos em laboratório executados no Brasil e durante o período de estágio sanduíche no Laboratório de Argilas, Solos e Alterações (HYDRASA) – Universidade de Poitiers (Set/2004 – Ago/2005). Fazem parte desta etapa trabalhos de petrografia com luz transmitida e refletida, procedimentos relacionados à química mineral e isotópica, obtenção e análise digital de dados de porosidade em rochas e difratometria de raios X. Nesta etapa, foram também realizados os trabalhos de geoprocessamento dos dados de fotografias aéreas, imagens de satélite, e digitalização de cartas topográficas. A metodologia adotada para aquisição de dados mineralógicos permitiu a observação da nucleação-crescimento e da evolução das reações de transformação mineral (propriedades texturais e microestruturais). Esta passa pela utilização de equipamentos de rotina, como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microssonda Eletrônica (ME), Difratometria de raios X (DRX) e estudo de Inclusões Fluidas (IF), entre outros.

• Fotointerpretação: A interpretação de fotografias aéreas na escala 1:60000 e 1:25000 foram feitas principalmente com o objetivo de executar o mapeamento estrutural de parte da Folha Lavras do Sul, compreendendo as antigas minas estudadas. Estes dados foram comparados com estruturas observadas em imagens de satélite (estruturas regionais).

• Análises petrográficas: Análises macro e microscópica das amostras coletadas e laminadas, utilizando microscópios de transmissão e de reflexão. Os propósitos da aplicação da petrologia são de identificar o tipo de alteração, ou seja, as assembléias minerais e/ou paragêneses de alteração, além de servir para a individualização de cada fase de alteração espacial e temporalmente. As fácies de alteração foram comparadas às observadas na literatura em outros depósitos de filiação hidrotermal para posterior classificação. As amostras foram catalogadas, fotografadas (macro e microscopicamente) e escolhidas, segundo a tipologia e diversidade encontrada para os estágios de análise seguintes (química mineral e difratometria de raios X). Esta fase compreendeu ainda a confecção de lâminas delgadas e preparação destas para as análises químicas posteriores. Foram confeccionadas cerca de 150 lâminas delgadas, estudadas em conjunto com cerca de 400 lâminas já existentes,

confeccionadas durante os trabalhos de Mexias (1990; 2000) e Bongiolo (2002), com o objetivo de obter o maior número possível de dados em escala regional.

• Petrografia de Inclusões Fluidas (IF): 15 lâminas bipolidas foram previamente confeccionadas para análises de inclusões fluidas. Estas compreendem amostras de veios (quartzo e calcita) em granitóides e rochas vulcânicas e, localizadamente, de rochas encaixantes a estes. Entretanto apenas 3 lâminas continham inclusões fluidas com tamanho, transparência e composição, quantidade apropriadas estudos para microtermométricos. Descrições petrográficas foram usadas para determinar e classificar as diversas populações de inclusões fluidas. Uma platina de aquecimento-resfriamento Chaixmeca foi utilizada na Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), calibrada com os pontos tríplices de CO₂ e H₂O e por temperaturas de fusão final dos padrões Merck (306 e 398°C) para os estudos microtermométricos. A precisão estimada das medidas é próxima a 0,2°C e exatidão ±0,5°C a temperaturas de até 135°C, aumentando para até 12°C a temperaturas de 398°C. Para os cálculos de salinidade determinados pela fusão do gelo, foram usadas as equações de Bodnar (2003).

• **Difratometria de raios X (DRX)**: Neste trabalho, as análises por difratometria de raios X tiveram os seguintes objetivos: (i) caracterização dos minerais de alteração e (ii) controle de pureza mineralógica para análises isotópicas.

Após a escolha das rochas representativas dos processos hidrotermais atuantes na área de estudo (a partir de estudos petrográficos), foram realizadas análises por difratometria de raios X em amostras de rocha total, veios e suas respectivas rochas encaixantes alteradas, com o objetivo de reconhecer a tipologia e distribuição dos minerais de argila em seus diferentes contextos de ocorrência (veios ou rocha encaixante). Nesta etapa, as amostras foram inicialmente desagregadas em diâmetro médio de 0,5cm e processadas por *criogenia*. Neste processo, as rochas são colocadas em contato com nitrogênio líquido (N_{2 líquido}) e água levemente aquecida sucessivamente. Sendo assim, minerais altamente suscetíveis a variações bruscas de temperatura (-196°C a 40°C), como por exemplo, o quartzo, se contrai e se expande rapidamente. O resultado deste choque térmico é uma recuperação de maior quantidade dos argilominerais das rochas e a aplicação de força menor durante a moagem da amostra. A moagem em gral de ágata foi executada sob lâmina d'água deionizada para evitar o atrito direto com as partículas e a aplicação de alta pressão (e conseqüentemente temperatura) na amostra, o que pode modificar a estrutura original dos argilominerais. As

soluções com as amostras são posteriormente colocadas em rotor por uma noite e em ultrasom para desagregar as partículas. A recuperação dos argilominerais ocorreu em três etapas, para aumentar a quantidade de amostra obtida. Em algumas amostras foi adicionada uma solução de CaCl₂ (10ml por litro) por uma noite em sala climatizada (20°C), com o objetivo de dissociar as partículas. As amostras que passaram por este processo tiveram posteriormente que passar por um processo de diálise, com o objetivo de extrair o CaCl₂ antes da secagem em estufa a 60°C.

As frações <5µm foram separadas por sedimentação e analisadas na forma natural e saturada com etileno-glicol em lâminas orientadas, sendo utilizado para a produção da lâmina um filtro miliporo (0,8µm) acoplado a vácuo; o filtro é posteriormente colocado sobre uma lâmina de vidro. Amostras contendo alteração intempérica (caolinita e esmectita) foram identificadas por DRX e excluídas do trabalho. A porção restante das amostras passou por um processo de separação e secagem em estufa. Foram utilizados nas análises um difratômetro de raios X Philips PW1729 com radiação CuK α_{1+2} , acoplado a um sistema de aquisição computadorizado DACO MP na Universidade de Poitiers. As condições de aquisição foram as seguintes: 2,5 a 30°20 CuK α_{1+2} para intervalo angular, com degrau de varredura do goniômetro de 0,02°20 e tempo de contagem de 3s por degrau, 40kV e 40mA. Os padrões de DRX foram obtidos numericamente e tratados através do software DIFFRAC-AT® da SOCABIM. Com a utilização deste software foram medidos os deslocamentos de picos a 10Å para minerais dioctaédricos e diferença de razões dos picos a 14 e 7Å para clorita, além de índice de cristalinidade relativo como o FWHM (Full Width of Half Maximum Intensity) para cada uma das amostras. A partir das diferentes tipologias, grau de cristalização e tamanho de partículas dos argilominerais encontrados (DRX e petrografia) foi feita uma nova separação da fração <1µm (em alguns casos <0,2µm), com a utilização de ultracentrífugas específicas, pois a fração <2µm, classicamente utilizada no estudo de argilominerais em rochas alteradas, contém ainda uma grande quantidade de outros minerais detríticos (biotitas, anfibólios, feldspatos, etc). As frações mais finas (<0,2µm) são, portanto, ricas nos argilominerais associados aos eventos hidrotermais. Para a separação da fração <1µm as amostras foram centrifugadas por 10 minutos e para a fração <0,2µm foram utilizadas velocidade de fluxo de 150ml/min e 5000 rotações.

Os diferentes episódios de interação fluido-rocha podem levar à neoformação de diferentes fases de argilominerais, presentes em uma mesma amostra, originando por vezes difratogramas complexos. Sendo assim, foram utilizados os *softwares* DECOMPXR (Lanson

e Besson, 1992) para a decomposição das diferentes linhas de difratogramas em Gaussiano, permitindo a identificação de diferentes constituintes e suas abundâncias relativas. Este *software* permite verificar, em difratogramas que parecem preliminarmente monominerálicos, se as cristalinidades observadas (a partir do número de camadas que difratam de modo coerente no eixo c*) são homogêneas na mesma amostra ou se é necessária a introdução (decomposição e modelização) de componentes minerais com cristalinidades diferentes. A comparação dos difratogramas obtidos com espectros teóricos foi feita com a utilização do *software* Newmod[®] (Reynolds, 1985).

Nas amostras selecionadas para análises isotópicas, foram feitas aquisições a partir de amostras não orientadas, com passagem dos minerais em uma peneira com abertura de 50 μ m, caindo sobre uma lâmina de vidro nas mais variadas posições. Foram utilizadas as mesmas condições analíticas das análises na forma orientada, exceto para o intervalo angular, compreendido entre 2 e 60°20 CuK α_{1+2} . Esta etapa foi fundamental para a observação de possíveis contaminantes (feldspatos, carbonatos, etc) que pudessem modificar a composição isotópica dos argilominerais.

Foram ainda escolhidas amostras para detalhamento dos politipos dos argilominerais dioctaédricos encontrados, de acordo com suas diferenças observadas na etapa anterior. Neste caso foi utilizado um difratômetro com rotação do porta amostra e em condições de análise lentas, para obtenção de bons espectros. As condições analíticas foram as seguintes: 18 a $36^{\circ}2\theta$ CuK α_{1+2} como intervalo angular, com degrau de varredura do goniômetro de 0,02° 2 θ e tempo de contagem de 1s por degrau, 40kV e 40mA.

• Microssonda Eletrônica (ME): Foram feitas análises quantitativas (*Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy* - WDS) em anfibólio, clorita, mica branca e feldspato provenientes de diversas minas da região. As análises foram realizadas em 4 sessões no laboratório de microanálises CAMPARIS na Universidade Pierre e Marie Curie (Paris VI e VII) em equipamento CAMECA SX-50. Nas análises de rotina para elementos maiores, foi utilizada voltagem de 15kV e corrente de 4nA para clorita e mica branca e de 15kV e 10nA para os outros silicatos, sempre com tempo de contagem de 20s para cada elemento. Os resultados foram posteriormente inseridos no *software* MINPET[®], para os cálculos de fórmula estrutural e confecção de gráficos específicos de composição e classificação.

• Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

a. Análises químicas: foram feitas análises quantitativas em clorita e mica branca em cerca de 30 lâminas delgadas representativas do processo hidrotermal. As análises foram realizadas na Universidade de Poitiers (Poitiers, França) em equipamento Jeol JSM 5600LV equipado com EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), calibrado com padrões minerais para a execução de microanálises no *software* Inca[®] da Oxford. Nas análises de rotina para elementos maiores, foi utilizada voltagem de 15kV e corrente média de 0,6nA e tempo de contagem total para cada análise de 60s e tempo morto de aproximadamente 25%. Posteriormente, os resultados foram inseridos no *software* MINPET[®] para os cálculos de fórmula estrutural e confecção de gráficos específicos de composição e classificação.

b. Análises das formas cristalinas dos argilominerais: a forma e tamanho dos cristais foram analisados em aparelho Jeol JSM 5800 equipado com EDS do Centro de Microscopia Ótica da UFRGS, utilizando fragmentos de rocha, sendo os dados cruzados com o índice de cristalinidade obtidos nos difratogramas. Os resultados de forma e tamanho de minerais foram comparados em amostras provenientes de zonas proximais e distais de veios mineralizados, com o objetivo de comparar estes parâmetros temporal e espacialmente, além da observação do estágio de evolução das reações (cristalização-dissolução).

• Análises isotópicas (δ^{18} O- δ D): As amostras para estudo dos fluidos associados às alterações foram escolhidas nas etapas anteriores em razão do ambiente de formação e tipologia. Grãos de quartzo de amostras alteradas, não alteradas e de veios, e de K-feldspato de rochas não alteradas foram separados por catação em lupa binocular. Os principais minerais associados ao quartzo (mica, clorita) foram separados por sedimentação e centrifugação, e sua pureza conferida por análises de DRX na forma não orientada. No caso de misturas de clorita e mica, foram obtidas poucas frações puras, primeiro a partir da separação pela metodologia de líquidos densos, usando politungstato de sódio ((Na₆H₂W₁₂O₄₀).H₂O) e centrifugação. Posteriormente, foi feita a purificação dos argilominerais em algumas amostras por ataque ácido (HCl e Na₂CO₃) para dissolução de clorita e obtenção de quantidades variadas do contaminante. Amostras de rocha total alteradas também foram analisadas, após pulverização, para comparação com os dados obtidos em minerais individuais. As análises foram feitas na Universidade Jean Monnet (Saint Etienne, França), Os dados visaram à obtenção de informações referentes à razão fluido-rocha, temperatura de formação de paragêneses a partir da utilização de cálculos com pares minerais

e da natureza do fluido envolvido na formação das alterações (coeficientes de fracionamentos fluido-mineral) e associação com o das fases analisadas com o minério.

Análises isotópicas do H₂ e CO₂ foram feitas utilizando um espectrômetro de massa ISOPRIME. Todos os valores de δ^{18} O e δ D são indicados em per mil (‰) relativos ao Vienna-Standard Mean Ocean Water (V-SMOW). Erros de reprodução dos experimentos para padrões e amostras são de δ^{18} O ±0,3 ‰ e δ D ±3 ‰(2 σ).

Para análises do δ^{18} O, as amostras foram colocadas em vácuo por pelo menos 4 horas a 150°C (Hsieh e Yapp, 1999; Ziegler *et al.*, 2003) e posteriormente reagidas com BrF₅ para liberar o oxigênio estrutural e convertê-lo em CO₂ por reação com uma amostra de carbono (Clayton e Mayeda, 1963). No caso do hidrogênio, as amostras foram inicialmente secas a temperatura ambiente e colocadas em vácuo por uma noite (150 a 200°C) dentro de um tubo de quartzo. O hidrogênio é liberado por fusão (~1300°C) com um maçarico de oxigêniobutano (Godfrey, 1962). Os gases liberados passam por um sistema de óxido de cobre a 575°C e são então convertidos em H₂ por redução com urânio a 800°C (Bigeleisen *et al.*, 1952). O H₂ é coletado em um contêiner com carvão ativado e nitrogênio líquido.

• Análises de Porosidade: o método ¹⁴C-PMMA foi utilizado para análise de porosidade entre rochas não alteradas e as associadas à alteração propilítica. Inicialmente foi realizada a revisão bibliográfica sobre a técnica. Após a escolha de amostras por petrografia, estas foram enviadas ao Laboratório de Radioquímica (Helsinki, Finlândia) para impregnação das amostras com o monômero ¹⁴C-MMA e polimeração deste nos poros das rochas. Após receber as amostras impregnadas, foram confeccionadas novas lâminas delgadas das mesmas porções impregnadas e as superfícies das amostras de rocha foram polidas e limpas com ultrasom. A próxima fase foi a execução de 2 sessões de autoradiografias de lâminas delgadas, dos fragmentos de rocha correspondentes e de padrões com atividades conhecidas do traçador ¹⁴C, sendo a primeira sessão de duas semanas e a segunda de 5 dias de exposição. Posteriormente foi feita a revelação das autoradiografias das amostras e dos padrões de calibração e suas respectivas digitalizações em alta resolução para obtenção das densidades óticas utilizando o software Adobe Photoshop[®]. O software Origin[®] foi utilizado para calcular a coerência entre a curva de atividade do traçador x densidade ótica de níveis de cinza. O estudo de petrografia foi novamente necessário para comparação de porosidade observada na autoradiografia e na rocha por microscópio de varredura e nas lâminas delgadas por microscópio de transmissão e de reflexão. Os trabalhos no MEV compreenderam ainda

medidas de abertura de microfraturas e obtenção de imagens das porções representativas dos vários tipos de porosidade encontrados. Os dados de imagem foram analisados no software Autoradio[®] (Prêt, 2002), para quantificação e qualificação (associação da petrografia com os valores obtidos de porosidade) dos poros em diferentes porções da rocha. A quantificação mineralógica modal das lâminas correspondentes e dos fragmentos de rocha analisados foram obtidos a partir de contagens modais e por processos de colorimetria de minerais com utilização de Ferrocianeto de potássio e Cobaltinitrito de sódio. Posteriormente a imagem digitalizada das superfícies coloridas foi tratada no programa Adobe Photoshop® para transformação de cada fase mineral em imagens preto e branco para as quantificações.

• Confecção de mapa de pontos: No inicio dos trabalhos verificou-se que não existiam mapas topográficos georreferenciados com as localizações precisas de cada um dos prospectos da área de estudo. Sendo assim, um mapa georreferenciado contendo os pontos descritos foi confeccionado a partir da digitalização de parte da Folha Lavras do Sul (1:50000) com o auxílio do *software* AutocadMap®, sem o uso de mesa digitalizadora (utilização de *scanner* de rolo).

Capítulo 2

CONTEXTO GEOLÓGICO E GEOTECTÔNICO

2.1 GEOLOGIA REGIONAL

No estado do Rio Grande do Sul, o setor meridional da Província Mantiqueira (Almeida *et al.*, 1977) recebe a denominação de Escudo Sul-rio-grandense (ESRG). Segundo a compartimentação de Chemale Jr. (2000), as unidades geotectônicas reconhecidas no ESRG estão inseridas no Bloco Taquarembó (BT) e nos Cinturões Vila Nova (CVN), Tijucas (CT) e Dom Feliciano (CDF) (Fig. 2).



Figura 2. Mapa geológico do Escudo Sul-rio-grandense. Em destaque os grandes blocos geotectônicos reconhecidos para a região e a Zona de Cisalhamento Ibaré (ZCI), ativa no Neoproterozóico. Em detalhe, o município de Lavras do Sul, localizado na zona central da área de estudo mostrado na figura 3. Extraído e adaptado de Chemale Jr. (2000).

Figure 2. Carte géologique du Bouclier Sud-rio-grandéen. En relief, les grands blocs géotectoniques reconnus pour la région et la Zone de Cisaillement Ibaré (ZCI), active au Néoprotérozoïque. En détail, le canton de Lavras do Sul, localisé dans la zone centrale du domaine d'étude montré en figure 3. Extrait et adapté de Chemale Jr. (2000).

O Bloco Taquarembó é composto por rochas paleoproterozóicas pertencentes ao Complexo Granulítico Santa Maria Chico (Nardi e Hartmann, 1979). Este complexo foi retrabalhado parcialmente durante o Ciclo Brasiliano, além de recoberto por rochas vulcanosedimentares tardi a pós-orogênicas em relação ao mesmo evento. O limite físico entre o BT e o CVN é representado pelo Lineamento de Ibaré, uma zona de transcorrência ativa no início do Neoproterozóico (Fragoso-Cesar, 1991).

Chemale Jr. (2000) reconhece no Cinturão Vila Nova duas assembléias petrotectônicas, denominadas Terreno Metamórfico de Acresção Palma e Associação Vulcano-Plutono-Sedimentar Seival (AVPSS).

A primeira é representada pelo Complexo Cambaí (CC) e pelo Supercomplexo Vacacaí (SV), compostos por rochas com assinatura isotópica juvenil formadas durante o Evento São Gabriel (850-700 Ma). O CC é representado por gnaisses de composição monzonítica, granodiorítica, diorítica, tonalítica e trondhjemítica, intercalados com anfibolitos, meta-ultramafitos, metagabros, mármores e metapelitos metamorfizados em fácies anfibolito médio a inferior. Já o SV é representado por complexos de rochas vulcano-sedimentares deformadas e metamorfizadas em fácies xisto-verde a anfibolito inferior, além de corpos básico-ultrabásicos estratiformes.

A AVPSS compreende as rochas da região de Lavras do Sul. Esta assembléia petrotectônica é composta por rochas vulcano-sedimentares pertencentes à Bacia do Camaquã e por intrusões graníticas sin- a tardi-orogênicas em relação ao Evento Dom Feliciano/ Brasiliano (650-500 Ma) em situação de retroarco relacionada à subducção da Placa Kalahari sob a Placa Rio de La Plata (Chemale Jr., 2000). Estas rochas representam a Associação de Arco Magmático II (AAM II) do modelo evolutivo proposto por Fernandes *et al.* (1995).

Chemale Jr. *et al.* (1995) reconhecem no Cinturão Tijucas uma associação de rochas supracrustais metamorfizadas em fácies xistos-verdes a anfibolito com exposições de gnaisses paleoproterozóicos, afetada durante o Evento Dom Feliciano.

O Cinturão Dom Feliciano é composto predominantemente por uma associação de rochas granito-gnáissicas-migmatíticas brasilianas (650-500 Ma), alongadas segundo NE-SW, em um embasamento predominantemente paleoproterozóico (Babinski *et al.*, 1996).

2.2 GEOLOGIA DA ÁREA

As rochas da região de estudo são representadas pelas porções plutônica e vulcânica da Associação Plutono-Vulcano-Sedimentar Seival (Chemale Jr. 2000), ambas encaixantes das mineralizações e a alteração hidrotermal estudada (Fig. 3).

Os granitóides constituem o então definido Complexo Granítico Lavras (Nardi, 1984), caracterizado pela zonação reversa de fácies. Estas compreendem um núcleo granodiorítico de afinidade shoshonítica denominado fácies central que, segundo o autor, teria sido assimilado parcialmente por um magma granítico alcalino (fácies periférica ou de borda) metaluminoso supersaturado (Gastal e Lafon, 1998), gerando rochas híbridas entre os dois tipos (fácies transicional). Gastal e Lafon (1998) redefiniram a denominação do então complexo granítico para Complexo Intrusivo Lavras do Sul (CILS), incluindo neste monzodioritos, monzonitos porfíriticos e quartzo monzonitos. Os mesmos autores reavaliaram as fácies graníticas de Nardi (1984), a partir de critérios petrológicos e de campo. Estas foram então individualizadas como (i) alcalinas, constituídas por pertita-granitos e sienogranitos a quartzo-sienitos e (ii) shoshoníticas, representadas por monzo e granodioritos, quartzo monzonitos e monzogranitos porfiríticos. Ao contrário de Nardi (1984), Gastal e Lafon (1998) admitem a contemporaneidade entre os eventos shoshonítico e alcalino. As datações mais recentes, a partir de análises U-Pb SHRIMP em zircões, atribuem idades de 594±5 Ma para as rochas shoshoníticas de núcleo e de 594±4 Ma para as rochas periféricas do complexo intrusivo (Remus et al., 2000), esta última compatível com a idade de 597±5 Ma obtida por Mexias (2000) para o mesmo conjunto de rochas.

Paim *et al.* (1995), utilizando os conceitos da estratigrafía de seqüências, denominou de Alosupergrupo Camaquã as rochas constituintes da Bacia do Camaquã (BC), uma bacia de retroarco formada nos estágios finais da orogenia Brasiliana/Pan-Africana (Fragoso-Cesar *et al.*, 1984; Gresse *et al.*, 1996). Este seria subdividido em quatro grandes unidades, separadas entre si por discordâncias angulares (Alogrupos Maricá, Bom Jardim, Santa Bárbara e Guaritas). A seqüência vulcano-sedimentar da AVPSS é representada por rochas pertencentes ao Alogrupo Bom Jardim. À Leste da área de estudo, as rochas portadoras de mineralizações correspondem à porção basal deste alogrupo, representado pelas rochas vulcanogênicas da Formação Hilário (FH - Ribeiro e Fantinel, 1978). São identificados nesta área (Fig. 3) tufos líticos, a cristal e a pó, lápili-tufos, aglomerados e brechas piroclásticas, intercalados com

lavas de traquibasaltos e traquiandesitos, depósitos epiclásticos e, localizadamente, ignimbritos (Nardi e Lima, 2000).

A Associação Shoshonítica de Lavras do Sul (ASLS), reconhecida por Nardi e Lima (1985), compreende as rochas da zona *central* do Complexo Granítico Lavras (Nardi, 1984) e as rochas efusivas pertencentes à FH. Associados geneticamente ao magmatismo shoshonítico, ocorrem diques ácidos e intermediários, além de *necks* monzoníticos a quartzo monzoníticos incluídos na fácies shoshoníticas de Gastal (1997). Localizadamente são observados lamprófiros espessartíticos (Lima e Nardi, 1991) e leucodioritos cumuláticos (Lima e Nardi, 1996).

A intrusão da porção leste do CILS nestas rochas vulcanogênicas gerou uma auréola de metamorfismo de contato fácies hornblenda cornubianito com 50 m de espessura (Ribeiro, 1983) e uma zona albita-epidoto cornubianito (Mexias *et al.*, 1990a) com 450 m de espessura.

Nestes locais de contato, predominam níveis de lavas de composição andesítica sobre os termos piroclásticos. Dados pela metodologia U-Pb em zircões obtidos por Remus *et al.* (1997) sugerem a idade de 592±5 Ma para o evento plutono-vulcânico.

Para Leste, a partir da área de estudo, as rochas vulcanogênicas da FH interdigitam-se e são gradacionalmente substituídas volumetricamente por conglomerados aluviais ricos em clastos vulcânicos de composição básica a intermediária e, em sua porção mais distal, por arenitos e siltitos relacionados a fluxos turbidíticos em porções subaquáticas de sistemas deltaicos (Paim *et al.*, 2000).



Figura 3. Mapa geológico da área de estudo, contendo a localização de antigas minas. Modificado de Gastal e Lafon (1998) e extraído de Bongiolo (2002).Figure 3. Carte géologique du domaine d'étude, comprenant la localisation d'anciennes mines. Modifié de Gastal et Lafon (1998) et extrait de Bongiolo (2002).

2.3 HISTÓRICO E MINERALIZAÇÕES

A partir do fim do século XVIII, a garimpagem ao longo dos aluviões nos arroios da região se tornou rotineira. A coroa portuguesa se encarregou então da fiscalização da atividade de extração de Au, Cu, Pb, Zn e Ag em Lavras do Sul e já no início do século XIX os pesquisadores do Serviço Geológico do Brasil fizeram as primeiras descrições destas ocorrências.

Porém, a intensidade de extração dos minérios sempre passou por ciclos de curta duração. Foi paralisada durante a Revolução Farroupilha e as primeiras companhias mineiras (inglesas e belgas) atuaram por apenas duas décadas. Após a compra dos equipamentos deixados pelas companhias européias, pequenas corporações brasileiras se sucederam, todas com sucesso apenas inicial, na exploração mineral. Esta situação se manteve até 1950, período em que trabalhos mais detalhados de reconhecimento foram executados pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM - Teixeira e Leinz, 1942). A Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais (CPRM) fez um grande levantamento e amostragem de todas as ocorrências na década 1970 (Kaul e Reinheimer, 1974). Entre as décadas de 1970-80 a Companhia Brasileira do Cobre (CBC) realizou trabalhos de prospecção em solo, rocha e sedimento de corrente principalmente nas Minas Cerrito e Bloco do Butiá. Já entre as décadas de 1980-90, a Companhia Riograndense de Mineração (CRM) implantou um programa de exploração na Mina Volta Grande, mas com baixa produtividade. A partir de 2000, empresas multinacionais voltaram a ter interesse na região. As principais características de cada uma das ocorrências e seus teores médios são mostrados na tabela 1 (Bongiolo, 2002).

As mineralizações ocorrem encaixadas em veios de quatzo com direção N40°E a E-W, tanto nos granitóides quanto nas rochas vulcanogênicas. Localizadamente, nas áreas centrais (Mina Cerrito) e a leste da área de estudo (Minas Dourada, Valdo Teixeira e Volta Grande), são observados veios e falhas de direção NE. Os halos de alteração também são mineralizados, sendo as principais fases secundárias associadas à *sericita* + sulfetos.

Porém as informações em relação à alteração hidrotermal e mineralizações são até o presente momento, restritas a relatórios internos de empresas ou publicações em congressos.

Tabela 1. Comparação entre as principais características dos antigos trabalhos mineiros da região de Lavras do Sul. Extraído de Bongiolo (2002).

MINA	ENCAIXANTE	CONTEXTO	ALTERAÇÃO	MINÉRIO	TIPO	TEORES	CARACTERÍSTICAS			
MINERALIZAÇÕES NO CILS - FÁCIES SHOSHONÍTICAS -										
CANELEIRA		Trincheira longa e cerca de 30 escavações e pequenos poços, a maioria entulhada e inundada. Ocorrência de enclaves de rocha básica.			Filoniano (quartzo) N80W.	1 ppm	Veio descontínuo com 500 m de comprimento e 20 cm de espessura média.			
OLARIA		Quatro poços rasos e três trincheiras longas bifurcadas, inundadas e entulhadas. Ocorrência de brechas hidráulicas e emaranhados de veios.	<u>Principal</u> : quartzo, clorita, mica branca, pirita, epidoto e carbonatos:		Filoniano (quartzo) N50W a E-W e N80E.	1 ppm	Veios com 200 m de comprimento e 60 cm de espessura média.			
PITANGUEIRA	granodioritos a monzogranitos	Um poço e cinco trincheiras longas e bifurcadas inundadas ou entulhadas.	Subordinada:	Au	Filoniano (quartzo) N60W.	0,9 ppm	Veios descontínuos com 200 m de comprimento e 50 cm de espessura média.			
VIRGÍNIA		Um único poço com galerias (?). Mineralização com enriquecimento supergênico. Diques associados.	calcopirita, galena, molibdenita, esfalerita, bornita, arsenopirita e pirrotita.		Filoniano (quartzo) E-W.	0,8 ppm	Veio de comprimento desconhecido e 30 cm de espessura.			
CERRITOS		Dezenas de trincheiras e poços entulhados em bom estado de conservação, além de galerias. Ocorrência de enclaves de rocha básica. Mineralização com enriquecimento supergênico.			Filoniano (quartzo) N60W a E-W, N70E.	1,8 ppm	Veios com 170 m de comprimento e 2 m de espessura média. A partir de testemunhos de sondagem, foram identificados "bolsões" com 30 m de espessura.			

Tableau 1. Comparaison entre les principales caractéristiques des anciens travaux miniers de la région de Lavras do Sul. Extrait de Bongiolo (2002).

Tabela 1. Continuação...

Tableau 1. Continuation...

MINA	ENCAIXANTE	CONTEXTO	ALTERAÇÃO	MINÉRIO	TIPO	TEORES	CARACTERÍSTICAS		
MINERALIZAÇÕES NO CILS - FÁCIES SHOSHONÍTICAS -									
PAREDÃO		Dezenas de trincheiras inundadas e entulhadas e uma galeria. Ocorrência de enclaves microgranulares máficos. Antigo Engenho "Paredão".	Principal:		Filoniano (quartzo) N60W.	0,7 ppm	Veios com 20 m de comprimento e 40 cm de espessura média.		
SÃO JOSÉ	granodioritos a monzogranitos	Trincheiras e dois poços. Ocorrência de brechas hidráulicas e de contato por falha com rocha quartzo- monzonítica subvulcânica. Antigo Engenho São João (Itaoca).	quartzo, clorita, mica branca, pirita, epidoto e carbonatos; <u>Subordinada</u> :	Au	Filoniano (quartzo) N60W a E-W.	0,4 ppm	Veios descontínuos com 200 m de comprimento e 90 cm de espessura média.		
STO EXPEDITO		Um único poço. Contém a ocorrência disseminada Fazenda da Chácara em suas proximidades (epissienitos ?).	calcopirita, galena, molibdenita, esfalerita, bornita, arsenopirita e pirrotita.		Filoniano (quartzo) N20W.	0,3 ppm	Veio com 3,5 m de comprimento e 20 cm de espessura.		
TARUMAN		Cerca de nove trincheiras alongadas.			Filoniano (quartzo) N60W.	0,4 ppm	Veio com 500 m de comprimento e 50 cm de espessura.		

Tabela 1. continuação...

Tableau 1. Continuation...

MINA	ENCAIXANTE	CONTEXTO	ALTERAÇÃO	MINÉRIO	TIPO	TEORES	CARACTERÍSTICAS			
MINERALIZAÇÕES NO CILS - FÁCIES ALCALINAS -										
AURORA	sienogranitos	Dezenas de poços e trincheiras e três galerias longas, a maioria entulhada e inundada. São observados veios dobrados ou brechados com espessuras muito variáveis. Falhas normais e direcionais Ocorrência de enclaves de rocha básica. Contato com as rochas vulcanogênicas da Formação Hilário.	Principal: clorita, quartzo, mica branca, pirita, calcopirita, epidoto e calcita; <u>Subordinada</u> : galena, molibdenita, esfalerita, bornita, arsenopirita, pirrotita e óxidos de manganês (Mato Feio) <u>Associada</u> : veios de actinolita	<u>Principal</u> : clorita, quartzo, mica branca, pirita, calcopirita, epidoto e calcita;		Filoniano (quartzo) N60W a E-W e N60-80E.	0,4 ppm	Veios com 50 m de comprimento e 20 cm de espessura média.		
DOURADA		Um poço profundo e dezenas de trincheiras e galerias curtas entulhadas e inundadas. São observados veios dobrados. Ocorrência de enclaves de rocha básica. Contato com as rochas vulcanogênicas da Formação Hilário.		Au	Filoniano (quartzo) N40-80E	0,8 ppm	Veios com 150 m de comprimento e 15 cm de espessura média.			
MATO FEIO		Três poços profundos de difícil acesso e algumas trincheiras. O filão e um dique básico são encaixados em uma zona de falha de direção E-W. São observados os pilares de um antigo Engenho. Contato com as rochas vulcanogênicas da Formação Hilário.	contendo pirita, quartzo, calcita, dolomita, turmalina, titanita, alanita, magnetita e fluorita.		Filoniano (quartzo) N85E-70SE (E) que inflete para N75W- 75SW (W)	1 ppm	Veio descontínuo com 290 m de comprimento e 20 cm de espessura média.			

Tabela 1. Continuação...

Tableau 1. Continuation...

MINA	ENCAIXANTE	CONTEXTO	ALTERAÇÃO	MINÉRIO	TIPO	TEORES	CARACTERÍSTICAS		
MINERALIZAÇÕES NO CILS - FÁCIES ALCALINAS -									
BLOCO DO BUTIÁ		Poços e trincheiras largas inundadas e/ou entulhadas. Dissolução do quartzo e formação de epissienitos. Ocorrência de enclaves e diques básicos. Mineralização com algum enriquecimento supergênico.	Principal: clorita, mica branca, pirita e titanita; <u>Subordinada</u> : galena, molibdenita, esfalerita, calcita e quartzo.		Disseminado em "lentes" N80W/80NE e filoniano (quartzo). Alinhamento de falhamentos E-W a N70W.	0,7 ppm e 2,5 ppm (oxidado).	Disseminações de até 40 m de espessura. Quando observados, os veios têm entre 5-40 cm de espessura média.		
GALVÃO	pertita granitos	Uma trincheira longa alagada, porém, em bom estado de conservação, além de escavações menores. Ocorrência de enclaves de rocha básica e zona de falha N40W.	<u>Principal</u> : clorita, quartzo, mica branca e pirita; <u>Subordinada</u> : galena e calcopirita.	Au	Filoniano (quartzo) N80W que inflete para E-W e disseminado.	l ppm.	Veios com 85 m de comprimento e 50 cm de espessura média.		
VALDO TEIXEIRA		Antigas trincheiras longas, poços, e galerias curtas em bom estado.Dissolução do quartzo nas zonas de alteração fílica. Zonas de falha N-S e N60W.	Principal: clorita, quartzo, mica branca, pirita e calcopirita <u>Subordinada</u> : galena, arsenopirita e esfalerita.		Filoniano (quartzo) N70W e disseminado.	2 ppm.	Veios descontínuos com 100 m de comprimento e 40 cm de espessura média.		
ZECA SOUZA		Um poço profundo e algumas trincheiras em bom estado de conservação.	clorita, quartzo, mica branca, pirita e epidoto.		Filoniano (quartzo) N80W a E-W e disseminado.	1,6 ppm.	Veios com 75 m de comprimento e 90 cm de espessura média.		
Tabela 1. continuação...

Tableau 1. Continuation...

MINA	ENCAIXANTE	CONTEXTO	ALTERAÇÃO	MINÉRIO	TIPO	TEORES	CARACTERÍSTICAS	
MINERALIZAÇÕES NA BACIA DO CAMAQUÃ - SEQUÊNCIA VULCANOGÊNICA -								
- Formação Hilário -								
CERRO RICO	Predominam tufos a cristal, subordinadamente intercalados com rochas sedimentares com constituintes de origem vulcânica (NE).	Cerca de uma centena de trincheiras e poços, além de nove galerias. Os tufos são acamados N0-30E/0-45SE.	quartzo, pirita, calcopirita, arsenopirita, especularita, calcocita, bornita, azurita, clorita, calcita, anfibólios e óxidos de manganês.	Au e Cu (Ag)	Filoniano Veios e <i>stockworks</i> de quartzo, carbonatos, pirita e calcopirita N60-80W e N80E.	4 ppm	Veios com 120 m de comprimento e 50 cm de espessura média.	
SARAIVA	Tufos líticos e a cristal, lavas de traqui-andesitos e rochas vulcanoclásticas. Corpos hipabissais monzoníticos.	Dezenas de trincheiras e poços. Os filões são alinhados a sudeste dos filões da mina Volta Grande. Os veios são descontínuo, deslocados por zonas de falha NE e NW.	quartzo, pirita, calcopirita e especularita.		Filoniano Veios e <i>stockworks</i> de quartzo, pirita e calcopirita N30-80W.	4 ppm	Veios descontínuos com 15 m de comprimento e 20 cm de espessura média.	
VOLTA GRANDE	Tufos líticos e a cristal, lápili tufos, aglomerados e brechas piroclásticas, intercalados com lavas de traquibasaltos e traquiandesitos e depósitos epiclásticos. Diques e corpos subvulcânicos intermediários a ácidos.	Cerca de uma centena de trincheiras e poços, além de seis galerias. Ocorrência de cornubianitos. Presença de veios de actinolita nas rochas vulcanogênicas. Enriquecimento supergênico. Contato com granitóide do CILS.	quartzo, calcita, dolomita, pirita, calcopirita, epidoto, clorita, galena, actinolita, especularita, bornita, calcocita e arsenopirita.	Volta Grande	Filoniano Veios e <i>stockworks</i> de quartzo, calcita, dolomita, pirita e calcopirita N50-80W.	3,5 ppm	Veios com 20 m de comprimento e 20 cm de espessura média.	

Capítulo 3

CARACTERÍSTICAS DOS SISTEMAS HIDROTERMAIS EM ARCOS VULCÂNICOS

3.1. SISTEMAS HIDROTERMAIS - GENERALIDADES

Os sistemas hidrotermais gerados por intrusões são os predominantes na convecção de fluidos na crosta terrestre. Múltiplas intrusões são necessárias para manter o funcionamento destes sistemas por centenas de milhares de anos (Cathles *et al.*, 1997), o que indica que a duração da atividade destes sistemas é curta, quando comparada com outros eventos geológicos.

Os tipos de depósitos minerais associados a arcos vulcânicos, suas principais características e distribuição espacial na superfície terrestre são mostrados na tabela 2.

Tabela 2: Tipos de depósitos minerais associados ao magmatismo em arcos vulcânicos. O termo fluido é usado para líquido ou vapor aquoso não silicatado. As salinidades (cloretos de Na e K) dos fluidos nestes ambientes variam de hipersalino (> 50 wt%) a salinidades moderada (10-20 wt%), baixa (< 5 wt%) e muito baixa (0.2-0.5 wt%). Extraída e modificada de Hedenquist e Lowenstern (1994).

Tableau 2: Types de dépôts minéraux associés au magmatisme en arcs volcaniques. Le terme fluide est utilisé pour liquide, ou vapeur, acqueux non silicaté. Les salinités (chlorates de Na et K) des fluides dans ces ambiances varient d'hypersalin (> 50 wt%) à des salinités modérées (10-20 wt%), basses (< 5 wt%) et très basses (0.2-0.5 wt%). Extrait et modifié de Hedenquist et Lowenstern (1994).

Tipo de depósito	Relação com o magma	T (°C) e profundidade	Fluido	Metais associados	Análogos ativos	
Pórfiro	Adjacente ou contido na intrusão	>600 a 300°C 2 a 5 km	Hipersalinos e vapores imiscíveis	Cu±Mo±Au, Mo, W ou Sn	Corpos magmáticos rasos sob vulcões	
Skarn	Adjacente a intrusão em rochas carbonáticas	400 a 600°C 1 a 5 km	Salino a moderadamente salino	Fe, Cu, Sn, W, Mo, Au, Ag, Pb-Zn	, Cu, Sn, W, Io, Au, Ag, Pb-Zn Corpos magmáticos rasos sob estratovulcão	
Veios associados a intrusões	Fraturas próximas ou na intrusão	300 a 450°C Variável	Salinidade baixa a moderada	Sn, W, Mo ±Pb-Zn, Cu, Au	Corpos magmáticos rasos sob vulcões	
Epitermal (alta sulfetação)	Acima da intrusão	<300°C Próximo à superfície a > 1,5 km	Salinidade baixa a moderada, condensado ácido precoce	Au-Cu Ag-Pb	Fumarolas de alta temperatura e fontes ácidas próximas a condutos vulcânicos	
Epitermal (baixa sulfatação)	Distante (?) da fonte de calor magmática	150 a 300°C Próximo à	Salinidade muito baixa, rico em gás e pH neutro	Au(Ag, Pb-Zn)	Sistemas geotermais com fontes quentes de pH neutro, poços de lama	
suijeiaçao)		supernete a 1-2 km	Salinidade moderada	Ag-Pb-Zn(Au)	Não observado, salmouras efêmeras?	
Sulfeto maciço	Próximo a domos extrusivos	< 300°C sobre ou próximo ao assoalho oceânico	Salinidade próxima a da água do mar, rico em gás	Zn-Pb-Ag (Cu ou Au)	Condutos de retroarco em fundo oceânico, fumarolas negras	

As fontes dos metais depositados nos sistemas hidrotermais são variadas. Nas cordilheiras mesoceânicas, ocorrem sistemas ativos equivalentes aos depósitos vulcanogênicos de sulfeto maciço (VMS). Os metais assim depositados nos sedimentos são posteriormente consumidos em zonas de subducção, onde a fusão da placa oceânica gera uma fase fluida rica em H₂O que ascende pela crosta sobreposta, interagindo com as rochas encaixantes e se diferenciando durante este processo. Já na superfície, os metais vão ser

descarregados em sistemas hidrotermais associados a plutonismo-vulcanismo nas mais variadas formas.

Enquanto os magmas ascendem na crosta, eles podem eventualmente estar saturados em uma fase fluida, sendo que os metais fracionam do fundido silicatado para o fluido.

A composição da fase fluida associada à ascensão de magmas na crosta pode ser representada no sistema H₂O-NaCl. A figura 4 representa a evolução de um fluido de origem magmática com composição hipotética ~5 wt.% eq. NaCl em condições supercríticas em zonas de pressão litostática alta. Se este líquido exsolve do magma a temperaturas próximas a 800°C e ascende na crosta, vai se separar em duas fases a aproximadamente ~1,3kbar: uma líquida hipersalina de alta densidade e outra composta de vapor de baixa densidade. Durante a posterior ascensão do fluido, a fase líquida fica cada vez mais salina (mais densa) e a fase vapor cada vez menos salina (menos densa) a partir da condensação de líquidos hipersalinos oriundos da fase vapor.

Na figura 5 são plotadas as composições isotópicas (δ^{18} O‰ e δ D‰) de fluidos associados a magmas crustais de várias origens, de basaltos de cordilheiras mesoceânicas (MORB), magmas félsicos, águas (vapores) de alta temperatura oriunda de fumarolas de arcos vulcânicos, águas meteóricas e águas de sistemas geotérmicos, além de suas relações entre si. Os magmas félsicos de crosta continental são depletados no isótopo pesado de H em relação aos magmas de arcos-de-ilha, possivelmente devido à contaminação crustal. Estes dois contêm águas isotopicamente distintas das associadas a magmas do tipo MORB. A composição isotópica de vapores magmáticos associados a subducção exalados de vulcões têm uma pequena variação, enriquecida dos seus magmas parentais devido ao fracionamento durante a degaseificação, sendo que a fusão silicatada degaseificada torna-se composição para águas geotermais de pH neutro a levemente ácido: um causado pela interação meteórica fluido-rocha (variação do oxigênio), e outro causado pela mistura de águas meteóricas de composições isotópicas variáveis (locais) com vapores magmáticos de baixa salinidade (linhas de mistura).



Figura 4. Composição e evolução de fluidos imiscíveis no sistema H₂O-NaCl em função da temperatura (800, 600 e 400°C) e em profundidades controladas pela pressão litostática (até 2 kbars). As fotos representam inclusões fluidas (~50µm) em quartzo a temperaturas ambientes do depósito tipo Cu-pórfiro de Bingham: A – inclusão de fluido hipersalino contendo fases liquida (l), vapor (v), cristais de sais de halita e silvita (x), e possivelmente anidrita (b) e hematita (s); B – inclusão rica em vapor contendo condensado de baixa salinidade (l), bolha de gás comprimido (v) e mineral opaco (s). Os pontos azuis representam a fase líquida densa hipersalina e os vermelhos a fase vapor de baixa densidade. No topo são mostrados os ambientes de descarga final destes fluidos. As erupções explosivas descarregam fluidos em superfície com composição similar à formada originalmente. Erupções quiescentes de cúpulas de intrusões não vão ser representativas da fase hipersalina, sendo os aerosóis que as acompanham ricos em metais embora pobres em NaCl (<1 wt%). Vapores de baixa pressão em ambientes de decompressão passiva de fumarolas de alta temperatura têm baixo conteúdo de NaCl e metais. Salmouras descarregadas em superfície devem se formar a partir da separação de vapores de média temperatura (400°C). Extraído e modificado de (Hedenquist e Lowenstern, 1994).

Figure 4. Composition et évolution de fluides non-miscibles dans le système H₂O-NaCl en fonction de la température (800, 600 et 400°C) en profondeurs contrôlées par la pression lithostatique (jusqu'à 2 kbars). Les photos représentent des inclusions fluides (~50µm) en quartz à des températures ambiantes du gisement type Cuporphyre de Bingham: A – inclusion de fluide hypersalin comprenant des phases liquide (1), vapeur (v), cristaux de sels de halite et silvite (x), et possiblement anhydrite (b) et hématite (s); B – inclusion riche en vapeur comprenant un condensé de basse salinité (1), une bulle de gaz comprimé (v) et un minéral opaque (s). Les points Bleus représentent la phase liquide dense hypersaline et les Rouges, la phase vapeur de basse densité. Au sommet sont montrés les ambiances de décharge finale de ces fluides. Les éruptions explosives déchargent des fluides en surface de composition similaire à celle originellement formée. Des éruptions quiescentes de voûtes d'intrusions ne seront pas représentatives de la phase hypersaline, les aérosols qui les représentent étant riches en métaux bien que pauvres en NaCl (<1 wt%). Des vapeurs de basse pression en ambiances de décompression passive de fumerolles à haute température ont un faible contenu en NaCl et métaux. Des saumures déchargées en surface doivent se former à partir de la séparation de vapeurs de moyenne température (400°C). Extrait et modifié de Hedenquist et Lowenstern, 1994.



Figura 5. Variação da composição isotópica (δ^{18} O e δ D) de magmas e águas crustais em relação ao padrão SMOV (*Standard Mean Ocean Water*). Extraído e modificado de Hedenquist e Lowenstern (1994).

Figure 5. Variation de la composition isotopique (δ^{18} O et δ D) de magmas et d'eaux crustales par rapport au standard SMOV (*Standard Mean Ocean Water*). Extrait et modifié de Hedenquist et Lowenstern (1994).

3.2 SISTEMAS FÓSSEIS

3.2.1 Depósitos do tipo pórfiro

Os depósitos do tipo pórfiro são reconhecidos, em geral pela (i) presença de veios e vênulas (*stockworks*) contendo sulfetos disseminados, (ii) mineralização espacial e geneticamente associada a corpos intrusivos porfiríticos e (iii) grandes volumes de rocha afetados por alteração-mineralização hidrotermal.

Estes depósitos são gerados em ambientes de arcos ou retroarco, durante ou logo após a subducção e sob regimes tectônicos de compressional a extensional, sendo alguns depósitos condicionados por estruturas regionais (Sillitoe, 1993). As rochas envolvidas são extremamente fraturadas, associadas a intrusões hipabissais em uma seqüência vulcânica contemporânea. As cúpulas das intrusões são comumente polifásicas, de composições e texturas semelhantes e normalmente a intrusão mais precoce contém os teores mais altos de minério.

As assembléias mineralógicas e as características da alteração hidrotermal são tipicamente zonadas lateral e verticalmente em faixas aproximadamente concêntricas a partir

da intrusão (Fig. 6), que podem ter sido modificadas por falhas, fraturas e/ou diferentes tipos de rocha (Beane, 1982). Exemplos clássicos são representados pelos depósitos do oeste norteamericano (Bonorino,1959; Creasey, 1959; 1966; Lowell e Guilbert, 1970; Guilbert e Lowell, 1974; Titley, 1982, etc).

A classificação das alterações hidrotermais definida nestes depósitos foi posteriormente extrapolada, com certas adaptações, para ambientes geotermais, epitermais e mesotermais. Porém, inicialmente esta refletia apenas associações minerais específicas, sem levar em conta a gênese de cada assembléia. Nestes ambientes foram reconhecidas, por diversos autores, seis zonas de alteração chamadas de *Ca-Na silicática, potássica* (K silicática), *propilítica, fílica* (ou sericítica), *argílica intermediária* e *argílica avançada* (Meyer e Hemley, 1967). Estas zonas de alteração não se desenvolvem no mesmo intervalo de tempo, sendo característico um padrão de evolução das assembléias minerais e do estado de sulfetação e acidez dos fluidos envolvidos.

Já os estilos de alteração são conhecidos como pervasiva, pervasiva seletiva ou não pervasiva (Titley, 1982; Pirajno, 1992). A alteração pervasiva é caracterizada pela alteração da maioria ou de todos os minerais originais das rochas alteradas. A pervasiva seletiva gera a substituição apenas de minerais específicos, preservando a textura original da rocha. A alteração não pervasiva significa que apenas certas porções de um volume específico de rocha são alteradas pelos fluidos hidrotermais (em fraturas, veios e vênulas). As fraturas e veios representam condutos fossilizados da passagem do fluido hidrotermal que impuseram localizadamente controles de temperatura, pressão, alta razão F/R e composição de fluidos. Portanto, a distância destas zonas de fluxo hidrotermal ativo condiciona a intensidade e o estilo da alteração pervasiva.

Uma comparação entre as definições iniciais da nomenclatura das zonas de alteração e das assembléias minerais associadas é apresentada por Beane (1982). Dentre estas nomenclaturas, cabe salientar que o termo *sericita* é uma generalização de uma variedade de composições químicas em filossilicatos dioctaédricos, incluindo muscovita, ilita, fengita, paragonita, pirofílita, flogopita e uma grande quantidade de argilominerais interestratificados, como discutido por Beane (1982) e Meyer e Hemley (1967).

A alteração *Ca-Na silicática* é uma denominação informal (Sillitoe, 2000) empregada para assembléias contendo anfibólio (actinolita a hornblenda), albita ou oligoclásio e magnetita, como substituição pervasiva ou em vênulas. Este tipo de alteração é precoce, associado às porções profundas dos depósitos, geralmente deficiente em sulfetos e pouco desenvolvida. Por vezes é difícil de separá-la espacialmente da alteração *potássica*, pela

formação de zonas híbridas. Quando a alteração *potássica* é subordinada, estas zonas são os locais preferenciais de ocorrência das mineralizações metálicas.



Figura 6. Esquema da distribuição espacial (lateral e verticalmente) das alterações hidrotermais (A – silicatos e B - minério) em torno de uma intrusão porfirítica idealizado por Lowell e Guilbert (1970).

Figure 6. Schéma de la distribution spatiale (latéralement et verticalement) des altérations hydrothermales (A – silicates et B - minerai) autour d'une intrusion porphyritique, idéalisé par Lowell et Guilbert (1970).

A alteração *potássica* ocorre em praticamente todos os depósitos, em porções profundas dos sistemas. É causada pela interação de fluidos residuais que afetam tanto a rocha intrusiva quanto as encaixantes. A alteração hidrotermal é o resultado de mudanças pósmagmáticas (subsolidus) em temperaturas entre >500 a 700°C (Roedder, 1984; McMillan e Panteleyev, 1988; Pirajno, 1992). A natureza dos fluidos nestas zonas é definida como de origem magmática (valores de δ^{18} O e δ D de minerais de alteração) e constituída de líquidos hipersalinos (40-60 wt.% eq. NaCl) que coexistem com vapores de baixa densidade. As inclusões fluidas que aprisionam a fase vapor imiscível têm baixa salinidade (<2 wt.% eq. NaCl) e são ricas em CO₂ (≤10 wt.%) (Roedder, 1984). A mineralogia de alteração é representada por biotita em vênulas ou substituindo outros minerais, além de K-feldspato e/ou actinolita nas zonas centrais e proximais da intrusão principal. Outros minerais de alteração importantes desta zona são magnetita (3-10% vol.), anidrita, sulfetos (calcopirita, pirita, molibdenita ± bornita, ≤1% vol.) e uma variedade de gerações de veios de quartzo estruturalmente controlados ou *stockworks* (10 a ≥90% vol.).

A alteração *propilítica* constitui halos externos às intrusões (mineralizados), ocorrendo preferencialmente nas encaixantes sobre um grande volume de rochas. É comum a alteração dos minerais máficos originais da rocha para clorita (± actinolita), que coexistem com

epidoto, calcita (±albita) e magnetita. Veios e vênulas de pirita (±calcopirita, tetraedrita, esfalerita e galena) são os sulfetos dominantes (3-20% vol.), associados com quartzocarbonato. Podem ocorrer ainda minerais não essenciais, como sericita, montmorilonita e hematita. Este estágio de alteração necessita de uma quantidade menor de fluidos (baixa razão F/R) para se desenvolver e, assim, utiliza predominantemente os fluidos situados na porosidade das rochas (Berger e Velde, 1992). Mesmo assim, sua formação é precoce em relação à evolução temporal do sistema hidrotermal, associada à dissipação do calor pela intrusão.

A alteração *argílica intermediária* tem intensidade e mineralogia variada, superimposta às assembléias do tipo potássica em zonas superiores de depósitos porfiríticos. Os minerais de alteração incluem muscovita de granulação fina (ou sericita), ilita, clorita, calcita e esmectita, sendo esta última por vezes associada aos estágios finais de substituição de plagioclásios. A magnetita é comumente martitizada e a pirita e hematita especular (± calcopirita) ocorrem como vênulas e grãos disseminados. Stockworks de quartzo preexistentes são preservados durante este tipo de alteração, porém seus conteúdos de Cu e Au são modificados.

A alteração *fílica* é reconhecida como zonas de alteração contendo a assembléia mineralógica quartzo-sericita-pirita. Esta alteração age destruindo parcial a completamente a textura e mineralogia primárias (e/ou secundárias precoces). Ela se desenvolve comumente nas partes superiores dos depósitos, superpondo-se às alterações potássica e argílica intermediária, constituindo grande parte do minério. A pirita (\pm calcopitita) ocorre como o sulfeto principal (5-20% vol.) na forma de veios (\pm quartzo) e disseminada. A alteração fílica é associada a razões fluido/rocha elevados, ou seja, em um contexto de abertura do sistema por intenso fraturamento, caracterizados pela formação de uma grande quantidade de argilominerais. Os fluidos têm ainda uma componente magmática importante (Hedenquist *et al.*, 1998), porém ocorrem a temperaturas mais baixas (<350°C) e composições contendo entre 5 a 20 wt.% eq. NaCl (Roedder, 1984).

A alteração *argílica avançada* ocorre na porção superior destes depósitos, formando litocapas extensas a partir da interação de fluidos ácidos com rochas vulcânicas, porém com grande influência de fluidos meteóricos. Os fluidos ácidos se formam pela oxidação do H₂S (formação de H₂SO₄) com posterior lixiviação dos elementos químicos das encaixantes, exceto o silício (±alumínio). Normalmente esta alteração se superpõe às alterações potássica, propilítica e argílica intermediária. Os minerais de alteração são representados por quartzo (calcedônia, *vuggy* quartzo), alunita, pirofilita, diásporo, dickita e caolinita, além de barita e enxofre nativo em estágios finais (veios). A pirita (10-20% vol.) é acompanhada de calcedônia ou quartzo-alunita e enargita e luzonita substituem sulfetos de ferro. Assembléias de alta sulfetação como pirita-covelita, pirita-calcocita e pirita-bornita tendem a aumentar em quantidade consumindo pirita-enargita-luzonita nas proximidades da base da zona de alteração, onde pirofilita e/ou dickita predomina sobre quartzo-alunita.

Esta zona de alteração se mantém ativa após cessarem os outros processos de alteração. Seus últimos estágios compreendem atividade de aquecimento de vapores próximo à superficie. Quando a interação entre os ambientes pórfiro e epitermal é extrema, a alteração argílica destrói todos os silicatos e sulfetos cristalizados em estágios de alteração anteriores, preservando apenas *stockworks* de veios de quartzo estéreis.

Além disso, os depósitos do tipo pórfiro contêm comumente um grande volume de alteração supergênica que gera o enriquecimento secundário de metais em suas porções superficiais.

3.2.2 Depósitos do tipo epitermal

A denominação de depósitos epitermais (Lindgren, 1933) é relacionada às porções mais rasas de sistemas hidrotermais associados a intrusões, comumente encontrados em ambientes de arcos vulcânicos subaéreos (Cooke e Simmons, 2000). Estes depósitos são formados em temperaturas e profundidades relativamente baixas (<300°C, 1-2km; Hedenquist e Lowernstern, 1994).

Os depósitos epitermais são extremamente variáveis em suas geometrias, controladas pela permeabilidade das rochas hospedeiras da mineralização (parâmetros estruturais, hidrotermais, tipo de rocha e textura). Os principais condutos de circulação de fluidos são ligados à falhas, gerando depósitos na forma de veios, associados à lixiviação de componentes das rochas encaixantes (*i.e.* natureza do fluido) e fragmentação por brechas hidráulicas. As texturas do minério incluem preenchimento dos espaços associados a ambientes de baixa pressão hidrostática, como crustificações, bandamentos coloformes e drusas.

Atualmente, a partir de estudos em sistemas ativos, é aceita a subdivisão destes depósitos em dois grupos principais, de características contrastantes em relação ao sistema hidrotermal, assembléias de alteração e minério (Fig. 7):



Figura 7. Esquema dos vários processos deduzidos para sistemas vulcânicos-hidrotermais e geotérmicos e os ambientes de ocorrência dos estilos de depósitos epitermais de alta e baixa sulfetação em relação a uma fonte de calor. Modificado de Hedenquist e Lowernstern (1994).

Figure 7. Schéma de différents processus déduits pour des systèmes volcanico-hydrothermaux et géothermiques et les ambiances d'occurrence des styles de dépôts épithermaux de haute et basse sulfétation par rapport à une source de chaleur. Modifié de Hedenquist et Lowernstern (1994).

a. Baixa sulfetação (BS): são depósitos cujas alterações foram geradas por fluidos profundos, reduzidos em relação ao enxofre (rico em H₂S e HS⁻) e de pH próximos à neutralidade, similares aos campos geotérmicos. Os sulfetos cristalizados (pirita-pirrotitaarsenopirita e esfalerita rica em ferro) refletem este caráter reduzido em relação ao enxofre. Os fluidos estão em equilíbrio com suas rochas hospedeiras devido a ascensão relativamente lenta, resultando em um sistema dominado pela rocha (Giggenbach, 1992). Os líquidos envolvidos têm baixa salinidade (1 a 2 wt.% eq. NaCl) e pode ser rico em gases (principalmente CO₂ e H₂S), sendo o *boiling* um processo importante. Quando este líquido é descarregado em superfície, fontes quentes de pH neutro em ebulição depositam terraços (sinters) de sílica. Águas aquecidas por vapores também ocorrem nestes ambientes, formadas por condensação. Os vapores que condensam na zona vadosa formam águas ricas em sulfato, enquanto os que condensam nas bordas do sistema (abaixo do nível freático) formam águas ricas em CO₂. As estruturas superficiais associadas com as zonas aquecidas por vapores são os solos vaporizados, poços de lama borbulhantes e crateras de colapso. Estes sistemas podem ocorrer a uma distância de até 5-6km da fonte de calor ou intrusão. Fluidos com alta salinidade (e densidade) são difíceis de ascender na crosta nestes sistemas; esporadicamente fluidos salinos podem ocorrer, porém, estes sistemas não são ainda bem entendidos (Hedenquist *et al.*, 2000).

b. Alta sulfetação (AS): termo originalmente proposto para se referir a um aspecto genético fundamental, o estado inicial relativamente oxidado do enxofre contido nos fluidos do sistema hidrotermal (rico em SO_{2(g)}, HSO⁴⁻e SO²⁻₄; Hedenquist, 1987). Posteriormente esta denominação foi extrapolada para o estado de sulfetação dos sulfetos encontrados (enargitaluzonita-covelita e pirita), refletindo a natureza do fluido (composição e origem) e o grau de interação fluido-rocha. Estes sistemas ocorrem nas proximidades dos condutos principais (vulcânicos-hidrotermais), onde são descarregados os vapores magmáticos em superfície; sendo assim, a mistura de fluidos é mais importante do que o boiling, observado em ambientes de BS. Suas principais características são as fumarolas de alta temperatura e condensados de água extremamente ácida em desequilíbrio com as rochas encaixantes, refletindo sua filiação magmática (Giggenbach, 1992). O forte controle estrutural que causa a ascensão rápida destes fluidos é responsável pela natureza reativa destes e pela geração de um sistema dominado pelos fluidos. As intrusões que originam a convecção dos fluidos podem ser rasas, chegando a atingir a superfície. Em alguns casos, existe a transição de sistemas vulcânicos-hidrotermais a sistemas geotérmicos, quando fluidos ácidos ou diques rasos chegam ao sistema geotérmico. Porém, normalmente esta transição é representada por uma zona de hidrólise (Meyer e Hemley, 1967) ou neutralização primária (Giggenbach, 1992).

Uma terceira classificação para estes depósitos é a Sulfetação Intermediária (SI), termo proposto por Hedenquist *et al.* (2000) e ainda em desenvolvimento. Estes representam ambientes contendo a assembléia tenantita-tetraedrita-calcopirita e esfalerita pobre em ferro. A individualização é explicada pela possibilidade de haver uma associação genética ligada à ocorrência destas assembléias de diferentes estados de sulfetação (diferentes ambientes geotectônicos ou filiações magmáticas distintas), não sendo, portanto, uma separação unicamente mineralógica.

As características contrastantes de alteração entre os ambientes epitermais de baixa e alta sulfetação são exemplificados na figura 8.

Muitos depósitos do tipo BS são formados em rifts continentais e arcos de ilhas contendo vulcanismo bimodal (Sillitoe e Hedenquist, 2003). Estes rifts podem ocorrer a partir de zonas de arco (pós-colisionais ou interrupção da subducção) até retroarco (sin-colisional). Exemplos de depósitos de baixa sulfetação incluem Midas e Comstock Lode (EUA), El Peñón (Chile), Hishikari (Japão) e Esquel (Argentina).



Figura 8. Diagrama esquemático mostrando a zonação mineralógica típica da alteração hidotermal entre depósitos de baixa e alta sulfetação. Extraído e modificado de Cooke e Simmons (2000).

A topografia suave dos ambientes de rift gera a acumulação de seqüências siliciclásticas de origem fluvial ou lacustre, que podem ser contemporâneas à atividade hidrotermal e hospedar parte do minério. Este é associado principalmente a veios e stockworks de quartzo e/ou calcedônia (±adulária, calcita, rodocrosita, sericita, clorita e pirita) ou na forma disseminada. Texturas em treliça como calcita "em lâmina" (e seus pseudomorfos de quartzo), geradas pela perda do CO₂ para a fase vapor (*boiling*) e aumento do pH do fluido são comuns. Bandas coloformes e crustiformes ocorrem em veios rasos, enquanto que as drusas predominam em veios mais profundos. O ouro ocorre normalmente como *electrum* e raramente como teluretos, associados à acantita, sulfossais de prata, sulfetos de metais base e pirita (Cooke e Simmons, 2000). Das bordas dos veios hidrotermais para a rocha encaixante, a adulária dá lugar à ilita, a quantidade de quartzo diminui e a pirita ocorre disseminada. A alteração mais profunda e regional consiste de propilitização, contendo quartzo, clorita, ilita, pirita, calcita, albita, adularia, zeolita e epidoto. Sinters de sílica depositam onde os fluidos em ebulição foram descarregados em superfície marcando o paleoambiente de nível crustal raso, sendo a sílica amorfa transformada em quartzo em aproximadamente 50 mil anos (Herdianita et al., 2000, apud, Cooke e Simmons, 2000 p. 226). A presença destas estruturas confirma o estado de baixa sulfetação do sistema e fixa a posição, em campo, de condutos de fluxo.

Figure 8. Diagramme schématique montrant la zonation minéralogique typique de l'altération hydrothermale entre dépôts de basse et haute sulfétation. Extrait et modifié de Cooke et Simmons (2000).

Nos halos de alteração na zona de mineralização e nas margens do sistema ocorre uma variedade de argilominerais. Em profundidades (ou lateralmente) entre o paleonível freático e a mineralização, as rochas são alteradas para esmectita, interestratificados I/S, ilita, clorita, caolinita e veios de carbonato. Estes minerais podem se formar a partir de águas bicarbonatadas ricas em CO₂ aquecidas por vapores. Em alguns casos, estes argilominerais podem ocorrer como alteração supergênica de sericitas hidrotermais cristalizadas anteriormente (Hedenquist *et al.*, 2000). Cobrindo o sistema ocorrem camadas de alteração argílica avançada sem associação direta com o minério, nos locais onde o nível freático colapsa.

Os dados sobre os fluidos envolvidos na alteração e mineralização são obtidos por inclusões fluidas secundárias de quartzo, pois grandes cristais com inclusões primárias são difíceis de se encontrar nestes ambientes. Os fluidos envolvidos têm baixa salinidade (<3,5 wt.% eq. NaCl) e temperaturas entre 150 e 300°C (principalmente bifásicas L+V com até >65% de líquido. Análises de isótopos estáveis de oxigênio são comumente utilizadas nestes sistemas para comparar as composições de minerais de alteração (quartzo, argilas, calcita e adulária) com as dos fluidos encontrados na crosta, definindo assim *trends* de mistura e fonte. As razões isotópicas δ^{18} O encontradas indicam variação para a direita da linha de águas meteóricas, pela troca isotópica do oxigênio destas com as rochas encaixantes. A água meteórica é o fluido dominante nos ambientes epitermais, com aporte menor de fluidos magmáticos (~10%, devido à neutralização primária), indicados por um aumento da razão δ D (Cooke e Simmons, 2000).

Já os depósitos epitermais de AS típicos ocorrem em ambientes de arcos de ilha ou arcos continentais (Arribas Jr., 1995; Sillitoe e Hedenquist, 2003), associados a *stress* neutro a moderadamente extensional. Podem ainda ocorrer em ambientes compressivos (como a maioria dos depósitos do tipo pórfiro), mas neste caso, o volume da atividade vulcânica é menor quando comparado a ambientes extensionais. O desenvolvimento destes dois tipos de depósitos em associação ocorre comumente durante a diminuição do *stress* regional.

A forma dos depósitos varia de disseminações ou substituições até veios, *stockworks* e brechas hidrotermais. O fraturamento associado a estes ambientes é fortemente influenciado por estruturas regionais, relacionadas às raízes dos sistemas, ou a estruturas menores, formadas a partir da intrusão de corpos hipabissais.

Uma das características mais marcantes deste tipo de depósito é o padrão de zonação das alterações formado a partir do corpo mineralizado (Arribas Jr., 1995). Este é composto, na zona do minério, por quartzo vesicular, recristalizado a partir de sílica residual. Uma

seqüência de alteração argílica avançada (quartzo-alunita e caolinita \pm pirofilita e diásporo), alteração argílica (ilita, interestratificados I/S) e alteração propilítica (montmorilonita, clorita) se sucedem, gradativamente, com o afastamento da zona mineralizada.

O ouro (e/ou electrum) é associado comumente a sulfetos de cobre como enargita ou luzonita. Estes são precoces, sendo seguidos temporalmente, ainda em associação com o ouro, por minerais de menor estado de sulfetação como pirita, tenantita-tetraedrita, bornita, covelita, calcopirita e teluretos (Hedenquist *et al.*, 2000; Cooke e Simmons, 2000).

As zonas superficiais dos depósitos podem hospedar lagos ácidos que, a partir da evaporação, aumentam sua concentração de sulfato e diminuem ainda mais o pH do ambiente. Nestes locais as brechações hidrotermais e fraturamentos hidráulicos são comuns e, quando a paleosuperfície é preservada, ocorrem capas de alteração contendo quartzo opalino (originalmente cristobalita), caolinita e alunita. Este tipo de alteração se distingue da mesma assembléia hipogênica por critérios texturais (Hedenquist *et al.*, 2000). Os sinters de sílica não se formam neste ambiente devido ao pH ácido das soluções, que por efeitos cinéticos inibe a precipitação da sílica diretamente das fontes quentes. Já nas suas porções laterais e distais, os veios epitermais são associados ao tipo sulfetação intermediária.

Existem muitos exemplos da associação espacial entre depósitos de minério dos tipos epitermal e pórfiro, como por exemplo os depósitos Lepanto (epitermal AS) e Far-Southeast (pórfiro) em Luzon – Filipinas (Arribas Jr., 1995; Hedenquist *et al.*, 1998).

Os depósitos de minério de AS são associados a fluidos ácidos devido à alta lixiviação e alteração associada à assembléia quartzo-alunita durante a formação de litocapas. Esta lixiviação requer pH <2, sendo que a alunita se forma em condições de pH entre 2 e 3. A mineralização ocorre preferencialmente na zona do quartzo vesicular "*vuggy*", onde não resta nenhum aluminosilicato que possa indicar mais precisamente o pH da solução. Onde rochas não lixiviadas são cortadas, os veios formados contêm halos de quartzo-sericita, indicando pH entre 4 e 5 para o fluido que precipita o minério. Diferenças no pH associado a estágios diferentes de alteração em certos depósitos, demonstram a evolução constante dos fluidos envolvidos ao longo do tempo (Jannas *et al.*, 1990).

Os dados referentes aos fluidos são predominantemente obtidos de inclusões fluidas secundárias bifásicas (L + V) em quartzo. Em geral, os fluidos encontrados em ambientes de alta sulfetação têm salinidades de 1 a 46 wt% NaCl eq. (Arribas Jr., 1995). Tanto fluidos hipersalinos contendo inclusões sólidas, quanto fluidos extremamente diluídos, não são constantemente identificados, sendo exclusividade de alguns depósitos. Análises isotópicas δ^{18} O- δ D em minerais como alunita, caolinita e ilita têm contribuído para o entendimento de

estágios de evolução dos fluidos envolvidos neste ambiente. São observadas comumente composições isotópicas compatíveis com cristalizações a partir de fluidos magmáticos e/ou mistura de fluidos magmáticos e meteóricos, em diversas proporções (Giggenbach, 1992; Hedenquist *et al.*, 1998).

3.3 SISTEMAS ATIVOS - CAMPOS GEOTÉRMICOS

A exploração da energia geotérmica tem contribuído para o entendimento dos processos hidrotermais em sistemas ativos, com extrapolações para os sistemas fósseis. Nestes locais é observado que o fluxo térmico e a porosidade (primária ou secundária) condicionam o comportamento da circulação de fluidos e, conseqüentemente, a distribuição da alteração hidrotermal.

A maioria destes sistemas ocorre em ambientes de arcos vulcânicos ativos (ou recentemente ativo) similares aos de depósitos fósseis epitermais de baixa sulfetação.

Em um campo geotérmico, os poços perfurados podem encontrar tanto águas aquecidas como gás, dependendo do fluxo de calor e da disponibilidade de água no sistema (Ellis e Mahon, 1977, *apud* Inoue, 1995, p. 270). White *et al.* (1971, *apud* Pirajno, 1992, p. 51) explicam a dominância de vapor em certos sistemas devido à diminuição de permeabilidade a partir de deposições minerais (calcita, anidrita, argilominerais). Os dados obtidos em poços explorados demonstram que os líquidos aquosos destes sistemas têm baixa salinidade (<1 wt.% NaCl) e o gás predominante é o CO_2 (\pm H₂S), que pode exceder o conteúdo de sais dissolvidos. A fonte dos gases é o magma degaseificado em subsuperfície e a concentração de certos cátions em solução é obtida pela interação das águas em circulação com as rochas encaixantes (Hedenquist, 1997).

No modelo de White *et al.* (1971, *apud* Pirajno, 1992, p.51), acima da zona de convecção de transferência de calor pelas águas termais (salmouras), ocorre o reservatório dominado por vapor (e outros gases), no qual o calor é transferido por condução. O reservatório de gás tende a se deslocar para baixo quando o excesso da água nos poros é vaporizado. Nos níveis superiores do reservatório de gás ocorrem condensações de vapores, onde argilominerais vão cristalizar e fechar os espaços nos poros e os canais de passagem de fluidos. O *boiling* contínuo sob o reservatório de gás tende a produzir salmouras a partir da concentração de solutos que, consequentemente, geram vapores superaquecidos em relação à

água pura na mesma pressão. Estas salmouras são, portanto, agentes efetivos para transferência de massa e calor, tendo importância econômica para a exploração de campos geotérmicos e na possível formação de depósitos de metais.

As manifestações em superfície da atividade dos fluidos em áreas geotérmicas incluem fontes quentes (ácido-sulfatadas, cloradas, carbonatadas e bicarbonatadas), fumarolas, poços de lama borbulhantes e, em menor quantidade, gêisers (Fig. 9).

A fonte da água observada nos ambientes geotérmicos varia, desde modificações de água meteórica por interações com as rochas encaixantes, até misturas em diversas proporções de água meteórica com água magmática, sendo que a neutralização da acidez destas últimas ocorre em profundidades próximas às das sondagens produtivas. Mesmo assim os componentes magmáticos presentes em águas de alguns campos geotérmicos podem ser reconhecidos a partir de *trends* lineares de mistura (Giggenbach, 1992) obtidos em análises isotópicas δ^{18} O- δ D (ver Fig. 5).



Figura 9. Seção esquemática contendo as manifestações em superfície e a distribuição teórica das isotermas e dos depósitos (gás e líquido) em subsuperfície para um sistema geotérmico em ambiente de relevo baixo. Modificado de Henley e Ellis (1983).

Figure 9. Section schématique comprenant les manifestations en surface et la distribution théorique des isothermes et des dépôts (gaz et liquide) en sous-surface pour un système géothermique en ambiance à relief bas. Modifié de Henley et Ellis (1983).

3.3.1 Fluxo e dissipação do calor

Os fluidos quentes resultantes da interação entre águas meteóricas, subterrâneas e magmáticas, na presença de uma fonte quente, voltam à superfície por densidade, dando origem a uma célula convectiva teórica que tem forma variável (Fig. 9), dependendo da topografia do local; a atividade desta célula convectiva pode ser efetiva pelo período de 10^5 a 10^6 anos (Henley e Ellis, 1983).

Os campos geotermais dissipam sua energia de dois modos principais que se alternam ao longo do tempo:

- condução ou difusão: em ambientes pouco permeáveis e que geram isotermas (auréolas) simétricas a uma fonte de calor, devido à condução do calor ser mais rápida que as trocas químicas dos íons em solução. Portanto, as alterações são governadas pela rocha e não pelo fluido (baixa razão F/R). Esta fase é ativada todas as vezes que a tectônica e o magmatismo ficam inativas (Fig. 10A);

- convecção: é acompanhado por movimento de fluidos (liquido ou vapor), ou seja é dependente da hidrodinâmica (fluxo) do meio e de sua permeabilidade (Fig. 10B e C).

A permeabilidade é ligada diretamente ao fraturamento, tanto tectônico quanto gerado pelo posicionamento de um corpo ígneo em subsuperfície. Análises de porosidades em rochas da crosta (Norton e Knapp, 1977) indicam valores médios de $10^{-18}/m^2$, enquanto que os valores mais altos encontrados em campos geotérmicos (10^{-14} a $10^{-15}/m^2$) refletem o domínio das fraturas no fluxo de fluidos (Henley e Ellis, 1983).

A quantidade de alteração é também dependente desta rede de fraturas, pois se estas alcançam a superfície, a troca de fluidos de diferentes origens é favorecida. A formação de zonas argilosas impermeáveis pode favorecer a individualização de reservatórios; já a cristalização completa de veios faz com que o meio se torne novamente impermeável e, assim, há o retorno do modo de dissipação de calor condutivo, enquanto não houver uma nova geração de fraturas e novo episódio de alteração. Cabe salientar que estas fraturas são dispostas tanto verticalmente quanto horizontalmente, fazendo com que se produzam alterações, reservatórios ou zonas de perda de pressão e de fluidos horizontalmente. Sendo assim, passamos de um sistema dominado pela rocha a um sistema dominado pelo fluido (fraturas) ao longo do tempo; essa evolução pode ser utilizada para explicar as assembléias encontradas nos depósitos fósseis e atuais. A transição entre os dois modos de dissipação de calor pode ocorrer rapidamente e, portanto, o estudo das alterações hidrotermais geradas em cada episódio deve seguir esta abordagem de metaestabilidade.



Figura 10. Exemplo das etapas de dissipação de calor em um campo geotérmico. A – transferência térmica condutiva, caracterizada pela distribuição de isotermas homogêneas em torno de uma fonte de calor, sendo à esquerda as condições iniciais do sistema e à direita após 20000 anos, quando as isotermas vão circular o corpo intrusivo; B – inicio de transferência térmica convectiva, a partir de fraturamentos gerados pela atividade tectono-magmática, à esquerda as condições geológicas do local e à direita as conseqüências do fluxo ativo nas rochas encaixantes; C – retomada de transferência de calor por condução após o episódio descrito em B, demonstrando a conseqüência e continua influência do fluxo convectivo. Modificado de Norton e Knight (1977). Abreviações: k (permeabilidade, cm²), S (superfície de influência, cm²), T₀ (gradiente geotérmico), T_p (temperatura da intrusão).

Figure 10. Exemple des étapes de dissipation de chaleur dans un champ géothermique. A – transfert thermique conductif, caractérisé par la distribution d'isothermes homogènes autour d'une source de chaleur, en trouvant à gauche les conditions initiales du système et à droite, après 20000 ans, lorsque les isothermes vont circuler le corps intrusif; B – début de transfert thermique convectif, à partir de fracturations générées par l'activité tectonomagmatique, à gauche, les conditions géologiques du local et à droite, les conséquences du flux actif dans les roches encaissantes; C – reprise de transfert de chaleur par conduction après l'épisode décrit en B, démontrant la conséquente et continue influence du flux convectif. Modifié de Norton et Knight (1977). Abréviations: k (perméabilité, cm²), S (surface d'influence, cm²), T₀ (gradient géothermique), T_p (température de l'intrusion).

3.3.2 Zonalidade da alteração hidrotermal

Vários autores trabalharam na definição de limites de estabilidade para a ocorrência das assembléias de alteração observadas nos ambientes hidrotermais. Nestes termos, Utada (1980, *apud*, Inoue, 1995, p. 285) desenvolveu uma classificação para os ambientes hidrotermais (tipo ácida, intermediária e alcalina), definida a partir da atividade de cátions em solução e da variação da temperatura relativa (Fig. 11). Esta classificação apresenta uma

conotação genética, pois reflete a química das rochas e dos fluidos envolvidos. As assembléias minerais definidas para cada tipo de alteração são as mesmas citadas anteriormente para depósitos fósseis, sendo que as espécies de argilominerais e suas zonas relativas de ocorrência são detalhadas.



Figura 11. Classificação dos três tipos de alterações hidrotermais (ácida, intermediária e alcalina) propostas por Utada (1980) a partir da temperatura x razão da atividade de cátions em solução. Extraído de Inoue (1995).

Figure 11. Classification des trois types d'altérations hydrothermales (acide, intermédiaire et alcaline) proposées par Utada (1980) à partir de la température x rapport de l'activité de cations en solution. Extrait de Inoue (1995).

Posteriormente, trabalhos como os de Henley e Ellis (1983), Reyes (1990) e Inoue (1995) estabeleceram melhor os limites de temperatura (e química) para cada uma das zonas e assembléias de alteração (Fig. 12). A presença ou ausência de certos minerais em uma determinada temperatura depende de alguns parâmetros cinéticos, além da atividade de CO_2 e H_2S e do pH da solução. Isógradas de alteração horizontais e verticais podem ser assim determinadas a partir de medidas *in situ* (poços explorados) e de inclusões fluidas em minerais associados (principalmente o quartzo), como por exemplo, no campo geotérmico de Alto Peak nas Filipinas (Reyes, 1990).

Estudos indiretos, que levam em conta variações nas características do meio (composição e temperatura) em que os minerais cristalizam, também são utilizados para a definição de campos de estabilidade (Reed, 1994). O desaparecimento de esmectita para a formação de ilita (reação esmectita-ilita ou S-I) com o aumento da profundidade em bacias sedimentares é amplamente difundido na comunidade científica, sendo também uma reação muito importante em ambientes hidrotermais de baixa temperatura e um método indireto de estimativa de temperaturas. Para a transformação esmectita-ilita ocorrer, a adição de Al e

remoção de Si é necessária, devido à carga tetraédrica altamente negativa das ilitas (Hutcheon *et al.*, 1995). Esta reação é, atualmente, associada a um mecanismo de dissolução-precipitação gerado a partir de variações, além da temperatura, no tempo e características dos fluidos presentes. Nestes fluidos, a atividade da sílica é um fator importante para a reação S-I.



Figura 12. Resumo das variações de temperatura em que se observa cada um dos minerais de alteração em campos geotérmicos. Linhas sólidas indicam as zonas de temperatura de ocorrência mais comuns para um determinado mineral. Modificado de Henley e Ellis (1983) e Reyes (1990).



Se as atividades de sílica e termal do ambiente hidrotermal em questão são bem compreendidas, podemos observar estágios de baixa atividade superpostos por estágios de alta atividade de sílica. Fases como sílica opalina, esmectita e clinoptilolita cristalizam precocemente. Com a queda da atividade de sílica pela saturação deste componente entre 60°C e 150°C, outras fases (quartzo, ilita, analcima, albita e clorita) alcançam nível de saturação e cristalizam acima de 150°C, exceto a clorita, que ocorre em temperaturas ainda mais elevadas (≥200°C). Estas temperaturas são, portanto, compatíveis com a gama de temperaturas descritas anteriormente para as transições entre as mesmas fases de interestratificados I/S.

Como citado anteriormente, a formação de argilominerais em ambientes hidrotermais atuais ocorrem tanto na forma disseminada (regional) quanto em zonas de fluxo ativo de fluidos (fraturas). Porém, os argilominerais se concentram preferencialmente nestas últimas, pois as condições físico-químicas de desequilíbrio, supersaturação da fase fluida, *boiling* e/ou mistura de fluidos de composições e temperaturas diferentes, são ideais para a sua neoformação diretamente dos fluidos.

Nestas zonas de fluxo ativo, a mineralogia dos argilominerais neoformados é complexa, contendo maior teor de componentes expansíveis quando comparado com os argilominerais disseminados da alteração regional difusa. Esta observação é exemplificada pelos dados obtidos no campo geotérmico de Chipilapa (El Salvador) por Patrier et al. (1996). A distribuição das alterações para argilominerais, neste caso, não segue linearmente as zonações normalmente encontradas em relação à profundidade das sondagens ou de temperatura crescente (Fig. 13), associação comumente feita para assembléias encontradas tanto em sistemas fósseis quanto em campos geotérmicos (Cooke e Simmons, 2000; Reyes, 1990; Martínez-Serrano, 2002; Bird et al., 1984). Os autores demonstram que as fases neoformadas nas zonas de fluxo ativo deste campo (esmectitas di e trioctaédricas), independem da temperatura do fluido (>200°C) e da profundidade (>1000m) para se formar, dependendo muito mais da razão fluido/rocha. Além disso, dados de inclusões fluidas (Bril et al., 1996) demonstram que os fluidos envolvidos nas alterações atuais apresentam a mesma temperatura (230-250°C) entre 500 e 2500m de profundidade. Estas observações são conflitantes com os esquemas geotermométricos comumente utilizados para a distribuição da zonalidade da alteração, baseados no equilíbrio de fases. Estes dados são ratificados por sínteses de esmectitas em laboratório, nas quais frequentemente se obtém este mineral em condições diferentes do seu domínio de estabilidade termodinâmico. Em meio natural, estas fases ocorrem, portanto, em condições de metaestabilidade, controladas por fatores cinéticos; em sistemas fósseis, porém, o estado de condução deve perdurar por um longo tempo, fazendo com que apenas os termos finais das séries de conversão dioctaédrica e trioctaédrica (ilita e clorita, respectivamente) sejam observados.



Figura 13. Evolução da alteração hidrotermal no campo geotérmico de Chipilapa (El Salvador). A- Estágio inicial, associado à alteração propilítica e cristalização de quartzo em regime termal condutivo. B- Segundo estágio, composto por (i) influxos de água meteórica: sistema dominado pelos fluidos em condições aproximadamente isotérmicas; *boiling* e início da cristalização de argilominerais e carbonatos; transferência de calor convectiva e (ii) após o selamento dos condutos pela cristalização de calcita e argilominerais interestratificados, ocorre a retomada da dissipação do calor condutivo, que vai transformar as argilas em minerais não expansíveis (clorita-ilita). C- Reativação tectônica de falhas maiores que condicionam o fluxo atual dos fluidos geotérmicos; deposições de esmectita e I/S e resfriamento de porções distais do sistema. Extraído de Bril *et al.* (1996).

Figure 13. Évolution de l'altération hydrothermale dans le champ géothermique de Chipilapa (El Salvador). A-Stade initial, associé à l'altération propylitique et à la cristallisation de quartz en régime thermal conductif. B-Second stade, composé par des (i) influx d'eau météorique: système dominé par les fluides en conditions approximativement isothermiques; *boiling* et début de la cristallisation d'argilominéraux et de carbonates; transfert de chaleur convective et (ii) après le scellement des conduits par la cristallisation de calcite et d'argilominéraux inter-stratifiés, a lieu la reprise de la dissipation de la chaleur condutive, qui va transformer les argiles en minéraux non expansibles (chlorite-ilite). C- Réactivation tectonique de failles majeures qui conditionnent le flux actuel des fluides géothermiques; dépositions de smectite et d'I/S et refroidissement de portions distales du système. Extrait de Bril *et al.* (1996).

3.4 ESTUDOS EM ARGILOMINERAIS

Os argilominerais podem ser utilizados nos sistemas hidrotermais como marcadores de paleocondições, pois são amplamente encontradas nestes ambientes como resultado de fenômenos de recristalização, desestabilização mineral ou neoformação a partir de soluções.

Porém, para que as interpretações de paleocondições sejam válidas, algumas premissas devem ser atendidas (Essene e Peacor, 1995): (i) as fases devem ser bem caracterizadas e separadas, (ii) elas se cristalizaram em condições de equilíbrio (químico e estrutural), (iii) outras variáveis do sistema são conhecidas e controladas, (iv) as propriedades cristaloquímicas e estruturais dos minerais não foram alteradas com o tempo e (v) os dados devem ser comparados, quando possível, com calibrações experimentais nas mesmas condições (P, X e T).

As paragêneses hidrotermais também ocorrem em outros contextos, como os ambientes diagenéticos e metamórficos de baixo grau. Da mesma maneira que são definidas condições de T e P em ambientes metamórficos (fácies, silicatos e filossilicatos como índices), os argilominerais marcam a zonas de estabilidade em ambientes hidrotermais. Dados petrográficos são ratificados por dados experimentais termodinâmicos, levando em conta a química dos fluidos envolvidos nas reações, porém, os campos de estabilidade para argilominerais ainda são pouco precisos, devido aos poucos dados termodinâmicos disponíveis. Um exemplo dos diagramas experimentais utilizado para este fim compreende a evolução da mineralogia da alteração potássica em ambientes do tipo pórfiro (Fig. 14), que com a diminuição de temperatura e variação nas características dos fluidos se reequilibra continuamente.



Figura 14. Exemplo de diagrama de estabilidade, temperatura *vs.* concentração total de íons em solução, utilizado para explicar as variações das paragêneses de alteração no espaço e tempo. As flechas indicam os dois caminhos de evolução possíveis a partir de uma assembléia de alteração do tipo potássica (KF). Extraído e modificado de Beane (1982).

Figure 14. Exemple de diagramme de stabilité, température x concentration totale d'ions en solution, utilisé pour expliquer les variations des paragenèses d'altération dans l'espace et le temps. Les flèches indiquent les deux chemins d'évolution possibles à partir d'une assemblée d'altération du type potassique (KF). Extrait et modifié de Beane (1982).

Neste caso, fluidos magmáticos estão em equilíbrio com fases ígneas (K-feldspato) com uma razão de concentração KCI:HCl correspondente ao ponto A, passando progressivamente pelos campos de estabilidade da muscovita (alteração filica) e da caolinita (alteração argílica) pelo caminho A-B, acompanhando o decréscimo da temperatura do sistema (Beane, 1982). As reações envolvidas com a passagem do feldspato para muscovita em determinada temperatura T_1 e da muscovita para caolinita em uma temperatura T_2 ,consomem H⁺ e contribuem com K⁺, portanto os campos teóricos de estabilidade são constantemente modificados.

Dois grupos principais de argilominerais são usados no para o estudo geotermométrico dos argilominerais: (i) a série de conversão esmectita-ilita (série dioctaédrica) e (ii) a série de conversão saponita-clorita (série trioctaédrica) (Reed, 1994). Os critérios mais utilizados nestes estudos são as suas variações composicionais (químicas) e/ou estruturais (politipismo, estratificações, cristalinidade), normalmente interdependentes.

Para os argilominerais dioctaédricos, o critério mais utilizado diz respeito à estrutura, sendo, importante o estudo de interestratificados. O grau (quantidade de constituintes) e modo (ordem de interestratificação) são usados por diversos autores na obtenção de dados de temperatura (Tab. 3).

 Tabela 3. Comparação entre dados geotermométricos baseados no critério estrutural obtidas para argilominerais da série dioctaédrica.

Mineral/Referência	Nadeau e Reynolds (1981)	Horton (1985)	Simmons e Browne (1998)
esmectitas	-	-	>120°C
I/S	-	-	>220°C
I/S R=0	<130°C	50-120°C	-
I/S R=1	130-160°C	120-180°C	-
I/S R≥3	160-200°C	>180°C	-
ilita	-	-	>300°C

Tableau 3. Comparaison entre données géothermométriques basées sur le critère structural, obtenues pour des argilominéraux de la série dioctaédrique.

A série trioctaédrica foi menos estudada que a dioctaédrica, beneficiada com as comparações feitas com ambientes diagenéticos e, portanto, dão uma idéia mais genérica do intervalo de temperatura de cristalização. Trabalhos foram desenvolvidos considerando que a transformação saponita-clorita ocorre de forma regular com o aumento da temperatura (Robinson e De Zamora, 1999): (i) esmectita até 180°C; (ii) interestratificados desordenados clorita/esmectita até 240°C; corrensita até 265°C e clorita para temperaturas superiores. As

utilizações de politipos e de espaçamentos basais de cloritas por difratometria de raios X também foram testadas em relação à geotermometria, porém o geotermômetro mais conhecido para cloritas, é baseado na composição química (Cathelineau e Nieva, 1985; Cathelineau, 1988), no qual as ocupações de sítios octaédricos e tetraédricos (Al^{IV}) deveriam variar com temperaturas crescentes.

Revisões sobre os diversos geotermômetros utilizados para cloritas (Caritat et *al.*, 1993; Hutcheon, 1995; Jiang et *al.*, 1994) são unânimes em afirmar que nenhum dos métodos satisfaz plenamente os objetivos propostos. Além disso, a metaestabilidade durante a evolução de um sistema hidrotermal e a dependência das reações a fatores cinéticos como duração de reações, razão fluido/rocha, características de fluidos envolvidos, composição de rocha total, *f*O₂, permeabilidade e variação da temperatura, não são levados em conta. Isso torna a utilização dos argilominerais como geotermômetro muito difícil, principalmente no caso de interestratificados, considerados estados transitórios metaestáveis (Essene e Peacor, 1995; Jiang *et al.*, 1994).

Sendo assim, a metodologia de estudo dos argilominerais em sistemas hidrotermais passa obrigatoriamente por uma boa caracterização petrográfica das paragêneses de alteração (qualitativa e temporal) e separação das fases envolvidas. Além disso, deve-se reconhecer a mineralogia entre as fases hidrotermais e primárias, para estimar o grau de desenvolvimento das reações minerais e condições de nucleação e crescimento, incluindo propriedades texturais (tamanho de cristais, morfologia), microestruturais (graus de ordem/desordem e distância do equilíbrio, índices de cristalinidade) e de química mineral. A associação da mineralogia com os fluidos envolvidos (δ^{18} O, D e inclusões fluidas) permite integrar os dados de forma dinâmica.

Capítulo 4

SPATIAL AND TEMPORAL EVOLUTION OF HYDROTHERMAL ALTERATION AT LAVRAS DO SUL/BRAZIL: EVIDENCE FROM DIOCTAHEDRAL CLAY MINERALS

Artigo submetido à Clays and Clay Minerals

Manuscript title:

SPATIAL AND TEMPORAL EVOLUTION OF HYDROTHERMAL ALTERATION AT LAVRAS DO SUL/BRAZIL: EVIDENCE FROM DIOCTAHEDRAL CLAY MINERALS

Full name of authors:

Everton Marques Bongiolo¹*, Patricia Patrier-Mas², André Sampaio Mexias³, Daniel Beaufort² and Milton Luiz Laquintinie Formoso³

Addresses of institutions of authors:

 ¹Programa de Pós Graduação em Geociências da UFRGS, Instituto de Geociências. *Grantee of CNPq. Av. Bento Gonçalves 9500, 91509-900, Porto Alegre, RS, Brasil
 ²UMR 6532 CNRS HYDRASA, Université de Poitiers, 40 Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers, France
 ³UFRGS, Instituto de Geociências. Av. Bento Gonçalves 9500, 91509-900, Porto Alegre, RS, Brasil

Running title: Evolution of dioctahedral phases from Lavras do Sul District

Mailing address/Corresponding author:

Everton Marques Bongiolo Programa de Pós Graduação em Geociências, IG – UFRGS Av. Bento Gonçalves 9500 prédio 43113 sala 207c Porto Alegre, RS – Brasil CEP 91509-900 Phone/Fax: 55 51 33166340 E-mail: embongiolo@hotmail.com

ABSTRACT

The Lavras do Sul District comprises hydrothermal Au-Cu (\pm Pb, Zn, Ag)-bearing prospects hosted in Neoproterozoic granitic and volcanogenic rocks in southern Brazil. The ore is located in structurally controlled N40°W to E-W quartz veins and associated wall rock alteration. Dioctahedral clays + pyrite \pm chalcopyrite are the major secondary phases associated to gold in the granitic host rocks, whereas in the volcanogenic rocks, chlorite predominates in association to quartz veins and ore.

Dioctahedral clays were described previously as *sericite* and in the present contribution we use petrography (optical and SEM), XRD data (polytypes, FWHM, decomposition of diffractograms) and crystal chemistry of samples from several prospects to precise the characteristics of this alteration stage. Results show that dioctahedral clays comprises (i) phengite, illite and illite-rich I-S (R≥1) mixed layers (>80% illite). Hexagonal coarse grained crystals of $2M_1$ phengite predominates in the western granitic zones, which are progressively replaced (spatially and temporally) for lath-like fine grained 1M I-S mixed layers towards eastern granitic zones, near the contact with the volcanogenic rocks. The distribution dioctahedral clays suggests that deeper zones of the hydrothermal system are situated at the West of the granitic complex. The observed mineralogy associated to veins and wall rocks is similar to phyllic halos which materialize the paleoconduits of high fluid/rock flows. Ore determinations of few samples and data from the literature show that gold occur preferentially associated to phengite crystals, and later overprint of I-S mixed layers in the same fractured zones may have modified the original ore grade. Along the contact between granitic and volcanogenic rocks, chlorite is the dominant clay mineral of veins and wall rock, which shows that fluids evolved from acidic (dioctahedral clays) to neutral (chlorite) pH. The chlorite-rich veins are the main ore-sites for copper with subordinate amounts of gold.

Keywords: clay minerals, decomposition of diffractograms, dioctahedral clays, hydrothermal alteration, illite, illite-smectite mixed layers, Lavras do Sul, phengite, polytypes, X-ray diffraction

INTRODUCTION

Hydrothermal systems are well known as suitable environments to crystallize clay minerals in several stages and forms, due to its dynamics in heat transfer, timing, temperature,

composition of fluids and high fluid-rock ratio (Inoue, 1995; Meunier, 2003), as well as kinetics (Essene and Peacor, 1995). Detailed studies of clay alteration mineralogy and structure during the latest years have been demonstrate as a useful tool to recognize spatial and temporal evolution of hydrothermal systems and fluid flow paths (Patrier *et al.* 1996; Bril *et al.*, 1996; Mas *et al.*, 2003).

In fossil hydrothermal systems coupled with ore metal depositions, the main goal to study clay minerals is to recognize and refine the timing and spatial distribution of hydrothermally altered zones, which can be more or less suitable to contain ore. The recognition of initial distribution of the alteration facies in porphyry copper deposits (Creasey, 1959; Lowell and Guilbert, 1970) for example, is complicated by superposition of events of several origins as faults, magmatism and repetition and overprinting of alteration. For that reason, the alteration mineralogy description in these systems has to be continually improved by detailed study of clay minerals (Jin *et al.*, 2002; Parry *et al.*, 2002).

The Lavras do Sul District comprises fossil hydrothermally altered Au-Cu (\pm Pb, Zn, Ag)bearing prospects hosted in Neoproterozoic granitic and volcanogenic rocks in southern Brazil (Figure 1A). The major ore are located in quartz veins and their related alteration halos, in which sericite (\pm chlorite) and sulfides are the major secondary crystallized phases, associated to minor gold contents.

These mineralizations are known since the end of the 18th century. At the beginning of the 20th century, some English and Belgian mining companies invested in local gold exploration during two decades. The several pits, trenches and mines opened by these companies were then bought by small Brazilian mining companies. Their work and clandestine prospecting persisted until 1950. Gold prospecting programs in the district were conducted by Brazilian public agencies (CBC, CRM, DNPM and CPRM) in the 1940s and between 1974 and 1995 that estimates reserves of about 3.5t and 6t (Au) for Cerrito and Bloco do Butiá prospects respectively and of 7.5t (Au + Cu) for Volta Grande prospect. Recently some mining areas were target of research programs of multinational enterprises. Besides these exploratory periods, until this moment the clay alteration characteristics, the dynamics of the hydrothermal system and the ore concentration controls were not carefully studied.

This work was motivated by the lack of detailed geological data on hydrothermal alteration in the Lavras do Sul region at a regional scale. The aim of the present contribution is to

identify the hydrothermal system evolution and its relation to ore mineralization. Consequently it is indispensable to determine the mineralogical and structural features of the dioctahedral clay mineral assemblage associated to the main ore sites, which was always described as a homogeneous alteration stage. The physical-chemical conditions of the alterations stages, as well as their spatial and temporal distributions, are based on a detailed petrography, X-ray diffraction (XRD) and chemical analyses of dioctahedral phases of samples collected in numerous prospects representative of the whole hydrothermal system.

GEOLOGY

The rocks from the Lavras do Sul region (Figure 1B) comprises the Neoproterozoic Seival Association, which consists of a volcano-sedimentary sequence (Camaquã Basin) intruded by granitic rocks at foreland tectonic setting, during the subduction of Kalahari plate under Rio de La Plata plate (Chemale Jr. *et al.*, 1995).

The local granitic complex which hosts the mineralizations is characterized by a reverse zonation of its geochemical affinity and petrographic textures, called central, transitional and border facies (Nardi, 1984). The central facies comprises shoshonitic rapakivi coarse-grained granodiorites and monzogranites with porphyritic to serial heterogranular texture with Fe-edenite and Fe-biotite as mafic phases. The border facies hosts mainly alkaline coarse grained equigranular perthite granites with Fe-edenite to Fe-hornblende (±Fe-biotite) and locally porphyritic biotite syenogranites. The transitional facies comprises textural and geochemically hybrid rocks (monzo and syenogranites) generated by partial assimilation of the central zone by the border one (Nardi, 1984). Gastal and Lafon (1998) proposed the term Lavras do Sul Intrusive Complex (LSIC), which includes monzodiorites and hypabissal porphyritic monzonites and quartz monzonites to the major granitic complex. U-Pb SHRIMP zircon data allow an age of 594±5 Ma (Remus *et al.*, 2000) for both central and border facies granitoids.

The granitic complex is intrusive in the Hilário Fm (Ribeiro and Fantinel, 1978) basic to intermediate volcanogenic sequence, producing hornblende to albite-epidote hornfels (Ribeiro, 1983; Mexias *et al.*, 1990). These volcanogenic rocks (~600 Ma) also host the vein-type mineralizations. It comprises lithic-, crystal-, ash- and lapilli-tuffs, agglomerate and pyroclastic breccia, interlayered with trachybasalts and trachyandesites, epiclastic deposits and minor ignimbrites (Lima and Nardi, 1998). Dikes of highly variable compositions (lamprophyres,

minnetes, ryolites), as well as subvolcanic monzonites, intrudes both the granitic complex and the volcanogenic sequence (Lima and Nardi 1998; Gastal *et al.* 2003; De Liz *et al.* 2004) and evidence of coeval basic and acid magmatism are supported by the presence of microgranular mafic enclaves in the granitic complex (Nardi and Lima 2000).



Palma Metamorfic Acrecionary Terrain (medium to low grade / Neoproterozoic)

Cambaí Complex

Figure 1. A- South America map and location of the studied area. B- Simplified geological map of the Lavras do Sul region, and the major regional lineaments, modified from Reischl (1980) and Gastal and Lafon (1998). Prospects: (1) Aurora, (2) Bloco do Butiá, (3) Caneleira, (4) Cerrito, (5) Dourada, (6) Galvão, (7) Mato Feio, (8) Olaria, (9) Paredão, (10) Pitangueira, (11) Santo Expedito, (12) São José, (13) Taruman, (14) Valdo Teixeira, (15) Virgínia, (16) Zeca Souza, (17) Cerro Rico, (18) Saraiva and (19) Volta Grande. Sampling was performed in all prospects except for numbers 3, 9, 10, 13 and 18.

Fazenda do Posto granodiorite

Regional NE-SW lineaments to the southeast, centre and northwest, as well as NW-SE lineaments to the north and to the south of the granitic complex, are the major structural features which affected and limits spatially the altered and mineralized zones. Preliminary structural studies at a regional scale (Bongiolo and Philipp, unpublished data, 2006) shows that NE-SW oriented structures are predominantly characterized by right-lateral strike-slip faults, while NW-SE lineaments are locally related to left-lateral strike slip faults, comparatively younger than NE-SW ones. The major gold mineralization sites in the Lavras do Sul district occurs in N40°W to E-W and locally NE-SW brittle structures that may be associated to reactivations of regional-scale lineaments.

Previous works and interpretations

Previous works on hydrothermal minerals were conducted by Mexias *et al.* (1990; 2005) at Bloco do Butiá and Volta Grande prospects. The authors recognized from petrography and mineral chemistry the following alteration stages:

• episyenites formed at Bloco do Butiá area in response to leaching of silica from the perthite granite. The authors argued that it was formed prior to sericite + pyrite + gold crystallization over high volumes of rocks through fractures, usually not associated to quartz veins;

• at Volta Grande area, it was recognized an early (1) K-feldspar + biotite + tourmaline + alanite + chalcopyrite (\pm crosscutting adularia)assemblage that precedes the pervasive crystallization of (2) chlorite + epidote + calcite assemblage; later veinlets of (3) carbonates, hematite, corrensite and sericite are associated to a final alteration stage. The authors suggested that these assemblages were similar to the potassic (1), propylitic (2) and argillic (3) alteration, recognized in porphyry copper deposits by several authors (Creasey, 1959; Lowell and Guilbert, 1970; Beane, 1982).

SAMPLING AND METHODS

Eighty two samples of altered rocks were collected at surface outcrops/open pits and drill cores. The sampling was organized in order to obtain representative surface distribution of the hydrothermal alteration stages (veins, wall rock) associated to sericite (+ sulfides \pm ore) in contrasting petrographic facies within the granitic complex and from volcanogenic rocks. A

sequence of 4 samples along a 30 cm drill core beside a 1cm width quartz vein (Table 1, VT2-63.5m A to D) was collected in a porphyritic granitic rock which locally intercalates perthite granites at the eastern border granitoid facies, with the aim to observe the evolution of crystal structural and chemical features of dioctahedral phases with increasing distances from a vein. The characteristics, location, host rock and hydrothermal stage of the analyzed samples are summarized in table 1.

According to Melfi *et al.* (1983), in weathered granitic rocks from the southeast Brazil climates (including the sub-tropical one, as in the Lavras do Sul region), kaolinite is the most abundant secondary phase, mainly as a result of feldspar breakdown. Where pronounced dry seasons occur, small quantities of smectite and illite can form as mica weathering products. The same way, weathering of intermediate volcanic rocks usually produces kaolinite \pm smectite. However, samples collected from surface outcrops affected by weathering were identified and excluded from this study.

Petrographic observations of hydrothermal alteration were performed on thin sections with a Leica DMLP optical polarizing microscope, coupled with a digital Sony Exwave HAD photographic camera. A scanning electron microscope (SEM – Jeol JSM 5800) was used for examination of particles morphology of clay minerals in altered rock fragments covered with carbon.

The crystal structures of clay minerals were identified using X-ray diffraction (XRD) techniques. XRD analyses of all samples were performed in air-dried (AD) and ethylene-glycol saturated (EG) oriented preparations. The samples were initially crushed gently under distilled water and the fragments were put in contact to N₂ (liquid) to disaggregate easily the clay-size material from rocks. Samples were dispersed ultrasonically in distilled water and <5µm- size fraction were extracted from the suspension obtained after 20 minutes sedimentation. The clay suspension was then vacuum-filtered through a millipore filter (pore diameter: 0.08 µm) and the filter was placed face down on a glass slide. This method produces mounts that have good crystallite orientations and gives accurate intensity (Bish and Reynolds, 1989). A Philips PW1729 diffractometer (CuK α_{1+2} radiation, 40kV, 40mA) equipped with a stepping-motor drive in the goniometer was used to obtain XRD data. Divergence slit, receiving slit and scatter slit were 1°, 0.1 mm and 1°, respectively. Motor and intensity acquisition commands were made using a Socabim DACO MP device and the data treatment was performed using the DIFFRAC

Sample	Host rock	Prospect	Sampling	Characteristics	Sample	Host rock	Prospect	Sampling	Characteristics
C.F04.86-66m	CF	4	drill core	$qtz + ser + py \pm Au vein/breccia$	VT6-45.6m	EBF	14	drill core	pervasive alteration
C.F04.86-66.5m	CF	4	drill core	wall rock alteration (ser + chl rich)	CT69K	EBF	14	outcrop	qtz + ser + py vein selvage
C.F02.84-18.4m	CF	4	drill core	wall rock alteration (ser + chl rich)	CT26B	EBF	14	outcrop	qtz + ser + py vein selvage
CT67A	CF	-	outcrop	qtz + ser vein selvage	CT69B	EBF	14	outcrop	wall rock alteration (3m-ser rich)
CT67B	CF	-	outcrop	qtz + ser vein selvage	CT69C	EBF	14	outcrop	wall rock alteration (2.5m-ser rich)
CT67C	CF	-	outcrop	qtz + ser vein selvage	CT69D	EBF	14	outcrop	wall rock alteration (2m-ser rich)
CT68A	CF	4	outcrop	qtz + ser + py vein selvage	CT69E	EBF	14	outcrop	wall rock alteration (3.5m-ser rich)
CT68B	CF	4	outcrop	qtz + ser + py vein selvage	CT69F	EBF	14	outcrop	qtz + ser + py vein selvage (5cm)
CT68C	CF	4	outcrop	qtz + ser + py vein selvage (50 cm)	CT69G	EBF	14	outcrop	qtz + ser + py vein selvage
PIT-B	CF	10	outcrop	qtz + ser +py vein/breccia	СТ69Н	EBF	14	outcrop	wall rock alteration (ser rich)
OLA-X	CF	8	outcrop	qtz + ser +py vein/breccia	CT69I	EBF	14	outcrop	qtz + ser + py vein selvage
OLA	CF	8	outcrop	qtz + ser + py vein/breccia	CT66A	EBF	5	outcrop	qtz + ser + py vein selvage
SJ4	CF	9	outcrop	qtz + ser + py vein/breccia	CT66B	EBF	5	outcrop	wall rock alteration (ser rich)
SJ	CF	9	outcrop	wall rock alteration	DOU-P	EBF	5	outcrop	qtz + ser + py vein/breccia
FAZCH	CF	11	drill core	qtz + ser + py vein selvage	AUR-B	EBF	1	outcrop	qtz + ser vein
VIR	CF	15	outcrop	qtz + ser + py vein selvage	NAUR	EBF	1	outcrop	qtz + ser vein selvage
VT2-9.2mA	EBF	14	drill core	qtz + ser + chl + py vein selvage	CT2C	EBF	1	outcrop	pervasive alteration
VT2-9.2mB	EBF	14	drill core	wall rock alteration (ser + chl rich)	CT70A	EBF	1	outcrop	qtz + ser vein selvage
VT2-14m	EBF	14	drill core	qtz + ser vein	EMF-6	EBF	7	outcrop	qtz + ser + py vein selvage
VT2-34mC	EBF	14	drill core	qtz + ser + py + cpy vein selvage (5 cm)	EMF-1	EBF	7	outcrop	qtz + ser + py vein selvage
VT2-34mD	EBF	14	drill core	qtz + cal vein	ZS3	WBF	16	outcrop	qtz + ser + py vein selvage
VT2-34mE	EBF	14	drill core	wall rock alteration	BB0185-190m	WBF	2	drill core	episyenite (ser rich)
VT2-44.8mB	EBF	14	drill core	qtz+ser+chl+cpy+cal±Cu breccia (10cm)	BB1185	WBF	2	drill core	episyenite (ser rich)
VT2-52mA	EBF	14	drill core	qtz + ser vein selvage	BB1185-93m	WBF	2	drill core	wall rock alteration (ser rich)
VT2-52mB	EBF	14	drill core	qtz + ser vein selvage	BB1185-93.1m	WBF	2	drill core	wall rock alteration (ser rich)
VT2-55mA	EBF	14	drill core	qtz + ser vein selvage	BB1185-93.2m	WBF	2	drill core	wall rock alteration (ser rich)
VT2-55mB	EBF	14	drill core	qtz + ser vein selvage	BB1185-93.3m	WBF	2	drill core	wall rock alteration (ser rich)
VT2-55mC	EBF	14	drill core	qtz + ser vein selvage	GAL	WBF	6	outcrop	qtz + ser + py vein selvage
VT2-55mD	EBF	14	drill core	qtz + ser vein selvage	GAL4	WBF	6	outcrop	qtz + ser + py vein selvage
VT2-63.5mA*	EBF	14	drill core	qtz + ser vein	Al	VR	19	outcrop	pervasive alteration
VT2-63.5mB*	EBF	14	drill core	qtz + ser vein selvage	A7	TR	19	outcrop	pervasive alteration
VT2-63.5mC*	EBF	14	drill core	qtz + ser vein selvage	CT45A	VR	19	outcrop	qtz + ser + py + cpy vein selvage
VT2-63.5mD*	EBF	14	drill core	qtz + ser vein selvage	CT51B	VR	19	outcrop	wall rock alteration
VT2-65m	EBF	14	drill core	qtz + ser + py vein selvage	CT71C	TR	19	outcrop	qtz + ser vein selvage
VT3-22.5m	EBF	14	drill core	wall rock alteration	CT71D	TR	19	outcrop	pervasive alteration
VT3-34.5m	EBF	14	drill core	qtz + ser vein selvage	CT71J	TR	19	outcrop	pervasive alteration
VT3-35.1mA	EBF	14	drill core	qtz + ser + py + cpy vein/breccia	FVG-384-21m	TR	19	drill core	qtz +ser +sulf ±Au-Cu stockwork
VT3-35.1mB	EBF	14	drill core	qtz + ser + py + cpy vein/breccia	FVG-484-32m	TR	19	drill core	qtz +ser +sulf ±Au-Cu stockwork
VT5-12.9m	EBF	14	drill core	qtz + cal vein	FVG-384-44m	VR	19	drill core	qtz + ser + py vein/breccia
VT5-26.5mA	EBF	14	drill core	wall rock alteration	E017G	VR	-	outcrop	pervasive alteration (?)
VT5-26.5mB	EBF	14	drill core	wall rock alteration	E32C	VR	-	outcrop	pervasive alteration

Table 1. Location and characteristics of samples used in this study. Abbreviations: qtz=quartz, EBF= eastern border granitoids, WBF= western border granitoids,CF= central facies granitoids, VR= volcanic rock and TR= tuffaceous rock. Rocks marked with * represent porphyritic rocks sampled to observe structuralevolution of clays with increasing distance from a vein. The location of the prospects correspond to those showed on figure 1.
AT software. The acquisition was made in the 2-30°2 θ range with a step size of 0.02°2 θ and a counting time of 3s per step

The full width at half maximum (FWHM) of d_{001} X-ray reflections was measured using the DIFFRAC AT software in all oriented diffractograms (AD and EG), to obtain a comparative crystallinity index (coherent scattering domain size along the c* axis) between the studied dioctahedral minerals.

Some of the more complex XRD patterns were decomposed into elementary component curves of Gaussian form using DECOMPXR software (Lanson and Besson, 1992). After decompositions, the obtained individual reflections were identified and compared with experimental simulations using the Newmod® calculation software (Reynolds, 1985). This software was also used to estimate the percentage of illite layers in illite/smectite (I-S) mixed-layered minerals.

Polytype data acquisitions were made in randomly oriented powder mounts ($<5\mu$ m) with a Phillips Panalytical X'pert Pro diffractometer equipped with a stepping-motor drive on the goniometer. Diffracted-beam CuK α_{1+2} radiation was used (40kV, 40mA) and collected by an X'celerator detector. The acquisition was made in the 18-36°2 θ range with a step size of 0.004°2 θ . Divergence slit, and scatter slit were $\frac{1}{2}^{\circ}$ and $\frac{1}{4}^{\circ}$ respectively. The peak positions obtained by XRD analyses in each sample were compared with peak positions obtained by computer simulated data (Drits and McCarty, 1996) for $2M_1$ polytype, as well as for 1*M* polytype in cis- (1*M*c) and trans- (1*M*t) vacant forms.

Petrographic and textural relationships, as well as chemical analyses of thin sections were performed on a Jeol JSM 5600LV SEM equipped with an INCA energy-dispersive X-ray fluorescence analyzer (EDS, Si(Li) semi-conductor). Samples were covered by a thin film of carbon. The standards used for EDS consisted of albite, forsterite, orthoclase, wollastonite, manganese metal, titanium metal and pyrite. The analyzed elements were Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn and Fe and analytical conditions were as follows: accelerating voltage 15kV, probe current 0.60nA and counting time 60s. Corrections were made with a XPP program and the relative error on each analysis is below 1.5%. Additional chemical analyses were made in a Cameca SX 50 electron microprobe apparatus using wavelength-dispersive spectrometry (WDS). The analyzed elements were Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn and Fe and the microprobe was calibrated using synthetic and natural oxides and silicates. Corrections were made with a ZAF

program. The analytical conditions were as follows: current intensity 10nA, accelerating voltage 15kV, spot size 1 μ m and counting time 20s per element. The relative error on each analysis was below 1% of the detected element, except for Na (<1.5%).

HYDROTHERMAL ALTERATION FEATURES

General hydrothermal alteration in the studied area is spatially disposed in a 5km NE-SW and 12 km WNW-ESE strip. It can be organized in two main features observed in all prospect areas during field work and from petrographic studies: as (i) selectively pervasive replacement of the most reactive preexisting minerals in initially unfractured and undeformed surrounding rocks and as (ii) veins (fracture sealing) surrounded by wall rock alteration halos.

Pervasive alteration

Pervasive alteration is the first and the less intense alteration stage at a regional scale that affects preferentially the mafic minerals, with simultaneous crystallization of minor amounts of pyrite. It is overprinted by vein-type alteration stages and consequently, sometimes cannot be observed.

During pervasive alteration of granitic rocks, biotite is partly to completely replaced for chlorite and amphibole are pseudomorphosed by chlorite (\pm calcite \pm ilmenite \pm quartz). In central and transitional granitic facies, locally minor amounts of epidote are also observed. Plagioclase (oligoclase) is only slightly sericitized and K-feldspar appear cloudy and reddish colored. At the eastern border granitic facies, albite chessboard textures develop locally. In the volcanogenic rocks, the widespread pervasive alteration is represented by chlorite + epidote \pm calcite assemblage. Chlorite occurs as vug fillings, alteration of original mafic minerals (amphibole, pyroxene) or in the matrix of the tuffaceous rocks, while epidote occurs as plagioclase (oligoclase to labradorite) alteration product. Calcite can be also observed filling vugs or altering plagioclase.

Vein-type alteration

In fractured rocks three major types of veins have been distinguished in all prospects areas, overprinting the previous pervasive alteration of their host rocks. They are listed here in order of abundance: (1) quartz + sericite + pyrite \pm chalcopyrite \pm Au disrupted veins, stockworks and breccia (1cm to 2m width, 3.5 up to 500 m length) associated to N40°W to E-W brittle shear zones. Locally NE-SW brittle shear zones with the same alteration assemblage are observed at Cerrito, Dourada and Valdo Teixeira prospects. These vein infilling stage and its wall rock alteration halos comprise average 0.4 to 5ppm of gold in pyrite (as invisible gold), and for that reason they are detailed in this study. They are widespread in both granitic and volcanogenic host rocks, but it predominates over the other alteration stages in the granitic ones.

Macro and microscopic textures of quartz in these veins are highly variable, which were classified as (i) primary growth (comb, massive, colloform, crustiform \pm zonal), (ii) recrystallization (\pm flamboyant \pm feathery \pm mosaic) and (iii) replacement (saccharoidal \pm lattice-bladed) textural assemblages. Comb textures predominate at the western border and central facies granitoids, whereas very fine grained textures (colloform, crustiform and saccharoidal) predominate along the contact zones between granitic and volcanogenic host rocks. Superimposed and overprinting textures as hydrothermal breccia (quartz fragments), narrow deformational domains (quartz subgrains) microcataclasites and intragranular fractured zones are also common features in all prospect zones.

The wall rock alteration associated to these veins is also dominated by sericite + pyrite + chalcopyrite \pm Au. In these zones, sericite occurs always as veinlets, or in the rock matrix, where it overprints the pervasive alteration on all rock forming minerals, except for quartz. Bore hole descriptions show variable diffusion of alteration halos through wall rocks. Border facies granitoids (W-E) contains in general wider alteration halos (up to 40m) than the central facies (<10m). In the volcanogenic rocks alteration halos with sericite are not very well observed, due to the overprinting of vein-type alteration stages (see below).

(2) quartz + chlorite + chalcopyrite \pm pyrite \pm calcite \pm Cu veins, stockworks and breccia (0.5-20cm width) are also associated to N40°W to E-W brittle shear zones. They are widespread, but it predominates in the volcanogenic host rocks and near their contact with the eastern border granitic facies (Valdo Teixeira prospect), where crystallization of syntectonic chlorite and locally of lattice-bladed calcite are observed. In all zones the overprinting of chlorite-rich quartz veins after sericite-rich ones are observed, destabilizing the latter vein-type and using its previous structural paths to develop. Quartz textures of these veins are predominantly of very fine grained (colloform, crustiform, zonal and saccharoidal) and locally of druzy/comb type.

Chlorite crystallization also dominates the wall rock alteration driven by intense infillings of microcrack networks, where sulfide crystallization is not systematically observed. In the volcanogenic rocks and in the eastern border granitic facies, chlorite-rich wall rock alteration halos are wider (up to 1 m) than in western border granitoids, where only some chlorite (\pm calcite) veinlets (up to 3 cm) are associated to the same alteration stage. In the granitic rocks, the original rock texture of the altered wall rock are only locally observed due to quartz alteration resistance, since feldspars are partially to completely altered to chlorite. Minor pervasive sericite has been locally identified in these veins and their surrounding wall rocks, but their paragenetic association remains questionable.

(3) the latest infilling stage is associated to widespread crystallization of WNW-ESE carbonate veins and veinlets (1-10 cm width) and specular hematite in random-oriented fractures. Composition of carbonates show predominance of calcite in the granitic areas whereas dolomite is the major carbonate in the volcanogenic ones.

Two more localized and less abundant veins infillings (near E-W) have been also identified during field work:

(4) quartz + actinolite veinlets (0.5-3 cm width) are found in both granitic and volcanogenic rocks along its contact zone. They generate frequently no visible alteration halos in the wall rock. A single larger vein (10-30 cm width) with lattice-quartz + actinolite (up to 8 cm crystals) + pyrite is hosted by the granitic rocks in the same zone (Aurora prospect). The chronological relationship between this alteration stage and the other vein infillings remains questionable, because no crosscutting evidence is observed.

(5) quartz + tourmaline veins and breccia (1-30 cm width) occurs also along the contact zone between the granitic and volcanogenic rocks, hosted in both rock types in the same infilling zones as sericitic alteration. Quartz has colloform and crustiform textures and tourmaline is very fine grained.

IDENTIFICATION AND CHARACTERIZATION OF DIOCTAHEDRAL MINERALS Petrography

Several generations of sericites were identified from petrography of quartz + sericite + sulfide veins and their associated wall rock alteration (Figure 2).

In western border granitic facies (WF), sericites from highly altered zones (quartz veins and wall rock) shows well crystallized forms in two major grain sizes (Figure 2A): $<50\mu$ m and between 75 to 200 μ m (average 150 μ m, locally up to 400 μ m). Coarser crystals predominate largely and seem to be crystallized before the smaller ones, besides no crosscutting relation between the two clay-size populations were observed. SEM studies show that clay minerals in veins and altered halos have predominantly platy sub-hexagonal to hexagonal morphology with irregular to perfect edges associated to minor amounts of very fine grained lath-like particles, which grow over the hexagonal ones (Figure 2B).

In central granitic facies (CF), 50 to 100 μ m sericites (average 90 μ m, locally up to 150 μ m) predominate in the central-west prospects, while in centre prospects both 50 to 100 μ m and finer (<50 μ m) crystals are abundant (Figure 2C). In highly altered zones near veins/breccia and its proximal alteration halos those grain size populations are widespread and show clear chronological relations. Fine grained crystals grow in a later stage during fracture infillings, when it destabilizes the coarser phases (Figure 2D). As for the BF granitoids, larger crystals within these prospects have sub-hexagonal shapes, and the smaller crystals lath-like ones. Within hydrothermal halos but with increasing distance from veins, alteration of magmatic biotite and feldspars also produce secondary dioctahedral phases.

In the eastern border granitic facies (EF), $<50\mu$ m crystals predominates in veins and wall rock alteration of both equigranular perthite granites and porphyritic syenogranites (Figure 2E). Minor amounts of coarser crystals with sub-hexagonal shapes are also observed in veins (average 150µm, up to 300µm) and wall rocks (average 100µm, up to 250µm), which shows clear textures of destabilization and recrystallization to finer lath-type crystals (Figure 2F,G).

In the volcanogenic rocks, sericite is a subordinate phase when compared to chlorite contents. Fine grained sericites ($<50\mu$ m) predominates largely over the coarser ones in quartz veins and wall rock alteration, where it crystallizes over feldspar crystalloclasts (Figure 2H). Coarser crystals (75 up to 150µm) are found only locally fillings vugs of volcanic rocks. Cross cutting relations between those two grain sizes were not observed in thin sections.



Figure 2. Textural and morphological characteristic of dioctahedral clays obtained from optical microscopy (A, C, E and H) and SEM observations in secondary electrons (B, G) and backscatter (D, F) modes. Samples: A- coarse (Cg) and fine grained (Fg) sericite from wall rock alteration at the western border granitoids (sample BB1185-93.1m); B- coarser crystals with perfect hexagonal shapes and finer crystals with lath-like shape from episyenites at the western border granitoids (sample BB185); C- coarse (Cg) and fine grained (Fg) sericite in vein selvage from central facies granitoids (sample C.F04.86-66.5m); D- coarse grained (Cg) sericite cut by fractures with fine grained sericite in quartz vein selvage from central facies granitoids (sample C.F04.86-66.5m); E- fine grained (Fg) sericite crystallized in porphyritic rocks from eastern border granitoids (sample VT2-63.5mB); F- coarse grained (Cg) sericite destabilized in its borders by fine grained (Fg) sericite in quartz vein selvage from eastern border granitoids (sample VT2-9.2mA); G- coexistence of sub-hexagonal and lath-like sericite particles in wall rock alteration from eastern border granitoids (sample VT2-9.2mA); H- fine grained (Fg) sericite altering feldspars crystalloclasts in vein selvage from tuffaceous rock (sample FVG-484-32m).

Crystal structure (X-ray diffraction)

Identification. The overall clay mineralogy identified by petrographic and XRD data from veins and wall rock alteration halos comprises sericite and chlorite. Both clay minerals coexist in most of samples, but their relative proportions are quite variable.

The term *sericite* includes different dioctahedral phylossilicate components, identified under XRD examination and which also coexists in several samples from granitic and volcanogenic areas. These components can be individualized as (1) samples rich in non expandable dioctahedral phases and (2) samples with more complex peaks that modifies after ethylene-glycol saturation. Representative diffractograms after EG solvation ($<5\mu$ m) and relative abundance of the identified dioctahedral clays from granitic and volcanogenic areas are summarized in figure 3.

Samples rich in non expandable dioctahedral clays were identified on X-ray diffraction patterns by their harmonic d_{001} reflections near 10, 5 and 3.33Å which are not modified after ethylene-glycol treatment. XRD profiles observed in AD and EG analyses are perfectly superimposable. Such parameters are characteristic of different clay minerals: true mica and illite, which have high size of coherent scattering domains (CSDS) in the c* direction, associated to its high crystallinity (Meunier and Velde, 2004).

For true micas, high CSDS yields the low FWHM values (0.13 to $0.2^{\circ}20 \text{ CuKa}$) observed in several samples (Table 2). The spatial distribution and abundance of this mineral phases predominates in the WF granitoids and in western prospects of the CF granitoids, besides very minor amounts were recognized in other granitic (EF and in western CF prospects) and volcanogenic zones. Illite was identified by comparatively lower CSDS, associated to FWHM values between 0.22 to $0.3^{\circ}20 \text{ CuKa}$, which occurs in all host rocks. The FWHM limit of $0.2^{\circ}20$ CuKa (Bouchet *et al.*, 2001) used for the individualization between dioctahedral mica and illite by XRD is rather ambiguous, approximative and must be used as an initial identification criterion, mainly if the measured values of observed phases groups close to this limit. The lower FWHM limit for identification of pure illite was simulated using Newmod® software, which gives values of $0.85^{\circ}20 \text{ CuKa}$ for the d_{001} peak reflection. This limit is in agreement with previous studies where poorly crystallized illite show wider FWHM values but also with no profile or peak variation on XRD data (Meunier and Velde, 2004).



Position (°2θ CuKα)

Figure 3. Representative XRD patterns of oriented powder mounts of clay minerals ($<5\mu$ m) observed in veins and its associated alteration halos from analyzed samples. A- thin peaks predominates in the western border granitic facies; B- at the central facies granitoids, thin peaks predominates, but locally larger peaks with variable profiles are also observed; C- in the prospects from eastern border granitoids, larger peaks predominate, and thinner ones are only locally observed; D- in the volcanogenic area, sericite contents is subordinate when compared to chlorite ones. However, peaks with medium width predominate over thinner and larger peaks. EG= ethylene-glycol solvated preparations.

Table 2. Full width of half maximum (FWHM) of dioctahedral clays ($<5\mu$ m) measured at d₀₀₁ reflection near 10Å on XRD profiles. Values were compared between air dried (AD) and after ethylene-glycol solvated (EG) preparations. n.d.= not determined due to interference with another mineralogical phase.

Sample	FWHM (AD)	FWHM (EG)	Sample	FWHM (AD)	FWHM (EG)
C.F04.86-66m	0.23	0.23	CT26B	0.55	0.51
C.F04.86-66.5m	n.d.	n.d.	CT69B	0.76	0.58
C.F02.84-18.4m	0.65	0.53	CT69C	0.84	0.54
CT67A	0.85	0.63	CT69D	0.68	0.32
CT67B	0.42	0.41	CT69E	0.82	0.64
CT67C	0.29	0.31	CT69F	0.80	0.58
CT68A	0.48	0.54	CT69G	0.71	0.59
CT68B	0.60	0.46	CT69H	0.71	0.66
CT68C	0.36	0.34	CT69I	0.71	0.67
PIT-B	0.40	0.24	CT69J	0.74	0.75
OLA-X	0.19	0.15	CT69K	0.68	0.59
OLA	n.d.	0.81	CT66A	n.d.	0.77
SJ4	0.18	0.17	CT66B	0.72	0.69
SJ	0.38	0.31	DOU-P	0.76	0.69
FAZCH	0.17	0.16	AUR-B	0.26	0.25
VIR	0.21	0.22	NAUR	0.17	0.18
VT2-9.2mA	0.21	0.23	CT2C	0.39	0.43
VT2-9.2mB	0.57	0.53	СТ70-А	n.d.	0.36
VT2-14m	0.68	0.51	EMF-6	0.23	0.22
VT2-34mC	0.76	0.49	EMF-1	n.d.	0.89
VT2-34mD	0.78	0.60	ZS3	0.20	0.20
VT2-34mE	0.48	0.41	BB0185-190m	0.19	0.18
VT2-44.8mB	0.75	0.48	BB1185	0.21	0.20
VT2-52mA	0.70	0.52	BB1185-93m	0.15	0.16
VT2-52mB	0.86	0.63	BB1185-93.1m	0.14	0.14
VT2-55mA	0.96	0.70	BB1185-93.2m	0.17	0.17
VT2-55mB	0.98	0.67	BB1185-93.3m	0.15	0.16
VT2-55mC	0.92	0.65	GAL	0.14	0.15
VT2-55mD	0.74	0.52	GAL4	0.17	0.17
V12-63.5mA*	0.71	0.54	Al	0.31	n.d.
V12-63.5mB*	0.88	0.66	A7	0.18	0.24
V12-63.5mC*	1.13	0.79	CT45A	0.45	0.44
V12-63.5mD*	1.18	0.79	CT51B	0.34	0.25
V12-65m	0.79	0.65	CT/IC	0.29	0.29
V13-22.5m	0.88	0.71	CI71D	0.58	0.61
V13-34.5m	1.06	0.73	CI/IJ	0.47	0.41
V13-35.1mA	0.61	0.50	FVG-0384-21m	0.20	0.18
V13-35.1mB	0.40	0.34	FVG-0484-32m	0.31	0.33
V15-26.5mA	1.06	0.75	FVG-0384-44m	0.20	0.20
V15-12.9m	0.71	0.55	E017G	0.31	0.26
V15-26.5mB	1.12	0.77	E32C	0.44	n.d.
V16-45.6m	0.49	0.40			

Among the more complex peaks, several differences were observed in both position and peak profiles measured on d_{001} reflections after EG solvation, which indicates the occurrence of variable amounts of expandable illite-smectite (I-S) mixed layers (Reynolds, 1980). Those peaks are usually found in samples from central and eastern facies granitoids and from volcanogenic rocks.

Under XRD methods of mineral identification, even very low contents of smectite within a single phase, disqualifies the material from being an illite (Meunier and Velde, 2004). In the majority of samples, I-S composition estimated initially by comparison of the XRD patterns with simulations from the Newmod® software (Reynolds, 1985) were coherent with ordered (R \geq 1)

mixed layer structures with high illite contents (>80%) and locally (two samples) with regularly ordered (R=1) ones. I-S mixed layers show larger peaks with FWHM values ranging from 0.29 to $1.18^{\circ}2\theta$ CuK α (Table 2).

Decomposition of diffractograms. Decomposition of diffractograms (>99.5% fits) allows the identification of individual phases associated to the final peak profiles observed under global XRD examination. Decomposed peaks with FWHM values near $0.2^{\circ}2\theta$ CuK α (phengite/mica or illite) have been better identified only after chemical analyses. Because of the good homogeneity of the results in different host rocks, further investigation was focused on representative XRD profiles (Figure 4).

Dioctahedral minerals in alteration halos, veins and epysienite vugs from western border granitoids (Figure 4A) show predomination of thin XRD profiles (<0.2 FWHM). They were associated after decompositions to phengite/mica, recognized from peaks positioned at 10Å and eventually to subordinate contents of illite, with peaks positioned at 10.07Å. No expandable phase was observed, and presence of illite yield a slight increase of the FWHM measured on global XRD profiles.

In samples from central facies granitoids, different XRD profiles were associated to other elementary phases:

• In the western zone prospects of the central facies granitoids, thin peaks (<0.2 FWHM) with no expandable phases also predominates in veins and wall rocks. Towards central zones of the same granitic facies, FWHM of dioctahedral clays measured in global XRD profiles increase, due to presence of different components in the same diffractogram: non expandable phengite/mica/illite and I-S mixed layers (see below);

• Decomposition of samples from veins rich in non expandable clays with global profiles near 0.2 FWHM (Figure 4B) shows peaks positioned at 10, 10.09 and 10.16Å in both AD and EG solvated preparations. These peaks are associated to phengite/mica and to two populations of illite, one of then poorly crystallized (10.16Å);

• Ordered I-S mixed layers ($R \ge 1$) rich in illite (~85%) from vein selvages and alteration halos (Figure 4C) are characterized by large XRD profiles with peaks positioned at 10.7Å on decompositions of AD preparations. After ethylene-glycol saturation, those peaks duplicate and each of the elementary peaks obtained by decomposition should be positioned at the left and at the right of the primary 10Å peak (Lanson and Besson, 1992). Distance (Å) between the first and the second peak increases progressively with increasing smectite contents. One peak is situated at 10.78 and another peak (more intense) at 9.82Å;

• Regularly ordered I-S mixed layer minerals (R=1) rich in illite (80 to 90%) in vein selvages and alteration halos are associated to large and complex XRD profiles (Figure 4D,E). After decomposition of AD preparations, characteristic peaks are positioned between 12.52 and 10.47Å with decreasing smectite contents. First elementary peak obtained by decomposition of EG profiles are positioned between 12.52 and 10.62Å and second peak between 9.67 and 9.86Å.

XRD examination of a progressive sampling towards a vein at the eastern facies granitoids are representative of the most abundant dioctahedral clay components observed in that area (Figure 5A-C). Illite is always present (~10Å), but samples comprise mainly two components of ordered I-S mixed layers (R \geq 1) with high illite contents (>85%) characterized by large peaks on AD preparations, positioned between 11 to 10.4Å with decreasing smectite contents. After decomposition of EG profiles, the first elementary peak is positioned between 11.27 and 10.49Å and the second peak between 9.83 and 9.98Å. With increasing distance from the vein, intensity of decomposed peaks and crystallinity show a slightly decrease, coupled with enlargement of each elementary peak (higher FWHM value) observed after decompositions.

Thinner peaks (~0.2 FWHM) are observed only locally in veins at the eastern border granitic facies (Figure 5D). They comprise mostly non expandable mica/phengite and illite peaks positioned near 10 and 10.1Å, respectively. Minor amounts of ordered I-S mixed layers with high illite contents (90 to 95%) with peaks positioned near 10.2Å are usually observed during decompositions of AD profiles. After decomposition of EG preparations, first peak occur near 10.5Å and second peak near 9.8Å.

The majority of dioctahedral phases analyzed in veins and wall rock alteration from the volcanogenic area comprise XRD profiles associated to different illite populations (well and poorly crystallized), with peaks positioned at 9.97Å and 10.19Å in AD and 9.96Å and 10.16Å in EG solvated preparations (Figure 5E). Larger peaks (>0.4 FWHM) containing I-S (R \geq 1) mixed layers with high illite contents (~90%) occur in minor amounts associated to samples from pervasive alteration. Thinner peaks (<0.2 FWHM) with no expandable phase are locally associated to phengite/mica that fill vugs in volcanic rocks (pervasive alteration).



Figure 4. Decomposition of the d_{001} reflection (>99.5% fits) recorded near 10Å position for dioctahedral clays in air dried (AD, left) and after ethylene-glycol solvated (EG, right) preparations from western border (A) and central facies granitoids (B-E). The peak deconvolution technique (Lanson, 1997) using the DECOMPXR software (Lanson and Besson, 1992) resolves the complex basal reflection as a sum of different individual reflections in each sample. Position of individual reflections and the estimative of the percentage of illite layers in I-S mixed layers were obtained by comparison with experimental simulations using the Newmod® software (Reynolds, 1985). A- wall rock alteration (sample BB1185-93.1m); B- quartz vein/breccia (sample C.F04.86-66m); C- wall rock alteration (sample C.F02.84-18.4m); D- vein selvage (sample C.F04.86-66.5m); E- vein selvage (sample CT66-A). Legend: Ph= phengite, M= mica, I= illite, I-S= illite-smectite mixed layer minerals.



Position ($^{\circ}2\theta CuK\alpha$)

Figure 5. Decomposition of the d_{001} reflection (>99.5% fits) recorded near 10Å position for dioctahedral clays in air dried (AD, left) and after ethylene-glycol solvated (EG, right) preparations of samples from eastern border granitoids (A-D) and from volcanogenic rocks (E). A to C- large peaks from a sequence of sampling with increasing distance (A to C) of a 1cm width quartz vein. Porphyritic rocks from eastern border granitoids (samples VT2-63.5 A-C); D-thin peak from quartz vein selvage in perthite granite from eastern border granitoids (sample VT2-9.2mA); E- vein selvage from volcanogenic rock (sample FVG-484-32m). Position of peaks, estimative of illite contents in I-S mixed layers and legend are the same as for figure 4.

Determination of polytypes. Despite the presence of mineral impurities (quartz, chlorite, carbonate and feldspars), most of the hkl reflections of dioctahedral minerals may be identified on XRD patterns from dandomly oriented powder mounts (Figure 6). The majority of samples contain mixtures of $2M_1$ and 1M polytypes. Veins and alteration halos from granitic rocks containing hexagonal coarse grained phengite/mica/illite are characterized mainly by well defined peaks of the $2M_1$ polytype at the western border facies (Figure 6A). Towards central facies granitoids, samples from quartz veins/breccia (Figure 6B) contains a mixture of $2M_1$ and 1M (trans and cis- vacant) polytypes with predomination of the $2M_1$ one, whereas in samples from vein selvages and wall rock alteration within the same zone, 1M polytypes predominates over the $2M_1$ in the mixtures (Figure 6C). Samples from eastern border granitoids and volcanogenic rocks (Figure 6D,E), where lath-like finer crystals predominate, are characterized mainly by increasing amounts of the 1M polytype, besides the $2M_1$ one may locally be observed. Even if XRD reflections of finer crystals are intensified on randomly oriented powder mounts, the $2M_1$ polytype contents in samples from the eastern zones of the studied area is lower than that from western zones.



Figure 6. Three-dimensional crystallographic structure of representative samples of dioctahedral clays as a function of their location and occurrence. The positions of the reference XRD reflections of $2M_1$ (solid line), 1Mt (dotted line) and 1Mc (dashed line) polytypes are from Drits and McCarty (1996). A- wall rock alteration, western border granitoids (sample BB1185-93.1m); B- quartz vein/breccia, central granitic facies (sample C.F04.86-66m); C- wall rock alteration, central granitic facies (sample C.F02.84-18.4m); D- vein selvage from eastern border granitoids (sample VT2-63.5mA); E- vein selvage from volcanogenic rocks (sample FVG-484-32m).

Spatial abundance and distribution of the FWHM measured on d_{001} XRD reflections and polytypes from the studied area are summarized on figure 7.



Figure 7. Spatial distribution of the FWHM (A) and polytype (B) obtain for analyzed samples within the prospect zones. Size of the symbols corresponds to comparative abundance of the observed parameters between samples/group of samples. n= number of determinations.

Crystal Chemistry

Representative chemical compositions of sericite from veins and related alteration haloes are reported in table 3 and in figure 8. They confirm the heterogeneity of clay populations observed from petrography, XRD analyses and decomposition of diffractograms.

Table 3. Representative microprobe analysis and structural formulas (11 oxygens) of different dioctahedral clay populations from the studied area. Analyses: 1= coarse grained phengite in veins and alteration halos, western border facies (sample BB1185-93.1m); 2= fine grained illite associated to coarse grained phengite from western border granitic facies (sample BB1185-93.1m); 3= coarse and fine grained phengite from quartz veins/breccia. Central facies granitoids (sample C.F04.86-66m); 4= coarse and fine grained illite from quartz veins/breccia. Central facies granitoids (sample C.F04.86-66m); 5= coarse and fine grained phengite crystallized in veinlets and alteration of magmatic biotite and feldspars from wall rock alteration. Central facies granitoids (sample C.F02.84-18.4m); 6= fine grained I-S R=1 mixed layers (up to 20% of expandable component) contains the lower interlayer charges, which cuts higher interlayer charge crystals (mixtures of illite + I-S, illite and phengite). Vein selvage from central granitic facies (samples C.F04.66.5m and CT66A); 7= higher interlayer charge of illite occur in samples with illite + I-S R≥1 (up to 15% of expandable layers). Wall rock alteration from central facies granitoids (sample C.F02.84-18.4m). Intermediate interlayer charges between analyses (6) and (7) (0.74 to 0.9 per $O_{10}(OH)_2$) were identified in samples with both R=1 and R>1 I-S mixed layers: 8-10= phengite. I-S (up to 10% of expandable layers) and illite compositional poles, respectively. Vein selvage from eastern border granitoids (sample VT2-9.2m); 11-12= I-S (up to 15% of expandable layers) and illite compositions from porphyritic granite, eastern border granitic facies (samples VT2-63.5mA, B and C; 13= coarse grained phengite from vugs in volcanic rock (sample E017-G); 14-15= fine grained poorly crystallized (14) and well crystallized (15) illite altering feldspar crystalloclasts from vein selvage, tuffaceous rock (sample FVG-484-32m). Abbreviations: Oct. oc.= octahedral occupancy, IC= interlayer charge.

Analysis	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Na ₂ O	0.25	0.31	0.24	0.16	0.18	0.13	0.02	0.20	0.12	0.03	0.07	0.15	0.20	0.11	0.13
SiO ₂	49.25	50.02	49.79	50.93	49.39	51.54	48.41	48.59	49.62	50.39	50.86	49.42	48.28	51.78	50.30
Al_2O_3	29.59	29.64	30.25	31.89	29.50	32.02	31.44	28.15	28.81	27.38	32.76	32.28	32.02	32.19	31.37
MgO	0.84	0.89	1.92	1.65	1.57	1.35	1.26	0.44	0.87	0.50	1.07	1.23	0.83	1.23	1.18
MnO	0.00	0.00	0.07	0.10	0.06	0.00	0.00	0.03	0.07	0.00	0.00	0.02	0.09	0.00	0.10
FeO	3.37	3.25	1.46	0.49	2.73	0.86	2.18	5.70	3.04	5.87	0.84	0.73	2.72	2.14	2.16
K_2O	10.26	8.99	10.83	10.29	10.81	8.52	10.18	10.31	8.60	9.56	9.15	9.94	10.60	9.31	10.20
CaO	0.13	0.37	0.11	0.08	0.11	0.12	0.17	0.14	0.23	0.10	0.10	0.10	0.12	0.00	0.05
TiO_2	0.27	0.48	0.22	0.12	0.17	0.00	0.00	0.05	0.13	0.04	1.20	0.11	0.16	0.25	0.23
Total	93.96	93.94	94.88	95.71	94.52	94.54	93.66	93.61	91.47	93.86	96.07	93.97	95.01	97.01	95.72
Si	3.34	3.36	3.32	3.33	3.33	3.37	3.27	3.35	3.41	3.44	3.29	3.29	3.24	3.34	3.32
Al^{IV}	0.66	0.64	0.68	0.67	0.67	0.63	0.73	0.65	0.60	0.56	0.71	0.71	0.76	0.66	0.68
Al^{VI}	1.70	1.71	1.70	1.79	1.68	1.84	1.77	1.64	1.74	1.64	1.79	1.83	1.76	1.79	1.76
Ti	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.06	0.01	0.01	0.01	0.01
Fe ²⁺	0.19	0.18	0.08	0.03	0.15	0.05	0.12	0.33	0.17	0.34	0.05	0.04	0.15	0.12	0.12
Mn	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
Mg	0.08	0.09	0.19	0.16	0.16	0.13	0.13	0.05	0.09	0.05	0.10	0.12	0.08	0.12	0.12
Oct. oc.	1.99	2.00	1.99	1.99	2.00	2.02	2.02	2.02	2.01	2.03	2.00	2.00	2.01	2.03	2.01
Ca	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00
Na	0.03	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02	0.00	0.03	0.01	0.00	0.01	0.02	0.03	0.01	0.02
Κ	0.89	0.77	0.92	0.86	0.93	0.71	0.88	0.91	0.75	0.83	0.76	0.84	0.91	0.77	0.86
IC	0.94	0.85	0.97	0.89	0.97	0.74	0.90	0.96	0.80	0.85	0.78	0.88	0.95	0.78	0.88
Fe/Fe+Mg	0.69	0.67	0.28	0.14	0.49	0.26	0.49	0.88	0.67	0.87	0.30	0.26	0.65	0.49	0.51



Figure 8. Representation of chemical composition of hydrothermal dioctahedral clays plotted in the M^+ -4Si- R^{2+} diagram (Meunier and Velde, 1989). A- western border granitoids (sample BB1185-93.1m); B- vein/breccia from central facies granitoids (sample C.F04.86-66m); C- vein selvage and wall rock alteration from central facies granitoids (samples C.F04.86-66.5m, C.F02.84-18.4m and CT66A); D- vein selvage from eastern border granitic facies (sample VT2-9.2mA); E- vein selvage in porphyritic rock from eastern border granitic facies (samples VT2-63.5mA, B and C); F- dioctahedral clays from volcanogenic rocks (samples FVG-484-32m and E017-G). Typical compositional field of I-S mixed layers is showed in grey. Legend: x= lower interlayer charges; \Box = intermediate interlayer charges; o = higher interlayer charges; musc= typical composition of muscovite; phe= maximum composition of phengite.

Chemical compositions of coarse grained dioctahedral clays with no expandable component (<0.2 FWHM) from western border granitic facies (Figure 8A) vary mainly along the muscovite-phengite solid solution when associated to veins, wall rocks and episyenites. Phengites are characterized by an interlayer charge (IC) of 0.94 per $O_{10}(OH)_2$ (Table 3, analysis 1), which is typical of micas (near 1), essentially associated to potassium and with a negative charge of the octahedral layer close to 0.25, due to the Tschermak substitution (Si + R²⁺ = Al^{IV} + Al^{VI}). Iron is the major divalent component within the octahedral layer. Average Fe/Fe+Mg (X_{Fe}) is 0.69 and values for Na and Mg are 0.08 and 0.03 apfu (atoms per formula unit), respectively. Minor

amounts of illite also occur in these samples. Their composition differs from those of true dioctahedral micas by a lower interlayer charge of average 0.85 per $O_{10}(OH)_2$ (Table 3, analysis 2). They correspond to finer crystals identified from petrography and decomposition of diffractograms (sample BB1185-93.3m). Iron is also the major divalent component within its octahedral layer and values for X_{Fe} , Mg and Na are similar of those of phengite.

In central facies granitoids, samples with no expandable component (~0.2 FWHM) from quartz veins/breccia (Figure 8B; sample C.F04.86-66m) contain phengite and illite, as identified by XRD. Phengite occur as coarse and fine grained crystals with average interlayer charge of 0.97 per $O_{10}(OH)_2$ (Table 3, analysis 3). Mg predominates over Fe in the octahedral layer (X_{Fe} = 0.28) and Na content is 0.03 apfu. Coarse and fine grained illite from the same sites has an average interlayer charge of 0.89 per $O_{10}(OH)_2$, with Mg as the major divalent component in the octahedral layer. Average values for X_{Fe} and Na are 0.14 and 0.02 apfu, respectively (Table 3, analysis 4).

Samples from central facies granitoids with larger (>0.2 FWHM) and complex XRD profiles containing expandable phases (C.F02.84-18.4m, C.04.86-66.5m and CT66A) are mainly associated to wall rock alteration, and show several chemical populations of dioctahedral clays (Figure 8C):

• Coarse and fine grained phengite crystallizes as veinlets and as alteration of magmatic biotite and feldspars, with interlayer charge of 0.97 per $O_{10}(OH)_2$ (Table 3, analysis 5). Fe and Mg contents in the octahedral layer vary but are usually equivalent (~0.15 apfu, X_{Fe}~0.5) and the amount of Na is <0.04 apfu;

• The lowest value of interlayer charges from central facies granitoids correspond to samples containing higher amounts of I-S R=1 mixed layers (CT66A and C.F06.86-66.5m, up to 20% of expandable layers). Their chemical compositions near 0.74 per $O_{10}(OH)_2$ (Table 3, analysis 6) represents fine grained crystals associated to infillings of the wall rock through later fractures, which destabilizes the previous coarser phases of higher interlayer charges. Mg is the dominant divalent element in the octahedral and values for X_{Fe} and Na are 0.26 and 0.02 apfu, respectively;

• Coarse and fine grained crystals with interlayer charges near 0.9 per $O_{10}(OH)_2$ (Table 3, analysis 7) occur in samples rich in illite and illite-rich I-S R \ge 1 mixed layers. Mg contents are usually equivalent to Fe ones in the octahedral layer (X_{Fe}= 0.49). Intermediate interlayer charges (between 0.74 to 0.9 per $O_{10}(OH)_2$) were observed in samples with illite and I-S (R=1 and R≥1). They are also associated to veinlets and to alteration of magmatic minerals, but it show sometimes variable grey-level intensity under SEM observations, which supports the observed range of IC.

At the eastern border granitic facies (Figure 8D), the few thin XRD profiles (~0.2 FWHM) from vein selvages (VT2-9.2mA) contain phengite, characterized by interlayer charges of 0.96 per $O_{10}(OH)_2$ (Table 3, analysis 8), associated to the highest values of octahedral Fe between all samples (X_{Fe} = 0.88), and Na below 0.03 apfu. Minor amounts of coarse and fine grained illite and I-S R≥1 mixed layers with less than 10% of expandable layers were also analyzed in the same sample. I-S mixed layers have interlayer charges of 0.80 per $O_{10}(OH)_2$, high X_{Fe} (0.67 apfu) and <0.01 apfu of Na (Table 3, analysis 9). Illite have intermediate interlayer charge (0.85 per $O_{10}(OH)_2$) and X_{Fe} =0.87 (Table 3, analysis 10).

Larger and complex peaks (>0.2 FWHM) rich in I-S R≥1 mixed layers (up to 15% of expandable layers) sampled with increasing distance from a quartz vein (VT2-63.5mA, B and C) within the same zone (Figure 8E) comprise low (0.78 per $O_{10}(OH)_2$, analysis 11), and intermediate (0.88 per $O_{10}(OH)_2$, analysis 12) interlayer charge populations with transitional values between those compositional poles. Mg is the major divalent element in the octahedral layer and the amount of X_{Fe} (~0.30) and Na (<0.02 apfu) are similar in both populations.

Analyses of dioctahedral clays from volcanogenic rocks comprise also phengite and illite (Figure 8F). Phengite corresponds to interlayer charges of 0.95 per $O_{10}(OH)_2$. Mg is the major divalent component of the octahedral and Na content is <0.03 apfu (analysis 13). They are associated to the coarser crystals filling vugs in the volcanic rocks that were rarely found during sampling (sample E017G). Analysis of fine grained crystals from alteration of crystalloclasts (samples FVG-484) show two populations with average IC of 0.78 and 0.88 per $O_{10}(OH)_2$, which may correspond to the two illite populations recognized during decomposition of diffractograms (Figure 5E). Mg and Fe contents in the octahedral layer (X_{Fe} ~ 0.50) and the amount of Na (<0.02 apfu) are quite similar between those clay populations (Table 3, analyses 14 and 15).

INTERPRETATION AND DISCUSSION

Petrographic, chemical and structural (XRD) features of dioctahedral phyllossilicates, coupled with field and petrografic observations at a regional scale shows that Lavras do Sul region was affected by a multistage fossil hydrothermal alteration. The main widespread alteration stage associated to ore mineralization comprises quartz, sulfides, and sericite. The latter is not a homogeneous phase, which is associated in the studied area to several dioctahedral minerals identified as phengite, illite and illite-rich I-S R \geq 1 mixed-layers (locally R=1).

Spatial and temporal evolution of the Lavras do Sul hydrothermal system

The spatial and temporal distributions of the alteration stages identified in the studied area are reported in figure 9.

High temperature alteration (>350°C) is the first and more intense hydrothermal stage observed in the Lavras do Sul area. It is expressed by the development of K-feldspar veinlets and crystallization of biotite + tourmaline + allanite + sulfides in the volcanogenic rocks. This alteration stage was induced by the intrusion of the eastern granitic facies in the volcanogenic rocks (conductive heat flow regime), similar to the potassic alteration recognized in porphyry-type environments. Adularia veinlets crosscut the previous K-feldspar veinlets (Mexias *et al.* 1990), which may be associated to a lower temperature *potassic* alteration. However, there is no evidence of potassic alteration within the intrusive body, as documented in higher ore zones of porphyry copper cupolas. In the granitic rocks, the high temperature alteration is poorly expressed, associated to quartz \pm tourmaline \pm actinolite veins/breccia that may indicate late magmatic stages.

Pervasive alteration is the less intense hydrothermal stage at a regional scale, which was probably formed in the same time than propylitic alteration. It is similar to the propylitic alteration recognized by several authors around and near porphyry copper deposits (Creasey, 1959; Lowell and Guilbert, 1970; Guilbert and Lowell, 1974; Beane, 1982; Titley, 1982). The crystallization of chlorite + epidote + calcite + albite assemblage is associated to a conductive heat flow in low fluid/rock ratio (F/R) environment, affecting high volumes of rocks (Berger and Velde, 1992). However, it is not well developed in the granitic complex, in part due to lower contents of mafic phases (highly reactive) in those original unaltered rocks than in the volcanogenic ones.



Figure 9. Spatial and temporal distributions of the alteration assemblages identified in the studied area. Legend: K-F (alkali feldspar), bte (biotite), tourm (tourmaline), cpy (chalcopyrite), all (allanite), qtz (quartz), act (actinolite), py (pyrite), chl (chlorite), cal (calcite), ilm (ilmenite), ill (illite), ep (epidote), phe (phengite), sulf (sulfides), carb (carbonate), hem (hematite) and corr (corrensite). Adularia and episyenite positions are approximative.

The assemblages dominated by quartz + sulfides + phengite-illite, as well as illite to illite-rich I/S mixed layers are similar to those from phyllic alteration, described in porphyry-type environments (Creasey, 1959; Lowell and Guilbert, 1970; Beane, 1982) and in deeper zones of epithermal systems (Hedenquist *et al.*, 1998).

Phengite and illite are observed in most host rocks, even in a same sample. Spatial distribution of these clay populations shows widespread crystallization of hexagonal and coarse grained $2M_1$ phengite-illite in veins and wall rock alteration, predominantly at the western zones of the granitic complex. Episyenites are observed only at these zones, which seems to be formed earlier than phyllic alteration, due to the occurrence of phengite-filled vugs after silica leaching.

Petrographic observations show a temporal evolution which evolves from phengiteillite to fine grained, lath-like 1*M* illite to illite-rich I-S R \geq 1 (and locally R=1) mixed-layer as fluid progressed, mainly near later brittle faults and breccia. The volumetric predominance of the latter assemblage in veins and wall rock increases towards eastern zones of the studied area. In porphyritic syenogranites from eastern border facies, a discrete structural evolution of illite + I-S mixed layers around a 1cm quartz vein was observed. With increasing distance from the vein (up to 30cm), the intensity of the XRD pattern decreases, as well as the CSDS, which means wider peaks (*i.e.* increase of FWHM value) and consequently, a slight increase of the amounts of expandable component within the I-S mixed layer. Similar evolution is not observed with increasing distance of phengite-dominant fractures from western border granitoids. Thus, the textural, structural and chemical observations based on dioctahedral clay minerals, as well as its relation with the other alteration stages (propylitic, potassic) and intrusive relations of granitic into volcanogenic rocks suggest that deeper areas within the whole granitic complex are situated towards the western border facies.

Quartz-phengite-vermicular chlorite infillings have already been described by Beaufort *et al.* (1990) in phyllic veins. In the Lavras do Sul area such type of infillings have been noticed and it seems that the phyllic alteration evolves towards more chloritic assemblage close volcanogenic rocks. Chlorite enrichment at the eastern border granitic facies and at the volcanogenic rocks needs Fe-Mg supply from the host rocks. As phyllic veins represent zones of active flow regime, the distance of mass transfer provided from volcanogenic rocks via these major fluid channels can explained the Fe-Mg enrichment. This inferred mass transfer will in turn control the moment of the chlorite deposition all along the studied district (*i.e.* earlier deposition in proximity of the Fe-Mg source).

Chlorite that also coincide with the end of clay deposition, coupled with minor amounts of very fine grained dioctahedral clays (?) and corrensite, as well as random distribution carbonate and specular hematite in later fractures, which is associated to the argillic alteration, as previously assumed (Mexias *et al.* 1990).

Influence of the temperature on the structural-chemical variations of dioctahedral phyllossilicates

The results obtained in this study allow us to precise the P-T condition of the hydrothermal alteration associated to the major mineralized zones. Clay thermometry based on chemical compositions is always a controversial topic, because in most of cases interstratified minerals are present, which do not correspond to pure minerals. Interstratified minerals are considered as metastable precursors of the end-member minerals of both di- and trioctahedral conversion series (Essene and Peacor, 1995). That can be exemplified by the

wide range of interlayer charges (intermediate IC between clay populations) observed in chemical analyses of samples containing both illite and I-S mixed layers, when the interlayer charge increases progressively with decreasing amounts of expandable layers in the interstratified. However, crystal structural parameters (FWHM, degree of order-disorder in the stacking sequence) are considered as good markers of the range of temperature for crystallization of dioctahedral clays (Merriman and Peacor, 1999). The temperatures recorded by the observed clay mineralogy are near 300°C for phengite (Beaufort *et al.*, 1990) and illite (Simmons and Browne, 1998) and between 160-200°C for illite-rich ordered ($R \ge 1$) I-S mixed-layers (Velde, 1985; Nadeau and Reynolds, 1981), all temperatures in agreement with chlorite crystallization temperature. Regularly ordered (R=1) I-S mixed-layer, observed very locally can crystallize in slightly lower temperatures, between 120-180°C (Nadeau and Reynolds, 1981; Horton, 1985).

Role of the fluids associated to dioctahedral phyllossilicate crystallization

Fluid inclusions data obtained in veins and wall rocks from the Lavras do Sul region are reported in Bongiolo *et al.* (unpublished data, 2006). Quartz crystals from wall rock alteration at the eastern border granitic facies show abundant primary low-temperature single-to two-phase aqueous FI (Th= 60-200°C; <20 wt.% NaCl eq.) and rare three-phase NaCl-saturated fluid inclusions (Th_{solid}= 150-350°C; <40 wt.% NaCl eq.). Secondary FI of crystals from wall rock alteration, as well as primary FI from veins are mainly associated single- and two-phase aqueous, low-temperature and no evidence of boiling was observed.

The dominance of banded and fine comb quartz textures overprinted by multistage infill breccia and replacement textures (eastern zones of the studied area) is generally considered as a diagnostic of epithermal environments (Dong *et al.* 1995; Dowling and Morrison, 1989). These characteristic textures of crystallization far from equilibrium, as well as bladed calcite (observed at Valdo Teixeira prospect), are generally related to boiling process or mixing of fluids (Hedenquist *et al.*, 2000; Cooke and Simmons, 2000). The quartz vein infillings are clearly related to the creation and reactivations of the N40°E to E-W faults, induced by activity of regional-scale shear zones. The overprint of the observed quartz crystallization textures can be generated by these reactivations coupled with local decompression and associated fluid inflows. Based on the clay mineralogy, the fluids responsible of this major alteration event at a regional-scale evolved from acidic (crystallization of dioctahedral phyllossilicates) to neutral (chlorite) pH conditions with

increasing rate of fluid/rock interactions. This could explain why chlorite (±calcite) mostly coincides with the end of the clay deposition in all the studied area.

Stable isotope data (Bongiolo *et al.*, unpublished data, 2006) show that samples containing dominant phengite-illite, as well as those with dominant illite-I-S mixed layers have both magmatic and meteoric water, but phengite-illite are enriched in δD whereas illite-I-S mixed layers are depleted in δD . $\delta^{18}O$ values of quartz veins from volcanogenic rocks are depleted in $\delta^{18}O$ than those from the granitic host rocks. Moreover, highly depleted δD - and $\delta_{18}O$ - value of chlorite coupled with low temperature of FI, is an evidence of meteoric water of different composition, which may represent different process and/or timing between quartz vein crystallization from granitic and volcanogenic rocks.

Relation of sampling with ore mineralization

Prospecting reports from surface and bore hole sampling of Brazilian public agencies (CPRM, CRM, CBC) show that samples analyzed in this work have highly variable gold and copper contents.

Phengite-rich samples from Bloco do Butiá area (western border, BB-samples) show near 1g/t Au. At Bloco do Butiá area and at the other prospects from the same host rock (Galvão and Zeca Souza), average ore contents in veins and altered wall rock vary between 0.5 and 1.5g/t Au and <0.02% Cu (Kaul and Reinheimer, 1974; Reischl, 1998), with higher values usually associated to supergene enrichment.

Prospects from central facies granitoids (Pitangueira, Olaria, Caneleira, Paredão, São José and Taruman) have average <2.5g/t Au and <0.02% Cu in veins and altered wall rock (Kaul and Reinheimer, 1974). At Cerrito area, mean values for Au and Cu are 1.5 and <0.009%, respectively (Reischl, 1998). Samples from this area associated to phengite-illite minerals (C.F04.86-66m) have near 1g/t of gold. Veins and wall rock from transitional granitic facies (Dourada, Aurora and Mato Feio) have usually the same range of values of gold and copper contents than central facies granitoids (<2.5g/t and <0.03%, respectively).

Samples from eastern border granitoids (VT-samples) with phengite-illite that were superimposed by illite/I-S mixed layers, as well as samples associated exclusively by the latter minerals, do not contain high ore contents (<0.3g/t Au and <0.02% Cu). Higher amounts of gold (1.2-2.3g/t) were observed only in two samples (VT5-28 to 29m) associated to phengite crystallization in narrow zones with no visible association to quartz veins. In the other hand, VT-samples contain high copper (up to 1.3%) when associated to later chlorite-

rich (+I-S R \ge 1 mixed layers) quartz + chalcopyrite ± pyrite ± calcite infilling breccia (*i.e.* VT2-44.8m) and its wall rock alteration, always accompany by low contents of gold (average 0.3g/t).

At the volcanogenic area, ore-associated chlorite-rich quartz + chalcopyrite \pm pyrite \pm calcite veins, breccia and its wall rocks show variable amounts of copper > gold, but both elements increases linearly. Gold and copper contents in volcanogenic rocks have in average 3g/t of gold and 1.2% of copper (Reishl, 1998).

CONCLUSIONS

This study underlines that dioctahedral phyllosilicate alteration in the Lavras do Sul hydrothermal system cannot be treated as a homogeneous alteration assemblage, including phengite, illite and illite-rich I-S mixed layers. These minerals coupled with chlorite are ubiquitous in the entire studied area, but their crystallization is not synchronous everywhere.

Dioctahedral phyllosilicates show textural, structural and chemical evolution, from $2M_1$ phengite-illite at the western zones of the granitic complex to 1M illite to illite-rich I-S (R ≥ 1) mixed layers towards the eastern granitoids and volcanogenic rocks. Petrographic observations also confirm that phengite crystallize earlier than I-S mixed layers. Those observations allow us to propose that deeper zones within the main granitic body are situated in its western border, which was only locally affected by the later crystallization of a different dioctahedral phyllosilicate assemblage. Thus, the I-S-rich assemblage was crystallized under influence of meteoric water dominant fluids through the same paleoconduits than the earlier assemblages.

No clay zonation has been evidenced over the granitic complex geometry. The observed spatial distribution pattern of clay minerals (in and near fractured zones) does not permit to strictly attribute the different alteration assemblages only to the thermal anomaly associated to the emplacement of the main granitic complex but rather to the fracture network, related to a structural event which postdates its emplacement. The dominance of chloritic breccia near the contact between the granitic and volcanogenic rocks implies in inversion of the fluid flow through the major fractured zones.

The occurrence of high temperature paragenesis (potassic alteration or high temperature veins) along the contact between the granitic and volcanogenic rocks may be indicative of their proximity. The multintrusive characteristics of the volcanic sequence (De Liz *et al.* 2004) and structures similar to paleoconduits can be used as guidelines to search

other ore-hosting subvolcanic intrusive bodies that may have influenced the fluid circulations.

The ore contents determinations in few samples and literature data shows that in the granitic rocks, gold is rather associated to phengite-rich veins and wall rock, but illite-I-S overprint may have modified the original grade in and near fractured zones. The volcanogenic area contains the high copper contents associated to chlorite-rich veins that can be also found in the same structures along the contact between granitic and volcanic rocks.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was partly funded by CNPq (project 465219/2000-4) and PRONEX/CNPq (project 662179/1997-8). The authors thank Companhia Brasileira do Cobre, Companhia Riograndense de Mineração, Seahawk Minerals Limited and IAMGOLD Corporation to provide access to drill core samples. Everton M. Bongiolo also thanks CNPq for Ph.D. scholarship and CAPES-COFECUB project (349-01/2003).

REFERENCES

- Beane, R.E. (1982) Hydrothermal alteration in silicate rocks, southwestern North America.
 Pp.117-137 in: Advances in Geology of the porphyry copper deposits (S.R. Titley, editor).
 SNA University of Arizona Press, Tucson, Arizona.
- Beaufort, D., Westercamp, D., Legendre, O. and Meunier, A. (1990) The fossil hydrothermal system of Saint Martin, Lesser Antilles: Geology and lateral distribution of alterations. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 40, 219-243.
- Berger, G. and Velde, B. (1992) Chemical parameters controlling the propylitic and argilic alteration process. *European Journal of Mineralogy*, **4**, 1439-1454.
- Bish, D.L. and Reynolds Jr., R.C. (1989) Sample preparation for X-ray diffraction. Pp. 73-99 in: *Modern Powder diffraction* (D.L. Bish and J.E. Post, editors). Mineralogical Society of America.
- Bril, H., Papapanagiotou, P., Patrier, P., Lenain, J.F. and 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.
- Bouchet, A., Meunier, A. and Sardini, P. (2001) *Minéraux argileux structures cristallines identification par diffraction de rayons X*. With CD-ROM. TotalFinaElf Editions, 136 pp.

- Chemale Jr., F., Hartmann, L.A. and Silva, L.C. (1995) Stratigraphy and tectonism of Brasiliano Cycle in southern Brazil. *Communications of Geological Survey of Namibia*, 10, 151-166.
- Cooke, D.R. and Simmons, S.F. (2000) Characteristics and genesis of ephitermal gold deposits. *Society of Economic Geologists Review*, **13**, 221-244.
- Creasey, S.C. (1959) Some phase relations in hydrothermally altered rock of porphyry copper deposits. *Economic Geology*, **54**, 351-373.
- De Liz, J.D., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., Hartmann, L.A., Sommer, C.A. and Gonçalves, C.R.H. (2004) Aspectos petrográficos e composicionais do sistema multi-intrusivo da associação shoshonítica Lavras do Sul (RS) e seu potencial para mineralizações de ouro e sulfetos. *Revista Brasileira de Geociências*, 34(4), 539-552.
- Drits, V.A. and McCarty, D.K. (1996) The nature of diffraction effects from illite and illitesmectite consisting of interestratified trans-vacant and cis-vacant 2:1 layers: A semiquantitative technique for determination of layer-type content. *American Mineralogist*, **81**, 852-863.
- Dong, G., Morrison, G.W. and Jaireth, S. (1995) Quartz textures in epithermal veins, Queensland classification, origin, and implication. *Economic Geology*, **90**, 1841-1856.
- Dowling, K. and Morrison, G.W. (1989) Application of quartz textures to the classification of gold deposits using North Queensland examples. *Economic Geology Monograph*, 6, 342– 355.
- Essene, E.J. and Peacor, D.R. (1995) Clay mineral thermometry. A critical perspective. *Clays* and *Clay Minerals*, **43**(5), 540-553.
- Gastal, M.C.P. and Lafon, J.M. (1998) Gênese e evolução dos granitóides metaluminosos de afinidade alcalina da porção oeste do escudo Sul-riograndense: Geoquímica e isótopos de Rb-Sr e Pb-Pb. *Revista Brasileira de Geociências*, 28(1), 11-28.
- Guilbert, J.M. and Lowell, J.D. (1974) Variations in zoning patterns in porphyry ore deposits. *Canadian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin*, **67**, 99-109.
- Hedenquist, J.W., Arribas Jr., A. and Reynolds, T.J. (1998) Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system: Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines. *Economic* Geology, **93**(4), 373-404.
- Hedenquist, J.W., Arribas Jr., A. and Gonzalez-Urien, E. (2000) Exploration for epitermal gold deposits. Pp. 245-277 in: *Gold in 2000* (S.G. Hagemann and P.E. Brown, editors).
 13, Society of Economic Geologists Reviews.

- Horton, D.G. (1985) Mixed-layer illite/smectite as a paleotemperature indicator in the Amethyst vein system, Creede District, Colorado, USA. *Contributions to Mineralogy and Petrolology*, **91**, 171-179.
- Inoue, A. (1995) Formation of clay minerals in hydrothermal environments. Pp. 268-329 in: *Origin and mineralogy of clays* (B. Velde, editor). Springer Verlag, New York.
- Jin, Z., Zhu, J., Ji, J., Li, F. and Lu, X. (2002) Two origins of illite at the Dexing porphyry Cu deposit, East China: implications for ore-forming fluid constraint on illite crystallinity. *Clays and Clay Minerals*, **50**(3), 381-387.
- Kaul, P.F.T. and Rheinheimer, D. (1974) Projeto Ouro no Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Relatório Final em Convênio CPRM/DNPM, 290 pp.
- Lanson, B. (1997) Decomposition of experimental X-ray diffraction patterns (profile fitting). A convenient way to study clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, **45**, 132-146.
- Lima, E.F. and Nardi, L.V.S. (1998) The Lavras do Sul Shoshonitic Association: implications for origin and evolution of neoproterozoic shoshonitic magmatism in southernmost Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, **11**(1), 67-77.
- Lowell, J.D and Guilbert, J.M. (1970) Lateral and vertical alteration mineralization zoning in porphyry ore deposits. *Economic Geology*, **69**, 373-408.
- Mas, A., Patrier, P., Beaufort, D. and Genter, A. (2003) Clay-mineral signatures of fossil and active hydrothermal circulations in the geothermal system of the Lamentin Plain, Martinique. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **124**, 195-218.
- Melfi, A.J., Cerri, C.C., Kronberg, B.I., Fyfe, W.S. and McKinnon, B. (1983) Granitic weathering: a Brazilian study. *Journal of Soil Science*, **34**, 841-851.
- Merriman, R.J. and Peacor, D.R. (1999) Very low grade metapelites: mineralogy, microfabrics and measuring reaction progress. Pp. 10-60 in: *Low grade metamorphism* (M. Frey and D. Robinson, editors). Blackwell Publishing, US.
- Meunier, A. and Velde, B. (1989) Solid solutions in I-S mixed-layer minerals and illite. *American Mineralogist*, 74, 1106-1112.
- Meunier, A. (2003) Argiles. CPI-GB Science Publisher, Paris, 433 pp.
- Meunier, A. and Velde, B. (2004) *Illite: Origins, evolution, and methamorphism*. Springer-Verlag, Berlin, 286pp.
- Mexias, A.S., Formoso, M.L.L., Meunier, A. and Beaufort, D. (1990) O Sistema Hidrotermal Fóssil de Volta Grande – Lavras do Sul/RS. Parte I – Petrografia do Hidrotermalismo. *Geochimica Brasiliensis*, 4(2), 139-157.

- Mexias, A.S., Berger, G., Gomes, M.E.B., Formoso, M.L.L., Dani, N., Frantz, J.C. and Bongiolo, E.M. (2005) Geochemical modelling of gold precipitation conditions in the Bloco do Butiá Mine, Lavras do Sul/Brazil. Anais da Academia Brasileira de Geociências, 77(3), 1-12.
- Nadeau, P.H. and Reynolds, C.R. (1981) Burial and contact metamorphism in the Mancos Shale. *Clays and Clay Minerals*, **29**, 249-259.
- Nardi, L.V.S. (1984) Geochemistry and petrology of the Lavras Granite Complex, RS, Brazil. Ph.D. thesis, Department of Geology, University of London, 268 pp.
- Parry, W.T., Jasumback, M. and Wilson, P.N. (2002) Clay mineralogy of phyllic and intermediate argillic alteration at Bingham, Utah. *Economic Geology*, **97**, 221-239.
- Patrier, P., Papapanagiotou, P., Beaufort, D., Traineau, H., Bril, H. and Rojas, J. (1996) Role of permeability versus temperature in the distribution of the fine (<0.2µm) clay fraction in the Chipilapa geothermal system (El Salvador). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*,72, 101-120.
- Reischl, J.L. (1980) Mineralizações auríferas associadas ao Complexo Granítico Lavras do Sul - RS. Pp 700-1712 in: *Congresso Brasileiro de Geologia 32*, Camboriú, Anais... Sociedade Brasileira de Geociências, 3.
- Reischl, J.L. (1998). Diagnóstico do potencial mineral do município de Lavras do Sul/RS. Public repport. Minerar Consultoria e Projetos Ltda, 1 CD-ROM.
- Remus, M.V.D., Hartmann, L.A., McNaughton, N.J. and Groves, D.I. (2000) Distal magmatic-hydrothermal origin for the Camaquã Cu (Au-Ag) and Santa Maria Pb, Zn (Cu-Ag) Deposits, Southern Brazil. *Gondwana Research*, 3(2), 155-174.
- Reynolds, R.C. (1980) Interstratified minerals. Pp. 249-274 in: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification (G.W. Brindley and G. Brown, editors). Mineral Society of London.
- Reynolds, R.C. (1985) Description of program NEWMOD for the calculation of onedimentional X-ray diffraction patterns of mixed-layered clays. Department of Earth Sciences, Dartmouth College, Hanover, NH, 23 pp.
- Ribeiro, M. and Fantinel, L.M. (1978) Associações petrotectônicas do Escudo Sul-riograndense: I – Tabulação e distribuição das associações petrotectônicas no Rio Grande do Sul. *Iheringia, Série Geologia*, 5, 19-54.
- Ribeiro, M. (1983) Informes sobre a Formação Maricá. Iheringia, Série Geologia, 9, 3-50.

- Rose, A.W. and Burt, D.M. (1979) Hydrothermal alteration. Pp. 173-235 in: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (H.L. Barnes, editor). 2nd edition, John Wiley and Sons.
- Simmons, S.F. and Browne, P.R.L. (1998) Illite, illite-smectite and smectite occurrences in the Broadlands-Ohaaki geothermal system and their implications for clay mineral geothermometry. Pp. 691-694 in: *Water Rock Interaction* (G.B. Arehart and J.R. Hulston, editors). 5, Balkema Rotterdam.
- Titley, S.R. (1982) The style and progress of mineralization and alteration in porphyry copper systems. Pp. 93-166 in: Advances in geology of the porphyry copper deposits, southwestern north America (S.R. Titley, editor). Tucson, University of Arizona Press, Arizona.
- Velde, B. (1985) Clay minerals: a physico-chemical explanation of their occurrence.Developments in Sedimentology 40, Elsevier, Amsterdam, 427pp.

Capítulo 5

STABLE ISOTOPE (O, H, S) AND FLUID-INCLUSION CONSTRAINTS ON SOURCE AND EVOLUTION OF ORE-FORMING FLUIDS AT LAVRAS DO SUL/BRAZIL

Artigo Submetido à Chemical Geology

Manuscript title:

STABLE ISOTOPE (O, H, S) AND FLUID-INCLUSION CONSTRAINTS ON SOURCE AND EVOLUTION OF ORE-FORMING FLUIDS AT LAVRAS DO SUL/BRAZIL

Full name of authors:

Everton Marques Bongiolo¹*, Christophe Renac², André Sampaio Mexias³, Luis Henrique Ronchi⁴, Patrícia Patrier-Mas⁵, Márcia Elisa Boscato Gomes³ and Milton Luiz Laquintinie Formoso³

Addresses of institutions of authors:

¹Programa de Pós Graduação em Geociências da UFRGS, Instituto de Geociências. *Grantee of CNPq. Av. Bento Gonçalves 9500, 91509-900, Porto Alegre, RS, Brasil
²Département de Géologie, Université Jean Monnet. 23 rue du Docteur Paul Michelon, Saint Etienne 42000, Cedex 2, France
³Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Instituto de Geociências. Av. Bento Gonçalves 9500, 91509-900, Porto Alegre, RS, Brasil
⁴Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos), PPGeologia. Av. Unisinos 950, 93022-000, São Leopoldo, RS, Brasil
⁵UMR 6532 CNRS HYDRASA, Université de Poitiers. 40 Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers, France

Running title: Stable isotopes and fluid inclusions at Lavras do Sul

Mailing address/Corresponding author:

Everton Marques Bongiolo Programa de Pós Graduação em Geociências, IG – UFRGS Av. Bento Gonçalves 9500 prédio 43113 sala 207c Porto Alegre, RS – Brasil CEP 91509-900 Phone/Fax: 55 51 33166340 E-mail: embongiolo@hotmail.com

ABSTRACT

The Lavras do Sul district comprises hydrothermally altered Au-Cu (±Pb, Zn, Ag)-bearing prospects hosted in Neoproterozoic granitic and volcanogenic rocks in south Brazil. The major ore are located in N40°E to E-W quartz veins/breccia and associated wall rock alteration, in which dioctahedral clays (phengite, illite and I/S mixed layers), chlorite, pyrite and chalcopyrite are the major secondary crystallized phases. This is the first study of stable isotopes (O, H, S) and fluid inclusions in this region, which comprises fresh and altered whole rocks, quartz and actinolite from veins and clay separate analyses. Fresh granitic rocks have $\delta^{18}O_{wr}$ = +8.6 to +9.7‰ and δD_{wr} = -75 to -64‰ and $\delta^{18}O$ of quartz and feldspar is +8.2 to +10.6‰, with estimated temperature of crystallization of 696°C. Granites from wall rock alteration have $\delta^{18}O = +2.5$ to +9% and $\delta D = -75$ to -56%. Phengite-rich separates have $\delta^{18}O =$ +2.3 to +8.1‰ δD = -652to -32‰, which is slightly different of isotopic values of I/S-rich separates with different proportions of chlorite contamination ($\delta^{18}O = +1.8$ to +9.9% and $\delta D =$ -70% to -55), which allowed the construction of an isotopic evolution path. Volcanogenic altered rocks have $\delta^{18}O = -0.5$ to +2.2% and $\delta D = -117$ to -61%. Chlorite-rich separates from those rocks have also different proportions of dioctahedral clay as contaminant, with isotopic values ranging from $\delta^{18}O = -0.8$ to +2.2% and between $\delta D = -114$ to -69%. Quartz-ore veins/breccia from granitic rocks is enriched in δ^{18} O (+5.8 to +9.4‰) in relation to quartz veins from volcanogenic rocks (+1.2 to +3.4‰). Actinolite veins have $\delta^{18}O = +2.6$ to +3.5‰ and δD = -95 to -89‰. $\delta^{34}S$ of pyrite and chalcopyrite from veins and wall rock alteration indicate a magmatic origin for sulphur. Petrography of fluid inclusions show predominance two FIA: (i) primary one-phase (T<60°C) to two-phase aqueous (T= 62 to 166°C; salinity= 0.3 to 22wt.% NaCl eq.) and rare NaCl-saturated FI (Ths 148-336°C and 29 to 41 wt.% NaCl eq.) (FIA1) and (ii) and secondary one-phase (T<60°C) to two phase (Th= 80 to 271°C, salinity= 1.6 to 21 wt.% NaCl eq.) (FIA2), both associated to single crystals from wall rock alteration. Primary FI from veins are similar to those of secondary setting of wall rocks (FIA2), with T= 58 to 195°C and salinity= 3 to 10 wt.% NaCl eq.). Calculation of the water in equilibrium with the alteration minerals using range of temperatures from literature and FI data show that granitic altered wall rocks and phengite/illite separates have magmatic (dominant) and meteoric (enriched in δD and variable composition of $\delta^{18}O$) contributions, whereas volcanogenic altered wall rocks, I/S mixed layer and chlorite-rich separates show progressive dilution between magmatic and highly δ^{18} O- δ D-depleted, low-temperature and low-salinity meteoric waters originated from high latitudes. Those observation shows that dioctahedral-rich altered rocks and chlorite-rich ones have been interacted with different kinds of meteoric water and provides new evidence for a Neoproterozoic glaciation in South Brazil (snowball Earth hypothesis), implying in paleolatitude variations. The hydrothermal mineralogy at Lavras do Sul ore-bearing prospects show evolution from intrusion-related (acidic) to low sulfidation epithermal deposits (neutral).

Keywords: stable isotopes, fluid inclusions, Lavras do Sul, snowball Earth

INTRODUCTION

Use of stable isotopes (O, H, and S) and fluid inclusion data are well know to reconstruct information on temperature, source of fluids and water-rock ratios in hydrothermal ore deposits (Ohmoto and Rye, 1979; Criss and Taylor 1983; Roedder 1984; Campbell and Larson 1998). The Lavras do Sul mining district comprises hydrothermally altered Au-Cu (±Pb, Zn, Ag)-bearing prospects hosted in Neoproterozoic granitic and volcanogenic rocks in south Brazil (Fig. 1A). The major ore are located in N40°E to E-W quartz veins/breccia and associated wall rock alteration halos, in which dioctahedral clays (phengite/illite, I/S mixed layers), chlorite, pyrite and chalcopyrite are the major secondary crystallized phases. Gold (average 0.4 to 5g/t) occur mostly in pyrite + dioctahedral clay-rich veins/breccia and wall rock alteration, while copper (up to 13000g/t) is mainly found in chalcopyrite + chlorite-rich ones.

These mineralizations are known since the end of the 18th century. Since then, public Brazilian companies and several researchers have been studied the local rocks and prospects. However, the few works that took into account hydrothermal alteration (Kaul and Reinheimer 1974; Reischl 1980; Nardi and Lima 1988; Mexias et al. 1990, 2005; De Liz et al. 2004) are usually general descriptions and/or localized situations.

The aim of this paper is to compare petrographic observations and detailed mineralogy, fluid inclusion microthermometry and δ^{18} O, δ D and δ^{34} S stable isotope data to improve the paragenetic sequence adding isotopic geochemistry to reconstruct temperature and fluids associated to hydrothermal alteration. This work presents the first study of fluid inclusions and stable isotopes (δ^{18} O, δ D) in the Lavras do Sul prospects and new δ^{34} S data on sulphide minerals.

GEOLOGICAL SETTING

The rocks from the Lavras do Sul region (Fig. 1B) comprises the Neoproterozoic Seival Association, which consists of a volcano-sedimentary sequence (Camaquã basin)

intruded by granitic rocks at foreland tectonic setting, associated to the subduction of Kalahari plate under Rio de La Plata plate during the Brasiliano/Pan-Africano orogeny (Chemale Jr. et al. 1995; Fernandes et al. 1995).





Palma Metamorfic Acrecionary Terrain (medium to low grade / Neoproterozoic)

~ Cambai Complex

Fazenda do Posto granodiorite

Figure 1. A- South America map and location of the studied area. B- Simplified geological map of the Lavras do Sul region, and the major regional lineaments, modified from Reischl (1980) and Gastal and Lafon (1998). Prospects: (1) Aurora, (2) Bloco do Butiá, (3) Caneleira, (4) Cerrito, (5) Dourada, (6) Galvão, (7) Mato Feio, (8) Olaria, (9) Paredão, (10) Pitangueira, (11) Santo Expedito, (12) São José, (13) Taruman, (14) Valdo Teixeira, (15) Virgínia, (16) Zeca Souza, (17) Cerro Rico, (18) Saraiva and (19) Volta Grande. Sampling was performed in all prospects except for numbers 3, 9, 13 and 18.
The Lavras do Sul granitic complex (595±5Ma, Remus et al. 2000) shows a reverse zonation of its petrographic and geochemical features, called central, transitional and border facies (Nardi 1984). The central facies comprises shoshonitic rapakivi granodiorites and monzogranites, while border facies hosts mainly alkaline perthite granites. The transitional facies comprises textural and geochemically hybrid rocks (monzo and syenogranites) generated by partial assimilation of the central facies by the border one (Nardi 1984; Gastal and Lafon 1998). The intrusion of granitic rocks in the Hilário Fm volcanogenic sequence (Ribeiro and Fantinel 1978) produced hornblende to albite-epidote hornfels (Ribeiro 1983; Mexias et al. 1990).

The volcanogenic sequence (~600Ma) comprises trachybasalts to trachyandesites, interbedded with tuffaceous rocks and minor amounts of ignimbrites (Lima and Nardi 1998). Dikes of highly variable compositions (lamprophyres, minnetes, ryolites), as well as subvolcanic monzonites, intrudes both the granitic complex and the volcanogenic sequence (Lima and Nardi 1998; Gastal et al. 2003; De Liz et al. 2004) and evidence of coeval basic and acid magmatism are supported by the presence of microgranular mafic enclaves in the granitic complex (Nardi and Lima 2000).

Summary of hydrothermal alteration

This part summarizes the mineralogy and relative timing of the main hydrothermal stages observed at a regional scale in the studied area (Mexias et al. 1990; Bongiolo et al., unpublished data, 2006). Two styles of hydrothermal alteration are well developed and have been recognized in both granitic and volcanogenic rocks (Fig. 2): (i) pervasive, over initially unaltered and undeformed rocks and (ii) vein-type (fracture sealing), associated to wall rock alteration.

The pervasive stage comprises potassic and propylitic alterations. Potassic alteration is expressed by the development of K-feldspar veinlets and crystallization of biotite +tourmaline + allanite + sulphides at the volcanogenic area, induced by the intrusion of the eastern granitic facies into those rocks. Propylitic alteration is the less intense hydrothermal stage, recognized by the replacement of primary mafic minerals of granitic and volcanogenic rocks for chlorite \pm calcite \pm epidote \pm albite \pm titanite.

In fractured rocks and overprinting the propylitic and potassic alterations, four major assemblages have been distinguished as veins-breccia (in order of occurrence):

1. quartz + phengite-illite + pyrite \pm chalcopyrite \pm Au crystallize in veins/breccia and its associated wall rock in all prospects, with predomination at the granitic area (phyllic alteration);

2. quartz + illite-I/S mixed layers + pyrite \pm chalcopyrite \pm Au in veins/breccia and wall rock alteration are observed mainly in the central-eastern prospects within the granitic complex, where it overprints the phengite + illite-rich quartz veins;

3. quartz \pm chlorite + chalcopyrite \pm pyrite \pm calcite \pm Cu crystallized in veins/breccia and wall rock alteration at the volcanogenic area and along the contact zone between granitic and volcanogenic host rocks. These veins are re-opened structures of the previous vein-types.

4. carbonate veins, veinlets and breccia and specular hematite in random-oriented fractures are the last infilling stages.

Two more restricted vein-veinlets infillings were also identified in both granitic and volcanogenic rocks along its contact: (i) quartz + actinolite \pm pyrite and (ii) quartz + tourmaline.



Figure 2. Micro and macroscopic features of the main alteration stages observed at Lavras do Sul region. Apropylitic alteration of granitic rocks (crossed polars), where alkali feldspar (KF) and plagioclase are only slightly sericitized and biotite is completely replaced for chlorite (chl), while quartz (qtz) remains unaltered. Dimensions of field: 1.8 x 2.7mm (48X); B- general aspect of quartz (qtz) + "sericite" (dioctahedral clays= phengite, illite or I/S mixed layers) + pyrite (py) \pm Au vein and associated "sericite-rich" (ser-rich) wall rock alteration at the central facies granitoids (outcrop sample); C- quartz (qtz) + chlorite (chl) + pyrite (py) + chalcopyrite (cpy) + Cu \pm Au breccia and associated chlorite-rich wall rock alteration (granitic rocks, sample VT2-44.2m); D- quartz (qtz) + chlorite (chl) + pyrite (py) + chalcopyrite (cpy) + Cu \pm Au vein and associated chlorite-rich wall rock alteration (volcanogenic rocks, sample FVG-0384-21m).

MATERIALS AND METHODS

Sampling

Granitoids are better preserved than volcanogenic rocks in the studied area. Samples of *fresh* granites representing border, central and transitional facies from the granitic complex have been collected to compare the obtained data with hydrothermally-altered granitic and volcanogenic rocks. Altered rocks associated to propylitic, barren and mineralized vein-type/wall rock alteration were collected in numerous prospects representative of the whole hydrothermal system (Tab. 1). Rocks affected by weathering (smectite, kaolinite) were excluded from this work.

Petrography and mineralogy

In hydrothermally altered samples, secondary minerals are dominantly composed by quartz and clay minerals. Petrography, mineralogy of whole rocks and clay separates and paragenetic reconstructions were realized on thin sections using optical, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) identification.

Clay separates (<1 μ m) were obtained by settling and centrifuging. Mineralogy, sample purity and relative proportion of minerals in clay separates have been obtained by XRD patterns and SEM chemical analysis at Université de Poitiers. The XRD data of oriented (air dried and ethylene-glycol solvated) clay preparations were obtained in a Philips PW1729 diffractometer (CuK α_{1+2} radiation, 40kV, 40mA). The acquisition was made in the 2-30°20 range with a step size of 0.02°20 and a counting time of 3s per step. Chemical analyses of minerals were performed on a Jeol JSM 5600LV SEM equipped with an INCA EDS analyzer (Si(Li) semi-conductor). The analyzed elements were Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn and Fe (accelerating voltage 15kV, probe current 0.60nA and counting time 60s). Corrections were made with a XPP program and the relative error on each analysis is ca. 1.5%.

Table 1. Summary of host rock and the main features of the analyzed samples from Lavras do Sul area. Location numbers of prospects corresponds to those showed on figure 1. Abbreviations: CF (central facies granitoids), TF (transitional facies granitoids), EBF/WBF (eastern and western border facies granitoids), qtz (quartz), py (pyrite), cpy (chalcopyrite), phe (phengite), ill (illite), act (actinolite), chl (chlorite), I/S (illite-smectite mixed layers), $R \ge 1$ (illite-rich ordered I/S) and R = 1 (illite-rich regularly ordered I/S).

Host Rock	Prospect	Sample	Analysis	Setting and mineralogy	Grain size
	4	CER-WR	whole rock	fresh rock	powder
	4	CER-q	quartz	fresh rock	grain
	4	CER-f	KF (rapakivi, rim An ₃₀)	fresh rock	grain
	4	C.F04.86-66m-q	quartz	$qtz + phe + py \pm Au vein/breccia (30cm)$	grain (cm)
	4	C.F04.86-66m-ME	phengite	$qtz + phe + py \pm Au vein/breccia (30cm)$	flake (10-100µm)
	4	C.F04.86-66m-m1	phengite	$qtz + phe + py \pm Au vein/breccia (30cm)$	<1 µm clays
	4	Cerrito-q	quartz	qtz vein/breccia (30cm)	grain euhedral (cm)
	4	Cerrito-qam	quartz	qtz vein (cm scale, perpendicular to Cerrito-q)	grain amorphous (mm)
	4	IAG-C	quartz	$qtz + sulf \pm Au vein (20cm)$	grain (mm)
CF	4	C.F04.86-66.5m-q	quartz	wall rock alteration I/S R=1 (80-85% ill) + chl	grain
(monzogranite to	4	C.F04.86-66.5m-WR	whole rock	wall rock alteration	powder
granodiorite)	4	C.F02.84-18.4m-m	78 % I/S, 14% chl	wall rock alteration I/S R≥1 85% (ill) + chl	<1 µm clays
	4	C.F02.84-18.4m-q	quartz	wall rock alteration I/S R≥1 85% (ill) + chl	grain (mm)
	4	C.F02.84-18.4m-WR	whole rock	wall rock alteration I/S R≥1 85% (ill) + chl	powder
	outcrop	CT67B-WR	whole rock	qtz + ill-I/S R≥1 (90% ill) vein selvage	powder
	outcrop	CT67B-q	quartz	quartz vein (2cm)	grain (mm)
	outcrop	CT67B-m	I/S	$qtz + I/S R \ge 1$ (90% ill) vein selvage	<1 µm clays
	12	SJ-ME	phengite	crystals crushed from wall rock alteration (phe rich)	flake (10-100µm)
	10	PIT-ME	phengite	crystals crushed from $qtz + phe + py vein/breccia$	flake (10-100µm)
	8	OLA-ME	phengite	crystals crushed from qtz + phe +py vein/breccia	flake (10-100µm)
	outcrop	E013-ME	phengite	crystals crushed from wall rock alteration and veinlets (phe rich)	flake (10-100µm)
	5	DOU-q	quartz	fresh rock	grain
	5	DOU-kf	K-feldspar	fresh rock	grain
TF (monzogranite to	5	IAG-D	quartz	$qtz + sulf \pm Au vein (20cm)$	grain (cm)
sychograme	7	AMF-ME	actinolite	qtz + act veinlet (2cm)	grain (cm)
	1	ACT-AL-ME	actinolite	qtz + act + py vein/breccia (30cm)	grain (cm)
	14	VT-WR	whole rock	fresh rock	powder
	14	VT-kf	K-feldspar	fresh rock	grain (cm)
	14	VT-q	quartz	fresh rock	grain
	14	VT-q1	quartz	qtz + py vein	grain
	14	VT-q2	quartz	qtz + py vein (10cm)	grain (cm)
EBF (perthite granite)	14	VT-q2 (rim)	quartz	qtz + py vein (30cm)	rim of a euhedral grain (cm)
	14	VT-q2 (centre)	quartz	qtz + py vein (30cm)	centre of euhedral grain (cm)
	14	VT2-9.2mA-WR	whole rock	qtz + phe + chl + py vein selvage	powder
	14	VT2-9.2mA-m	phengite + chlorite	qtz + phe +chl + py vein selvage (5cm)	<1 µm clays
	14	VT2-9.2mB-WR	whole rock	wall rock alteration (I/S \pm chl rich)	powder
	14	VT2-9.2mB-m	70% I/S, 30% chl	wall rock alteration (I/S \pm chl rich)	<1 µm clays

Table 1. continuation...

Host Rock	Prospect	Sample	Analysis	Setting and mineralogy	Grain size
	14	VT2-44.8m-m	85% ill, 15% chl	$qtz + chl + ill + cpy + cal \pm Cu breccia (10cm)$	<1 µm clays
	14	VT2-44.8m-q	quartz	$qtz + chl + ill + cpy + cal \pm Cu breccia (10cm)$	grain
	14	VT3-35.1mA	quartz	qtz + I/S + py + cpy vein/breccia (30cm)	grain
	14	VT5-26.5mA-WR	whole rock	wall rock alteration $(I/S + chl rich)$	powder
EBF (perthite granite)	14	VT5-26.5mA-m	50% ill, 50% chl	wall rock alteration (I/S + chl rich)	<1 µm clays
	14	VT5-26.5mA-q	quartz	wall rock alteration $(I/S + chl rich)$	grain
	14	VT6-45.6m-WR	whole rock	propylitic alteration	powder
	14	VT6-45.6m-m	80% ill, 20% chl	propylitic alteration	<1 µm clays
	14	VT6-45.6m-q	quartz	propylitic alteration	grain
	14	VT2-63.5mA-WR	whole rock	wall rock alteration (ill+I/S R≥1 rich)	powder
	14	VT2-63.5mA-q	quartz	qtz vein (1cm)	grain
EBF	14	VT2-63.5mA-m	95% ill-I/S; 5% chl	$qtz + ill-I/S R \ge 1$ vein	<1 µm clays
(porphyritic syenogranite)	14	VT2-63.5mD-WR	whole rock	qtz + ill-I/S R≥1 vein selvage	powder
	14	VT2-63.5mD-q	quartz	qtz + ill-I/S R≥1 vein selvage	grain
	14	VT2-63.5mD-m	60% ill-I/S, 40% chl	qtz + ill-I/S R≥1 vein selvage	<1 µm clays
WBF (perthite granite)	2	BB0185-185m-ME	phengite	crystals crushed from wall rock alteration (phe rich)	flake (10-100µm)
	2	BB0185-190m-ME	phengite	crystals crushed from wall rock alteration (phe rich)	flake (10-100µm)
(pertince granice)	6	GAL-B-ME	phengite	crystals crushed from wall rock alteration (phe rich)	flake (10-100µm)
	19	FVG-1084-30m-WR	whole rock	wall rock alteration (chl rich)	powder
	19	FVG-1084-30m-m	24% ill, 76% chl	$qtz + chl + ill + py + cpy \pm Au-Cu stockwork (10cm)$	<1 µm clays
Andosita	19	FVG-1084-30 m-q	quartz	$qtz + chl + ill + py + cpy \pm Au-Cu stockwork (10cm)$	grain
Andesne	19	FVG-0484-32m-WR	whole rock	wall rock alteration (chl-rich)	powder
	19	FVG-0484-32m-m	40% ill, 60% chl	$qtz + chl + ill + py + cpy \pm Au-Cu vein selvage$	<1 µm
	19	FVG-0484-32m-q	quartz	$qtz + chl + ill + py + cpy \pm Au-Cu vein (1cm)$	grain
	19	FVG-1084-34m-WR	whole rock	wall rock alteration (chl rich)	powder
	19	FVG-1084-34m-m	5% ill, 95% chl	$qtz + chl + ill + py + cpy \pm Au-Cu $ stockwork (30 cm)	<1 µm
	19	FVG-1084-34m-q	quartz	$qtz + chl + ill + py + cpy \pm Au-Cu stockwork (30 cm)$	grain
Consects 1/1141 : a staff	19	FVG-0384-21m-WR	whole rock	wall rock alteration (chl rich)	powder
Crystal/nunic tuff	19	FVG-0384-21m-m	34% ill, 66% chl	$qtz + chl + ill + py + cpy \pm Au-Cu $ stockwork (15 cm)	<1 µm
	19	FVG-0384-21m-q	quartz	$qtz + chl + ill + py + cpy \pm Au-Cu $ stockwork (15 cm)	grain
	19	FVG-0584-31m-WR	whole rock	wall rock alteration (chl rich)	powder
	17	CT71I-q	quartz	qtz + chl + I/S vein (20cm)	grain

Table 1. continuation...

Host Rock	Prospect	Sample	Analysis	Setting and mineralogy	Grain size
	12	SJ4	ру	qtz + phe + py vein/breccia (20cm)	grain
CF	8	EOLA-C	ру	qtz + py + cpy breccia (5cm)	grain
(monzogranite to	10	PIT-B	ру	qtz + phe + py vein/breccia (10cm)	grain
granodiorite)	4	C.F04.86-62.3m	ру	$qtz + phe + py \pm Au vein/breccia (30cm)$	grain
	outcrop	E013-ME	ру	wall rock alteration and veinlets (phe rich)	grain
TF	5	EDOU-p	ру	wall rock alteration (I/S rich)	grain
(monzogranite to	5	EDOU-cp	сру	wall rock alteration (I/S rich)	grain
syenogranite)	1	AUR-ANF	ру	qtz + act + py vein/breccia (30cm)	grain
WBF (perthite granite)	6	EGAL-BV	ру	wall rock alteration (phe rich)	grain
	2	BB0185-190m	ру	episyenite (phe rich)	Grain
EBF (perthite granite)	14	EVAL-K	ру	wall rock alteration (I/S rich)	grain
Andesite	19	FVG-0484-32m	ру	$qtz + chl + ill + py + cpy \pm Au$ -Cu vein (1cm)	grain
Crystal/lithic tuff	19	FVG-1084-34m-p	ру	qtz +chl +ill + py +cpy ±Au-Cu stockwork (10cm)	grain
	19	FVG-1084-34m-cp	сру	qtz +chl +ill + py +cpy ±Au-Cu stockwork (10cm)	grain
	19	FVG-0384-21m	ру	qtz +chl +ill +py +cpy ±Au-Cu stockwork (15cm)	grain
	19	FVG-0584-31m-cp	сру	wall rock alteration (chl rich)	grain
	19	FVG-0684-47.2m	ру	qtz + chl + ill + py + cpy vein (3cm)	grain

Fluid inclusions petrography and microthermometry

Fluid inclusion studies were conducted on five doubly polished sections of representative samples of hydrothermally altered perthite granite and associated quartz veins from Valdo Teixeira prospect (VT samples) and in quartz veins hosted by volcanogenic rocks from Volta Grande prospect (FVG samples). However, only three samples contained fluid inclusions with appropriate composition. size. transparency and quantity for microthermometric studies. Petrographic descriptions were used for determination and classification of the several primary and secondary fluid inclusion assemblages (FIAs) in quartz grains. A Chaix Meca freezing-heating stage at the Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), calibrated at CO₂ and H₂O triple points and by the final melting temperatures of Merck standards (306 and 398°C), was used to collect microthermometric data. Precision of measurements is nearly 0.2°C, and accuracy is ±0.5°C at temperatures up to 135°C, steadily increasing up to ±12°C at 398°C. For salinity calculations determined from ice-melting temperatures, it was used the Bodnar (2003) equations of state.

Stable isotopes of oxygen, hydrogen and sulphur

Samples containing carbonates were treated with acetic acid $\leq 0.3M$ (Ostrum 1961), cleaned with distilled water and then air-dried. Petrographic, chemical compositions and mineralogical data from single grains, rocks and clay separates were used to select samples and for interpretation of stable isotope results. Prior to extraction of oxygen and hydrogen, samples were outgassed under vacuum for at least 4 hours at 150°C. Few crosscutting quartz veins or single quartz crystals (500mg) were analyzed to evaluate the amount of water (fluid inclusions) and hydrogen stable isotope value. H₂ (Bigeleisen et al. 1952), CO₂ (Clayton and Mayeda 1963) and SO₂ (Robinson and Kusakabe 1975) gas extracted from silicates and sulphides were analysed for stable isotopes results by dual inlet isotope ratio mass spectrometer (H₂ and CO₂ ISOPRIME at Université Jean Monnet and by a modified ISOSPEC 44 for SO₂ at Scottish Universities Research and Reactor Centre). All stable isotopes values are reported in per mil (‰) relative to the Vienna-Standard Mean Ocean Water (V-SMOW) for δ^{18} O and δ D and relative to Canyon Diablo Troilite (CDT) for δ^{34} S. External error and reproducibility for standards and replicates are $\delta^{18}O \pm 0.3\%$ and $\delta D \pm 3\%$ for silicates and $\delta^{34}S \pm 0.2\%$ for sulphides (28 values). Results were normalised to international standards using Coplen (1988).

RESULTS

Petrography and mineral chemistry

Fresh granitic and volcanogenic rocks

Central granitic facies comprises medium to coarse-grained granodiorite to monzogranites, with seriate to porphyritic texture (Fig. 3A). Essential mineralogy is orthoclase $[K_{1.2}Na_{0.19}(Al_{1.35}Si_{4.13}O_8)]$ with rapakivi mantling texture (oligoclase, An₃₀), oligoclase $[Na_{0.69}Ca_{0.22}(Al_{1.21}Si_{2.8}O_8)]$, amphibole and biotite. Coarse to medium-grained perthite granites with equigranular texture predominates in the granitic border facies (Fig. 3B). Essential mineralogy is macroperthitic orthoclase $[K_{1.26}Na_{0.14}(Al_{1.35}Si_{4.12}O_8)]$, amphibole and biotite.

Andesite is the predominant volcanic rock in the studies area. Whereas essential mineralogy is recognizable, these rocks are usually propylitically-altered. Phenocrysts are labradorite-andesine (An₄₀₋₆₀), as well as minor amounts of olivine and augite and groundmass consists of very fine grained plagioclase. Tuffaceous rocks comprise mainly andesine (An₄₀) \pm quartz \pm K-feldspar crystalloclasts and/or andesite lithoclasts (lithic tuffs).



Figure 3. Representative samples of fresh granitoids. A- rapakivi granodiorite from central facies (sample CER – table 1) and B- perthite granite from western border facies (sample BB0385-100m). Diameter of coin corresponds to 1.5 cm.

Hydrothermally-altered granitic and volcanogenic rocks

Hydrothermal minerals from veins and wall rock alteration are dominantly composed of variable amounts of quartz, dioctahedral phyllossilicates and chlorite, as well as sulphides. Pyrite predominates over chalcopyrite in ore-bearing quartz veins/breccia and alteration halos from granitic area, while the inverse relation is observed at the volcanogenic one.

XRD examination and chemical analysis of granitic and volcanogenic rocks indicates that dioctahedral phyllossilicates comprise phengite [(Si_{3.34}Al_{0.66}) O₁₀ (Al_{1.67}Fe²⁺_{0.26}Mg_{0.07})

(OH)₂ Na_{0.00}K_{0.95}], illite [(Si_{3.35}Al_{0.65}) O₁₀ (Al_{1.78}Fe²⁺_{0.03}Mg_{0.16}) (OH)₂ Na_{0.03}K_{0.84}] and illiterich (>80%) I/S R≥1 mixed layers [(Si_{3.34}Al_{0.66}) O₁₀ (Al_{1.83}Fe²⁺_{0.05}Mg_{0.13}) (OH)₂ Na_{0.01}K_{0.75}]. All of these components are in equilibrium with pyrite (±chalcopyrite) in quartz veins/breccia and associated wall rock alteration. However, in the field the distinction between quartz veins/breccia and hydrothermal halos associated to different dioctahedral clay components is not possible.

Tri-trioctahedral chlorite crystallized during propylitic and vein-type alteration stages. On propylitic alteration chamosite $[(Fe^{2+}_{3.79}Mg_{0.72}Al_{1.38})$ (Si_{2.66}Al_{1.34}) O₁₀ (OH)₈] predominates in the granitic rocks and Fe-clinochlore $[(Fe^{2+}_{1.58}Mg_{3.01}Al_{1.28})$ (Si_{2.91}Al_{1.09}) O₁₀ (OH)₈] in the volcanogenic ones, both in equilibrium with pyrite. Chlorite from veins, breccia and wall rock alteration in the granitoids are chamosite and those from the volcanogenic rocks are Mg-chamosite $[(Fe^{2+}_{3.01}Mg_{1.5}Al_{1.33})$ (Si_{2.83}Al_{1.17}) O₁₀ (OH)₈], all in equilibrium with quartz and chalcopyrite (± pyrite).

Quartz veins from the western border and central facies granitoids have mainly druzy to massive textures. In these zones, phengite is the major dioctahedral phase in veins and altered wall rocks. At the eastern border granitoids where illite and I/S mixed layers (±chlorite) are the main alteration minerals in vein and wall rock, microcrystalline textures predominates (fine grained druzy, massive, crustiform and saccharoidal). Microcrystalline quartz also occur in chlorite-rich veins/ breccia from the eastern border granitoids and the volcanogenic area. Superimpositions of quartz textures due to successive quartz generations (breccia and stockworks), were observed on the majority of samples in both illite-I/S- and chlorite-rich veins from eastern border granites and volcanogenic rocks. Pyrite and chalcopyrite are mainly associated to macrocrystalline quartz textures (massive/druzy) that are destabilized by later microcrystalline quartz generation. However, at least three stages of pyrite and chalcopyrite crystallization (propylitization, dioctahedral clay-rich and chlorite-rich quartz veins) were recognized.

Carbonate veins and veinlets in both granitic (calcite>dolomite) and volcanogenic (dolomite>calcite) rocks are clearly posterior to quartz + dioctahedral clay-rich and to quartz + chlorite-rich veins. Actinolite in veins from the eastern border granitoids have Fe-actinolite composition $[\Box_{0.96}K_{0.05}Na_{0.1}Ca_{1.91}(Mg_{1.96}Fe^{2+}_{2.96}Al_{0.12}) Si_{7.77}Al_{0.23}O_{22} (OH)_2].$

Petrography and microthermometry of fluid inclusions

Quartz grains from wall rock alteration and veins contain two major fluid inclusion assemblages (FIA), largely predominating clear all-liquid aqueous phase associated with minor amounts of darker one-phase (gaseous?) and two-phase aqueous fluid inclusions. Locally three-phase NaCl-saturated aqueous fluid inclusions were also observed.

Single grains from wall rock alteration at the granitic area (sample VT2) have two types of fluid inclusions assemblages with 1 to 20µm size. FIA1 comprises clusters of primary cogenetic two-phase aqueous and three-phase NaCl-saturated FI, with irregular, rounded or polygonal shapes (Fig.4A) and evidences of necking down. Two-phase FI shows (one exception) Tm_{ice} between -2 and -19°C, corresponding to salinities of 3 to 22 wt.% NaCl eq. and Th_{L-V} of both two- and three-phase FI between 63 and 183°C. Three-phase FI shows variable homogenization temperature by halite dissolution after disappearance of vapour buble (Tm_s = 148 to 336°C), with corresponding salinity between 29 and 41 wt.% NaCl eq. FIA2 is characterized by predominance of clear aqueous one-phase FI associated to rare twophase aqueous FI and minor amounts of darker one-phase FI, probably gaseous or as a result of leakage. They occur as planar groups, outlining healed fractures, with polygonal to rounded shapes (Fig. 4B). All-liquid aqueous FI at room temperature should indicate entrapment at below 60°C (Goldstein and Reynolds 1994; Roedder 1984) and in this case metastability precludes Tm_{ice} runs. Tm_{ice} and Th_{L-V} runs on the rare secondary two-phase FI shows, with few exceptions, mean values between -2 to -6°C (6 to 10% wt. NaCl eq) and 80 to 194°C, respectively. Runs were conducted on fluid inclusions apparently not affected by postformational processes, but it is possible that necking down is responsible for the observed dispersion on temperature data.

In massive quartz veins from eastern border granitic facies (samples VT3-35.1m and VT5-20.6m), dominant clear all-liquid one-phase and rare two-phase aqueous FI with 1 to 5 μ m occur forming isolated primary groups. Locally were also described one-phase darker FI either gaseous or resulting from leakage and three-phase NaCl-saturated FI. The compositional features of these fluid inclusions are similar to the FIA2 found in single quartz crystals from granitic wall rock alteration, but in this case they occur as primary (random clusters) inclusions or pseudo-secondary trails formed during crystal growth in veins (Fig. 4C). The few measures obtained in two-phase FI from veins show Th_{L-V} between 60 and 195°C and Tm_{ice} between -2 and -8°C (3 to 10 wt.% NaCl eq.).



Figure 4. A- Primary clusters of cogenetic one-phase aqueous, two-phase aqueous and three-phase NaClsaturated fluid inclusions (FIA1). Wall rock alteration, sample VT2; B- Predominance secondary clear aqueous one-phase and rare two-phase aqueous fluid inclusions in trails (FIA2). Wall rock alteration, sample VT2; C-Zoned vein from eastern border granitic rocks. Field "d" corresponds to the area showed on figure 4D. Vein-type alteration, sample VT-q2. D- Pseudo-secondary (PS) one-phase aqueous fluid inclusions in fractures formed during crystal growth. Vein-type alteration, sample VT-q2.

Fluid inclusions of massive to microcrystalline veins from the volcanogenic area (samples FVG-0384-44m and FVG-0484-32m) are similar to the FIA2 found in veins from the granitic area (except for NaCl-saturated FI), but they were too small to conduce microthermometric runs. Late carbonate veins in granitic and volcanogenic rocks have mainly 1 to 2μ m one-phase clear (aqueous) and eventually up to 25μ m dark (gaseous?) fluid inclusions in cleavage plans (primary setting).

The microthermometric results for each fluid inclusion populations are reported in figure 5 and table 2.



Figure 5. Microthermometric data from analyzed samples. A- histogram of frequency x ice melt temperature (°C), which is similar between secondary (FIA2) two-phase FI from wall rock alteration and primary (FIA2) two-phase FI from veins; B- histogram of frequency x homogenization temperature (°C). The majority of samples have Th<200°C, except for solid phases associated to NaCl-saturated FI; C- temperature of homogenization x salinity (wt.% NaCl eq.). Limited fields represent compositional field of measured FIAs.

NaCl-saturated (FIA1) wallrock		Primary two-phase (FIA1) wall rock			Secondary (FIA2) wall rock			Primary two-phase (FIA2) veins			
	Sample V	Г2	Sample VT2			Sample VT2			Samples VT3-35.1m and VT5-20.6m		
Th _S (total)	Th _L (corrected)	Salinity (solid) wt.% NaCl eq.	T _m (ice)	Th (corrected)	Salinity wt.% NaCl eq.	T _m (ice)	Th (corrected)	Salinity wt.% NaCl eq.	T _m (ice)	Th (corrected)	Salinity wt.% NaCl eq.
197. 8	139.2	31.8	-4.5	146.3	7.2	-0.9	99.5	1.6	- 1.9	75.4	3.23
n.d.	139.8	n.d.	-5.4	166.6	8.4	-3.9	102.3	6.3	3.2	87.2	5.26
208. 9	175.3	32.3	-6.3	110.5	9.6	-4.3	194.4	6.7	- 3.4	84.2	5.56
320. 8	109.2	39.8	-3.1	152.3	5.1	-3.3	271.7	5.4	- 2.9	92.5	4.8
296. 6	168.8	37.9	-7.7	98.3	11.3	-3.6	147.1	5.9	- 6.8	195.6	10.24
299. 4	183.4	38.1	-6.3	97.2	9.6	-6.1	143.2	9.3	5.7	103.5	8.81
n.d.	162.7	n.d.	13. 3	94.3	17.2	-4.3	183.0	6.9	4.2	123.2	6.74
198. 5	87.2	31.8	-8.4	138.8	12.2	-5.2	95.7	8.1	- 5.1	162.1	8
247. 3	74.5	34.5	- 14. 2	112.6	18.0	-6	109.6	9.2	5.8	60.2	8.95
n.d.	80.6	n.d.	-9.4	100.1	13.2	- 18. 6	80.3	21.4	- 4.7	78.9	7.45
148. 3	84.2	29.6	-10	94.4	13.9	-5.2	95.7	8.1	- 5.6	72.6	8.68
n.d.	133.4	n.d.	-8.5	111.7	12.3	-6	109.6	9.2	- 3.5	71.3	5.71
209. 9	117.5	32.4	- 19. 4	138.3	22.0	- 18. 6	80.3	21.4	n.d	75.4	n.d.
253. 3	115.4	34.9	-7.3	121.8	10.9				2.8	58.2	4.65
276. 8	110.4	36.5	-2	140.7	3.4				5.3	81.5	8.28
336. 1	122.8	41.1	15. 2	86.7	18.8				4.6	68.7	7.31
238. 2	94.1	34.0	-3.2	62.7	5.3						
281. 8	73.5	36.8	-0.2	63.3	0.3						

Table 2. Microthermometric results of fluid inclusion assemblages (FIAs) observed in wall rock alteration and veins from the eastern border facies granitoids. n.d.= not determined.

Stable isotopes

Oxygen and hydrogen stable-isotopes of fresh and altered whole rocks

 δ^{18} O and δ D results from *fresh* and hydrothermally altered whole rocks, clay separates and individual crystals from rocks and veins are summarized on table 3.

As mentioned in the petrographic results, *fresh* border and central facies granitoids (VT and CER samples, respectively) contain K-feldspar (perthitic and rapakivi respectively), plagioclase, quartz, amphibole and biotite as primary minerals. These *fresh* granitoids have $\delta^{18}O_{wr}$ and δD_{wr} (whole rock) values varying respectively from +8.6 to +9.7‰ and -75 to -64‰ with yields of 0.4 to 0.5 wt.% of H₂O. Single grains of quartz and K-feldspars (perthitic and rapakivi ones) from all granitic facies (VT, DOU and CER) have $\delta^{18}O$ of +9.1 to +10.6‰ and +8.2 to +8.6‰ respectively. $\delta^{18}O_{wr}$ and δD_{wr} values of granitoids from wall rock alteration vary respectively from +2.5 to +9‰ and -75 to -56‰ with yields of 0.6 to 2.2 wt.% of H₂O. These large stable isotopes changes and increase in H₂O contents are related to the presence of variable amounts of hydrothermal phases such as phengite, illite, I/S mixed layers and tri-trioctahedral chlorite in the analyzed samples.

Stable isotopes values of dioctahedral clay-rich separates from granitic area have variable δ^{18} O, δ D and H₂O wt.%. Flakes of phengite have δ^{18} O values of +2.3 to +7.3‰, δ D - 65 to -32‰ and 4.1 to 4.7 wt.% of H₂O. One sample of flakes (C.F04.86-66m) was duplicate in the <1µm fraction, which shows different values for δ^{18} O (+6.4‰), δ D (-75‰) and H₂O wt.% (3.9%).

Samples of <1 μ m clay-size fractions composed of variable contents of illite-rich I/S (R≥1) mixed-layers (50 to 100%) and chlorite (0 to 50%) have δ^{18} O and δ D values ranging from +1.8 to +9.9‰ and -70 to -55‰, with yields between 4.3 to 5.2 wt.% of H₂O. However, relative proportions of illite-rich I/S mixed-layers and chlorite obtained by SEM chemical analyses and theoretical H₂O wt.% indicate that phengite-rich and illite-rich I/S end-members between veins and whole-rock analysis from the same (CF samples) or from different locations (i.e. between CF-, CT- and VT- samples) have different stable-isotope values.

Sample	$\begin{array}{c} \delta^{18}O \ \% \\ V\text{-SMOW} \end{array}$	δD ‰ V-SMOW	Yields wt% H ₂ O	Sample	δ ¹⁸ O ‰ V-SMOW	δD ‰ V-SMOW	Yields wt% H ₂ O
CER-WR	9.7	-75.0	0.44	VT2-9.2mB-WR	2.5	-59.0	1.6
CER-q	10.6	n.d		VT2-9.2mB-m	9.3	n.d	n.d
CER-p	8.3	n.d	n.d	VT2-44.8m-m	9.9	n.d	n.d
C.F04.86-66m-q	5.8	n.d	n.d	VT2-44.8m-q	7.6	n.d	n.d
C.F04.86-66m-ME	3.9	-32.0	n.d	VT2-63.5mA-WR	8.6	-56.0	2.27
C.F04.86-66m-m1	6.4	-70.0*	4.52	VT2-63.5mA-q	1.5	n.d	n.d
Cerrito-q	7.5	-43.0	3.95*	VT2-63.5mA-m	8.4	-55.0	4.37
Cerrito-qam	9.1	-68.0	0.17	VT2-63.5mD-WR	8.8	-69.0	1.39
IAG-C-q	7.3	n.d	0.14	VT2-63.5mD-q	8.9	n.d	n.d
C.F04.86-66.5m-q	8.2	n.d	n.d	VT2-63.5mD-m	5.9	n.d	n.d
C.F04.86-66.5m-WR	6.1	-75.0	n.d	VT3-35.1mA-m	5.3	n.d	n.d
C.F02.84-18.4m-m	1.8	-68.0	1.76	VT5-26.5mA-WR	9.0	-59.0	2.26
C.F02.84-18.4m-q	9.3	n.d	5.22	VT5-26.5mA-m	7.0	n.d	n.d
C.F02.84-18.4m-WR	5.4	-71.0	n.d	VT5-26.5mA-q	9.3	n.d	n.d
CT67B-WR	7.3	-69.0	1.51	VT6-45.6m-WR	9.0	-59.0	1.28
CT67B-q	9.4	n.d	1.62	VT6-45.6m-m	9.0	n.d	n.d
CT67B-m	7.1	n.d	n.d	VT6-45.6m-q	8.7	n.d	n.d
SJ-2-ME-m	7.3	-45.0	n.d	BB0185-185m-m	5.6	-50.0	n.d
OLA-X-m	7.1	-62.0	4.70	BB0185-190m-m	6.0	-44.0	n.d
PIT-B-m	4.2	-58.0	4.48	GAL-B-ME-m	2.3	-42.0	4.11
E013-ME-m	5.2	-45.0	4.59	FVG-0184-30m-WR	1.8	-103.0	4.42
DOU-q	9.1	n.d	4.52	FVG-0184-30m-m	1.3	-92.0	7.49
DOU-kf	8.6	n.d	n.d	FVG-0184-30m-q	3.0	n.d	n.d
IAG-D-q	6.9	n.d	n.d	FVG-1084-34m-WR	-0.5	-117.0	5.58
AMF-ME	3.5	-89.0	n.d	FVG-1084-34m-m	-0.8	-114.0	7.43
ACT-AL-ME	2.6	-95.0	2.30	FVG-1084-34m-q	8.1	n.d	n.d
VT-WR	8.6	-64.0	2.02	FVG-0384-21 m-WR	2.2	-61.0	7.29
VT-kf	8.2	n.d	0.51	FVG-0384-21m-m	2.2	-69.0	9.55
VT-q	10.3	n.d.	n.d	FVG-0384-21m-q	1.3	n.d	n.d
VT-q1	9.3	n.d	n.d	FVG-0484-32m-WR	1.3	-94.0	6.06
VT-q2 (rim)	8.9	-44.0	0.10	FVG-0484-32m-m	0.3	-98.0	7.16
VT-q2 (centre)	6.8	-53.0	0.41	FVG-0484-32m-q	2.1	-	-
VT2-9.2mA-WR	7.6	-66.0	0.6	FVG-0584-31 m-m	0.5	-106.0	3.84
VT2-9.2mA-m	8.1	n.d	n.d	CT71I-q	3.4	n.d	n.d

Table 3. Results of $\delta^{18}O$ and δD obtained in single grains, clay separates and whole rock samples. n.d.= not determined.

Few andesitic and tuffaceous whole rocks (wall rock alteration) from Volta Grande area (FVG) were analysed. $\delta^{18}O_{wr}$, δD_{wr} values of volcanic rocks are lower than those of *fresh* and hydrothermally altered granitoids, ranging from -0.5 to +2.2‰ ($\delta^{18}O$), and -117 to -61‰ (δD), but wt.% H₂O values are higher (3.84 to 7.29%) than those observed in the granitic area. These variable yields and stable isotope values are influenced by a mixture of minerals from propylitic alteration (quartz, epidote and Mg-chamosite). Analyses of <1µm clay-rich separates from volcanogenic area are composed of mixtures of Mg-chamosite (60 to 95%) and dioctahedral mica (5 to 40%), with $\delta^{18}O$ and δD values ranging from -0.8 (95% chlorite) to +2.2‰ and -114 (95% chlorite) to -69‰, with yields between 7.2 to 9.5 wt.% of H₂O. Those results show that isotopic values between whole rock and clay separates from the volcanogenic area are quite similar.

Oxygen and hydrogen stable-isotopes of veins/breccia

In granitic and volcanic rocks, petrographic equilibrium between quartz veins and clay minerals are difficult to establish due to superimposition of quartz generations. However, at the eastern granitoid area, microthermometry of fluid-inclusions indicates two ranges of temperatures: between 336 to 148° C (Th_s) in altered wall rock and between 195 to lower than 60°C, associated with post-formational tectonics in both wall rock and veins.

In the granitoids area, δ^{18} O values of most quartz veins range from +5.8 to +9.4‰ and δ D values between -43 and -68‰ (δ^{18} O= +6.8 to +9.1‰), with increasing H₂O contents from 0.1 to 0.4 wt.%. One exception of quartz vein with δ^{18} O= +1.5‰ was obtained in a sample from eastern border granitic facies beside the volcanic area (VT2-63.5mA), which is not associated to sulphide/ore mineralization.

Microthermometry of fluid inclusion at the volcanogenic area shows crystallization temperatures of veins from 195 to lower than 60°C due to post-formational tectonics. In volcanogenic rocks, δ^{18} O values of quartz veins associated to ore (FVG samples) vary between +1.2 to +3.4‰, with one exception (δ^{18} O= 8.1‰).

In two actinolite + quartz veins with petrographic equilibrium (ACT and AMF samples), δ^{18} O and δ D values were +2.6 to +3.5‰ and -89 to -95‰ respectively, with yields between 2.0 and 2.3 wt.% of H₂O.

Sulphur stable-isotopes of sulphides from veins/breccia and wall rock alteration

Sulphide-ore recovered in veins and wall rock alteration is mostly pyrite and minor amounts of chalcopyrite (Tab. 4).

 δ^{34} S values for pyrite and chalcopyrite in quartz + dioctahedral phylossilicate veins and associated wall rock alteration from granitoids range between +1.3 to + 2.8‰ and +0.7 to +3.0‰ respectively (Fig. 6). As noticed in the petrographic results, relationship between pyrite and chalcopyrite from a location are also difficult to establish. Among those samples, only one pair of pyrite (+3‰) and chalcopyrite (+1.1‰) from Dourada area (DOU sample) was observed in petrographic equilibrium. The δ^{34} S values for pyrite and chalcopyrite from ore-bearing quartz + tri-trioctahedral chlorite veins at the volcanogenic area vary between +1 to +1.8‰ (Fig. 6). A single δ^{34} S data was obtained from wall rock alteration, which shows a similar composition value of +1.5‰. δ^{34} S values for pyrite and chalcopyrite in quartz + dioctahedral phylossilicate veins and associated wall rock alteration from granitoids range between +1.3 to + 2.8‰ and +0.7 to +3.0‰ respectively (Fig. 6). As noticed in the petrographic results, relationship between pyrite and chalcopyrite from a location are also difficult to establish. Among those samples, only one pair of pyrite (+3‰) and chalcopyrite (+1.1‰) from Dourada area (DOU sample) was observed in petrographic equilibrium. The δ^{34} S values for pyrite and chalcopyrite from ore-bearing quartz + tri-trioctahedral chlorite veins at the volcanogenic area vary between +1 to +1.8‰ (Fig. 6). A single δ^{34} S data was obtained from wall rock alteration, which shows a similar composition value of +1.5‰.

Table 4. Results of δ^{34} S analyses of sulfide grains (pyrite and chalcopyrite) from wall rock alteration and quartz veins. Analysis of pyrite, save when followed by (–cp*: chalcopyrite).

Sample	δ ³⁴ S (CDT)
SJ-4	2.3
EOLA-C	2.3
PIT-B	2.8
C.F04.86-62.3m	0.7
E013-ME	1.3
EDOU-p	3
EDOU-cp*	1.1
AUR-ANF	1.9
EGAL-BV	2.5
BB-0185-190m	2.7
EVAL-K	1.4
FVG-0484-32m	1
FVG-1084-34m-p	1.2
FVG-1084-34m-cp*	1.3
FVG-0384-21m	1.6
FVG-0584-31m-cp*	1.5
FVG-0684-47.2m	1.8



Veins and wall rock alteration

Figure 6. Frequency of determinations *vs.* δ^{34} S value for pyrite and chalcopyrite from veins and wall rock alteration of granitic and volcanogenic rocks. Values indicate a magmatic source for sulphur (between 0 and 3‰ CDT).

DISCUSSION

Fresh rocks: magmatic temperature constraints

 $δ^{18}$ O and δD values obtained for *fresh* granitoids (yields <0.5 wt.% of H₂O) are believed to be closer to the original igneous values and are similar to average data obtained in other unaltered granitic rocks worldwide (Taylor, 1968). $Δ^{18}$ O values of quartz-perthitic K-feldspar (eastern border granitoids) range from +0.5 to +2.1‰ and of quartz-rapakivi K-feldspar (central facies) is +2.3‰. Using oxygen fractionation factors between quartz (Clayton et al. 1972) and feldspar (O'Neil and Taylor 1967), only one sample (DOU) showed temperature compatible with granitic crystallization (T= 696°C). For CER and VT samples, reasonable temperature of crystallization were not obtained, even if analyzed crystals were collected in exactly the same sample, but $Δ^{18}O_{qtz-KF}$ values near or <2‰ also reflect its high-temperature origin (Criss and Taylor 1983). Thus, isotopic equilibrium may have (1) "frozen" at different temperatures for quartz and feldspar during crystallization (i.e. not crystallized at the same time; magmatic zonation of feldspars), (2) minerals continued to change with fluids during subsolidus cooling, and/or (3) post-magmatic processes provided temperature variation to reequilibrate mineral isotopic ratios prior to laboratory analyses (Taylor 1967; 1968).

Mineralogical and fluid inclusion constraints on temperature variations

Mineralogy, chemistry and relative proportions of clay minerals may vary in function of the chemical composition of the host-rock, fluid composition, water/rock ratio and temperature (Beaufort et al. 1992; Velde 1995; Reed 1997). Phengite, illite, I/S R≥1 (illiterich) mixed layers and chlorite precipitation emphasize these temperature and/or fluid changes. Several author's observations, interpretations and experiments indicate that phengite, illite and chlorite forms near 300°C (e.g. Simmons and Browne 1998; Robinson and De Zamora 1999) and illite-rich I/S (R≥1 and R=1) from 100 up to >200°C (Nadeau and Reynolds 1981; Horton 1985; Simmons and Browne 1998). In situ measures from active geothermal fields report chlorite crystallization at >130°C (Reyes 1990) and actinolite between 250 and 300°C (Bird et al. 1984), the latter compatible with stability fields of actinolite (250 to 380°C at P_{H2O} = 200 to 900MPa) from metamorphic environments (Yardley 1989, pp 114 and references therein).

Petrography and microthermometry of fluid-inclusions of altered wall rock and veins indicate at least two different groups of temperatures for quartz crystallization: (i) high temperature fluids (T~ 200-350°C) related to late magmatic fluids and (ii) low temperature

fluids (T~ $60-200^{\circ}$ C) associated to brittle deformation. Both ranges of temperatures may represent either different compositions of fluids in hydrothermal convective cells (or systems) and/or fluid temperature evolution in the Lavras do Sul area. Temperatures estimated from both experimental simulations on mineralogy and those obtained from the obtained microthermometric data provide a wide range of possibilities for temperature calculations.

Mineral pairs from veins

Microthermometric data (temperature and salinity) should indicate the characteristics of the fluids associated to actinolite, phengite, illite, I/S mixed layers and chlorite crystallization. δ^{18} O values of mineral pairs crystallized in veins (quartz-phengite/illite, quartz-I/S mixed layers, quartz-chlorite and quartz-actinolite) with appropriate fractionation factors (Zheng 1993 for actinolite; Clayton et al. 1972 for quartz; Richter and Hoernes 1988 for phengite/illite; Savin and Lee 1988 for I/S mixed layers and chlorite) were used to test isotopic equilibrium temperature between those minerals.

Temperature for $\delta^{18}O_{qtz-act}$ varies from 450 to 570°C, out of the theoretical stability field of actinolite. $\delta^{18}O_{qtz-clays}$ calculations range from 269 to >594°C for dioctahedral minerals (phengite/illite and I/S mixed layers) to 216 to 269°C for chlorite. Therefore, most calculations indicate that quartz and those alteration minerals are not cogenetic. Petrographic observation of superimposition textures of quartz in veins/breccia (non equilibrium) supports the limitation and validity of isotope thermometry calculations between mineral pairs by crystallization of similar assemblages during infilling stages.

Thus, the range of temperatures used for isotopic calculations is bracketed on theoretical field of stability based on literature and/or fluid inclusion data. Data from literature is used as guidelines, because it can eventually represent different geological environments (low fluid/rock ratio, short-time events or only temperature evolution) that do not correspond to the Lavras do Sul context.

Late and post-magmatic temperature and fluid composition

Actinolite

Oxygen and hydrogen isotopic composition of Fe-actinolite is similar to those observed in most igneous hornblendes (Taylor 1974). Using appropriate oxygen and hydrogen isotopic fractionation factors (Zheng 1993; Suzuoki and Epstein 1976) for actinolite-H₂O at temperatures between 250 and 380°C, calculated $\delta^{18}O_{water}$ and δD_{water} vary respectively from

+1.5 (250°C) to +4.5‰ (380°C) and from -9.5 (250°C) to -46‰ (380°C). Extrapolation of calculations at 550°C yields isotopic values of $\delta^{18}O$ = +5.3‰ and δD = -67‰ for water.

Dioctahedral clay-rich separates (granitic rocks)

Variable settings (veins and wall rock alteration) of dioctahedral minerals with no expandable phases (phengite/illite) are recorded by scattered δ^{18} O and δ D values. They show either late magmatic or superimposition of alterations driven by sequential fluid circulations and changes of the water/rock ratio.

Assuming a hydrothermal system recharged by meteoric water, temperature of equilibrium was calculated using $\delta^{18}O_{phe/ill}$ and $\delta D_{phe/ill}$ values and oxygen and hydrogen fractionation factors (Richter and Hoernes 1988; Suzuoki and Epstein 1976). These clay minerals and meteoric water were in equilibrium at temperatures between 200 and 350°C and $\delta^{18}O$ fluid composition from -1.9 (200°C) to +6.6‰ (350°C) and δD between -115 (200°C) and -68‰ (350°C). This range of temperatures is in agreement with mineralogical knowledge, but for the same fluid composition in the same sample (C.F08.86-66m), decreasing temperature was obtained for flake to <1µm separate. Thus, phengite have been exchanged isotopic composition with later fluids responsible for secondary precipitation of minor amounts of illite observed in this sample (Bongiolo et al., unpublished data, 2006) and probably of I/S mixed layers and chlorite in other samples.

As observed by thin section or SEM, phengite, illite, I/S mixed layers and chlorite can be intimately mixed. Among clay separates containing dominant I/S (R≥1, >85% illite) mixed layers just two pure samples were extracted (CT67B-m and VT2-63.5Am-m with >95% purity), which can be treated as compositional isotopic end-members. These samples have $\delta^{18}O= +7.1$ to +8.4‰ and $\delta D= -55\%$ values and could be in equilibrium (T= 60 to 200°C) with meteoric fluids with $\delta^{18}O= -10$ (60°C) to +2‰ (200°C) and $\delta D= -13$ (60°C) to -53‰ (200°C) (Savin and Lee 1988; Capuano 1992). The other samples rich in I/S R≥1 (>85% illite) mixed layers have variable proportions of mixture with chlorite and estimative of its end-member compositions become speculative. Even with that limitation in mind, calculated values of $\delta^{18}O_{H2O}$ in equilibrium with mixtures approach to those obtained for pure separates by following a tendency line (Fig. 7). The fit of a mixing line was obtained in function of the $\delta^{18}O_{mineral}$ *vs*. the proportion of dioctahedral clays (%) in each sample (obtained by DRX and/or SEM chemical analysis), which allows an approximate distinction of isotopic composition of pure phengite/illite and I/S-rich end-members of clay separates (limited areas).



Figure 7. δ^{18} O determination of clay separates vs. % of dioctahedral clay (estimated by XRD and chemical analyses) in pure (end-members) separates of phengite, I/S mixed layers and chlorite (limited areas) and mixtures of dioctahedral clays and chlorite. Phengite/illite have a wide range in δ^{18} O that defines a graphic area of T>200°C. Pure chlorite, mixtures of chlorite>dioctahedral clays (volcanogenic rock samples) and pure I/S mixed layers (granitic samples) form a tendency line (one exception) that limit an area of I/S>chlorite separates from granitic samples (T= 60 to 200°C). A bad estimative of mineral proportions, as well as occurrence of higher temperature crystallization of one sample of chlorite-rich separate could explained the non linear correlation of that sample.

Chlorite-rich separates (volcanogenic rocks)

Volcanic altered rocks have larger proportions of chlorite than granitic rocks, mainly due to initial bulk composition, but clay separates comprise mostly mixtures of chlorite, illite and I/S mixed layers. Plots of δ^{18} O in function of proportions of chlorite-illite also allow the fit of a mixing line (one exception), similar to that obtained for I/S mixed layers in the granitic rocks (Fig. 7). The fitting indicate that sample FVG-1084-34m-m (95% chlorite, limited area) is the closest to an end-member ,with δ^{18} O of ca. -1‰ and δ D of ca. -120‰ values. The isotopic equilibrium for chlorite-water was calculated from 100 to 300°C, using oxygen and hydrogen fractionation factors, mean structural formula and choosing oxygen-containing bond type (Savin and Lee 1988; Graham et al. 1984). Fluid in equilibrium with chlorite had compositions between δ^{18} O= -24 (100°C) to -19‰ (300°C) and of δ D= -63 (100°C) to -78‰ (300°C).

Pyrite and chalcopyrite pair of minerals

 δ^{34} S of sulphides from volcanic and granitic area show magmatic origin for sulphur (Ohmoto and Rye 1979; Rollinson 1993). Because of the lack of other sulphur minerals in the altered zones, geothermometer calculations were examined between pyrite-chalcopyrite in petrographic equilibrium (DOU samples). The pair pyrite-chalcopyrite (δ^{34} S_{py}: +3‰, δ^{34} S_{cpy}:

+1.1‰) indicate a temperature ca. 214°C, using the fractionation factor of Ohmoto and Rye (1979). This temperature is in agreement with field stability of both minerals.

Reconstruction of stable isotope composition of veins and ore

 δ^{18} O of quartz veins, out of two samples that overlap compositions (VT2-63.5mA-q and FVG-1084-34m-q) define two contrasting groups of values: one from granitic (+5.3 to +9.3‰) and the other from volcanogenic rocks (+1.3 to +3.4‰). Those large δ^{18} O variations between quartz veins from both areas represent open fractures sealed with large water/rock ratio compared to propylitic alteration.

Only two quartz veins from the granitic area were used for microthermometric runs, but observations from additional thin sections of veins confirm the representativity of the petrographic data. Microthermometry of primary NaCl-saturated FI was performed only in quartz crystals from wall rock alteration (VT2). However, NaCl-saturated FI are also observed on macrocrystalline quartz from veins at the granitic area (VT3-35.1m-q and VT5-20.6m), which may have similar salinity and homogenization temperatures than those from its host rocks (e.g. Th_S= 148 to 336°C and 29 to 41 wt.% NaCl eq.). Quartz with NaCl-saturated FI (VT3-35.1m-q) have $\delta^{18}O$ = +5.3‰ and using microthermometric data, associated $\delta^{18}O_{H2O}$ composition may vary between -10.2‰ (150°C) to 0.0‰ (350°C). Those variations on temperature and fluid composition can be proposed for high temperature alteration assemblages in veins (phengite/illite, actinolite) from the granitic area. Those veins and wall rock alteration are associated to sulphide-gold ore at Lavras do Sul prospects.

Primary two-phase aqueous FI from veins have similar temperatures (Th= 60 to 195°C) but lower salinity (3 to 10 wt. % NaCl) than primary and secondary two-phase aqueous FI from host rocks (1 to 22 wt.% NaCl eq.). Quartz veins from the Cerrito prospect shows variable δ^{18} O values from druzy (+7.5‰, Cerrito-q) to crosscutting microcrystalline quartz (+9.1‰, Cerrito-qam). The same way, δ^{18} O values of microcrystalline quartz in a zoned vein from Valdo Teixeira prospect vary between +6.8 and +8.9‰ from centre to rim (VT-q2). These δ^{18} O changes are interpreted in two ways:

(i) assuming a constant temperature of 60 or 200°C (FI), these values indicate an increase of +1.6‰ from druzy to microcrystalline quartz and of +2.1‰ from centre to rim of quartz grains. In both cases, $\delta^{18}O_{H2O}$ composition in equilibrium with quartz will range between -20 to -18‰ assuming 60°C and -5 to -3‰ for 200°C (fractionation factor of Clayton et al. 1972);

(ii) considering a constant value for $\delta^{18}O_{H2O}$, an oxygen isotopic enrichment near +2‰ from druzy to microcrystalline and from centre to rim of quartz crystals indicate decreasing of the precipitation temperature between -11 and -35°C (max. -20‰ at 60°C; min. -3‰ at 200°C).

These variations of temperature and/or fluids can be proposed for late stage crystallization of quartz in veins from the eastern granitoids and from the volcanogenic area, due to the observation of similar FIAs in the latter. However lower $\delta^{18}O_{qtz}$ values of veins from volcanic host rocks emphasize different fluid circulation or timing. Assuming a similar hypothesis of constant temperature crystallization for those quartz veins, $\delta^{18}O_{H2O}$ in equilibrium would range from -23 to -26‰ at 60°C and -8 to -10‰ at 200°C.

Using primary temperature of fluid inclusions close to 60°C and $\delta^{18}O_{H2O}$ values between -18 to -26‰, which are similar to those calculated for $\delta^{18}O_{chlorite-water}$ (-19 to -24‰; T= 100 to 300°C), meteoric water composition correspond to those from polar latitudes. If so δD values (-43 to -68‰) of stretched fluid-inclusions from veins may represent direct entrapment of δD_{H2O} without isotopic exchange with quartz. Even if these δD results correspond to several FIA, plot of the estimated $\delta^{18}O_{H2O}$ (ca. -20‰) and δD_{H2O} lies above the meteoric-water line. These fluids could have been produced by the interaction of meteoric fluid with sulphide-copper ore with hydrogen fractionation of water-H₂S at 60°C (Galley et al. 1972).

Some authors have been argued for a glacial/ice sheet influence from 700-600Ma ago in South Brazil based on localized observations of supposed glacigenic sedimentary rocks as diamictites with ice-rafted dropstones (Eerola 2001). However, the several possibilities to form poorly sorted clasts immersed in rhythmically layered fine grained sediments (turbidite currents, mud flows, meteorite impacts, lahars, mudslides, pyroclastic flows, etc) as those found in the Lavras do Sul region (Eerola 1995; 1997) did not provided a steady evidence for that theory. Moreover, similar glacial sedimentary formations with the same age are described in Namibia and Uruguay (Kalahari and Rio de La Plata cratons, respectively at 600Ma ago). They may correspond to the Varanginian glaciation period (650-600Ma) supported by the "snowball Earth" hypothesis (Hoffman et al. 1998), which probably affected the studied area (Fig. 8) after the breakup of the Rodinia supercontinent, continental drift and new collisions to form Gondwana (Eyles and Januszczak 2004). This hypothesis is based basically on field observations of glacigenic deposits, low paleolatitudes from paleomagnetic data and low δ^{13} C isotopic signatures of carbonates worldwide (Hoffman et al. 1998; Goddéris et al. 2003).



Figure 8. Continental reconstruction at around 600 Ma, after Meert (2003) and Cawood et al. (2001), with location of Brasiliano/Pan-Africano (West) orogeny (dashed area) associated to collision between Kalahari and Rio de La Plata cratons and formation of the Gondwana supercontinent. Modified from Goddéris et al. (2003).

Isotopic evolution of minerals, rocks and fluids

The isotopic evolution of rocks, clay separates, veins and hydrothermal fluids from Lavras do Sul prospects are summarized as follows.

Fresh granitic rocks define a field of original magmatic composition (Fig. 9A). Analyses of phengite-rich clay separates (granitic rocks), as well as few quartz from veins and altered wall rock (whole rock) have compositions near the magmatic field that follow a linear relation of increasing δD and decreasing $\delta^{18}O$ values (arrow I, fig. 9A). This is a close to the typical isotopic evolution for the formation of hydrous minerals through reaction with vapour phase exsolved from magmatic fluid (Harris and Golding 2002), but the extreme δ^{18} O depletion may be associated to dilution with meteoric water of variable composition. I/S-rich separates (granitic rocks), a group of altered wall rock (whole rock) and few quartz veins show an opposite isotopic effect on composition of δD , but still associated to $\delta^{18}O$ depletion (arrow II, fig. 9A). Quartz veins from volcanogenic rocks have compositions that differ greatly of those from veins at the granitic area by lower δ^{18} O values, which reflect different process and/or timing of crystallization. These results on veins, altered wall rocks (whole rock) and chlorite-rich separates from the volcanogenic area (highly depleted in both δ^{18} O and δD in respect to magmatic compositions) could be explained by following a mixing line (Taylor 1974; Hedenquist and Lowenstern 1994; Giggenbach 1992) meteoric waters of low latitude origin (arrow III, fig. 9A) and/or probably small amounts of formational waters (connate), to compositions near those of line II (Fig. 9A) end-members (I/S-rich and altered wall rocks from granitoids).

Assuming the evolution of those compositional lines (arrows I and II + 3) as a continuum process, paleolatitude/climatic variations may be occurred. In this case, the hydrothermal system might be active during long periods of time, which is not usual for hydrothermal cells driven by a single intrusive body (up to 700Ka, Cathles et al. 1997), and the recharge of thermic energy could be supplied by other subvolcanic intrusions found within the volcanic area. However, if we assume that meteoric waters mixed with the main alteration of granitic rocks have completely different compositions, the gap of time between hydrothermal alteration through veins in the granitoids and in the volcanogenic rocks will be long and associated to the reactivation of the same paleoconduits.

Comparing the obtained data with δ^{18} O and δ D compositions of the main styles of oredeposits and geothermal fields in volcanic arcs (Hedenquist and Lowenstern 1994, fig. 9B), the hydrothermal alteration at Lavras do Sul follows two main paths. In the granitic area, the alteration mineralogy was influenced greatly by magmatic fluids, which may correspond to a porphyry-type deposit. The granitic complex generated higher temperature phases such as phengite/illite and actinolite in its late magmatic stages, with sulphur of magmatic origin associated to ore in both veins and wall rocks. On the other hand, the predominance of chlorite in the volcanogenic rocks shows an evolutionary path similar to those of active geothermal fields and low-sulfidation (LS) ore-deposits (Fig. 9B). The fluids associated to these environments are neutral to weak acidic and show a particular "O-shift" that cannot be caused by boiling of the meteoric water (Giggenbach 1992; Cooke and Simmons 2000) and that can be important for ore deposition from mixing of fluids, as at Comstock Lode, USA (from open to solid stars, Fig. 9B). The superimposition of I/S-rich mixed layers and chlorite in the eastern zones of the granitic complex and the convergence between isotopic values of few I/S-rich separates (line II, fig. 9B) and volcanogenic whole rocks (O-shift and line III, fig. 9B) could represent the transition between those two ore-forming styles driven by collapse of the hydrothermal system, with progressive increasing of meteoric water component and decreasing temperatures. The western zones of the granitic complex, which are less affected by the meteoric incursions than its eastern border, represent deeper plutonic zones, as argued by Bongiolo et al. (2006, unpublished data) based on mineralogical and field observations. The rare NaCl-saturated, and abundant single- and two-phase FI observed in veins and altered wall rock support the interpretation of decreasing temperature and magmatic influence on fluid composition of the later alteration stages.



Figure 9. A- Variation of δ^{18} O and δ D isotopic composition of analyzed samples and evolution paths of fluids. Fresh granitic rocks define the field of magmatic composition (square). Phengite/illite rich clay separates and few quartz crystals from veins and altered wall rock at the granitic area follow a linear relation of increasing δD and decreasing δ^{18} O values associated to mixture with meteoric water of variable composition (arrow I). I/S-rich separates (± chlorite) from granitic rocks show depletion decreasing δD and decreasing $\delta^{18}O$ values (arrow II). Quartz veins from granitic host rocks are enriched in δ^{18} O in relation to those from volcanogenic host rocks, which reflect different process or timing of quertz crystallization (horizontal bars). The results of veins, whole rock and chlorite-rich clay separates from the volcanogenic area ccould be explained by following a mixing line (arrow III) of highly δ^{18} O- and δ D-depleted meteoric water of low latitude origin with formation water (connate) and magmatic water (Taylor 1974; Hedenquist and Lowenstern 1994). This mixing line converges to similar compositions of those observed for I/S mixed layer-rich end-members (arrow II). B- Comparison of the obtained data with isotopic composition of hydrothermal fluids associated to porphyry-, high-sulfidation epithermal (HS) and low-sulfidation epithermal ore deposits. Most samples from granitic rock alteration (whole rock, phengite/illite-rich and I/S-rich separates) and veins have compositions highly influenced by magmatic water as the potassic alteration (dotted rectangle). Few samples have compositions associated to hydrothermal sericite from phyllic alteration (circles, magmatic + meteoric-water influenced) clear compositions The trends of near neutral-pH fluids associated to highly δ^{18} O- and δ D-depleted meteoric water towards the mixing line III, is exemplified by the evolution of the Comstock Lode LS epithermal deposit (open to solid star). Samples from volcanogenic rocks (ore-related veins, wall rock alteration and chlorite-rich separates) seem to follow that evolutionary path, with associated "O-shift" due to extreme interaction with host rocks. The "O-shift" commonly produces barren veins in LS epithermal deposits. Compositional field of minerals crystallized in high temperature and acidic conditions as HS epithermal deposits and those influenced by volcanic vapour (advanced argillic alteration, stripped rectangle) is also showed for comparison. From Hedenquist and Lowenstern 1994.

Spatial association of low-sulfidation ore-deposits with its intrusive counterparts are uncommon due to its contrasting characteristics of fluid composition (pH, salinity), alteration zoning and mineralogy (Hedenquist 1995; Hedenquist et al. 1998). However, few examples of porphyry- to low-sulfidation epithermal-style reported on the literature as the Ladolam deposit on Papua New Guinea (Müller et al. 2002), is explained by a rapid decompression of the overlying stratovolcano and ingress of seawater.

CONCLUSIONS

This is the first study on fluid inclusions, δ^{18} O and δ D for the region. The obtained data point that prospects from granitic and volcanogenic areas at Lavras do Sul region have a different evolution path for fluids. δ^{34} S data on sulphides show that both vein and wall rock alterations have a magmatic origin for sulphur. A major consideration highlighted in this study is that magmatic fluids have been progressively dilute by an extremely δ^{18} O-depleted meteoric water of low latitude origin. Actinolite and phengite/illite represent high temperature (up to ~350°C) alteration influenced by a hypersaline magmatic fluid (29 to 41%wt.% NaCl eq.). With decreasing temperatures (<200°C), I/S mixed layers and chlorite precipitate from a fluid of progressively lower salinity (20 to 0 wt.% NaCl eq.) and that crystallized quartz veins at temperature as low as 60°C. The remarkable difference of δ^{18} O values between ore-related quartz veins from granitic and volcanogenic rocks confirm that they were neither formed at the same time nor influenced by the same fluids. Western zones of the granitic complex may be associated to deeper plutonic zones, where the alteration mineralogy was not significantly influenced by meteoric water.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was partly funded by CNPq (project 465219/2000-4) and PRONEX/CNPq (project 662179/1997-8). The authors thank Companhia Brasileira do Cobre, Companhia Riograndense de Mineração, Seahawk Minerals Limited and IAMGOLD Corporation to provide access to drill core samples. Everton M. Bongiolo also thanks CNPq for Ph.D. scholarship and CAPES-COFECUB project (349-01/2003).

REFERENCES

Arribas, Jr., A., 1995. Characteristics of high sulfidation epithermal deposits, and their relation to magmatic fluid. Mineralogical Society of Canada Short Course Notes 23, 419-

454.

- Beaufort, D., Patrier, P., Meunier, A., Ottaviani, M.M., 1992. Chemical variations in assemblages including epidote and/or chlorite in the fossil hydrothermal system of Saint Martin (Lesser Antilles). Journal of Volcanology and Geothermal Research 51, 95-114.
- Bird, D.K., Schiffman, P., Elders, W.A., Williams, A.E., McDowell, S.D., 1984. Calc-silicate mineralization in active geothermal systems. Economic Geology 79, 671-695.
- Bigeleisen, J., Perlman, M.L., Prosser, H.C., 1952. Conversion of hydrogenic materials to hydrogen for isotopic analysis. Analytical Chemistry 24, 1356-1357.
- Bodnar, R.J., 2003. Introduction to aqueous-electrolyte fluid inclusions. In: Samson, I., Anderson, A., Marshall, D. (Eds.), Fluid Inclusions - Analysis and interpretation. Vancouver, Mineralogical Association of Canada Short Course Series No. 32, pp. 81-100.
- Campbell, A.R., Larson, P.B., 1998. Introduction to stable isotope applications in hydrothermal systems. Reviews in Economic Geology 10, 173-193.
- Capuano, R.M., 1992. The temperature dependence of hydrogen isotope fractionation between clay minerals and water: evidence of a geopressured system. Geochimica et Cosmochimica Acta 56, 2547-2554.
- Cathles, L.M., Erendi, A.H.J., Barrie, T., 1997. How long can a hydrothermal system be sustained by a single intrusive event? Economic Geology 92, 766-771.
- Cawood, P.A., McCausland, P.J.A., Dunning, G.R., 2001. Opening Iapetus: constraints from the Laurentian margin in Newfoundland. Geological Society of American Bulletin 113, 443-453.
- Chemale Jr., F, Hartmann, L.A., Silva, L.C. da, 1995. Stratigraphy and tectonism of Brasiliano Cycle in southern Brazil. Communications of Geological Survey of Namibia 10, 151-166.
- Clayton, R.N., Mayeda, T.K., 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. Geochimica et Cosmochimica Acta 27, 43-52.
- Clayton, R.N., O'Neil, J.R., Mayeda, T.K., 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. Journal of Geophysical Research 77, 3057-3067.
- Coplen, T.B., 1988. Normalization of oxygen and hydrogen isotope data. Chemical Geology 72(44), 293-297.

- Criss, R.E., Taylor Jr., H.P., 1983. An ¹⁸O and D/H study of Tertiary hydrothermal systems I the southern half of the Idaho batholith. Geological Society of American Bulletin 94, 640-663.
- De Liz, J., Lima, E.F., Nardi, L.V.S, Hartmann, L.A., Sommer, C.A., Gonçalves, C.R.H., 2004. Aspectos petrográficos e composicionais do sistema multi-intrusivo da Associação Shoshonitica Lavras do Sul (RS) e seu potencial para mineralizações de ouro e sulfetos. Revista Brasileira de Geociências 34 (4), 539-552.
- Eerola, T., 1995. From ophiolites to glaciers? Review on geology of the Neoproterozoic -Cambrian Lavras do Sul region, southern Brazil. In: Autio, S. (Ed.), Geological Survey of Finland Special Paper No. 20, 5-16.
- Eerola, T., 1997. Neoproterozoic glaciation in southern Brazil? Gondwana Newsletter 8: 6.
- Eerola, T., 2001. Fluxos de lama, erupções vulcânicas e/ou glaciação há 600 milhões de anos atrás em Lavras do Sul, RS? Pesquisas geológicas no sul do Brasil. Revista Xaman1/2001(http://www.helsinki.fi/hum/ibero/xaman/articulos/2001_01/eerola.html) access at 08/09/2006.
- Fernandes, L.A.D., Menegat, R., Costa, A.F.U., Koester, E., Porcher, C.C., Tommasi, A., Kraemer, G., Ramgrab, G., Camozzato, E., 1995. Evolução tectônica do Cinturão Dom Feliciano no Escudo Sul-rio-grandense: Parte I – Uma contribuição a partir do registro geológico. Revista Brasileira de Geociências 25 (4), 351-374.
- Gastal, M.C.P., Lafon, J.M., 1998. Gênese e evolução dos granitóides metaluminosos de afinidade alcalina da porção oeste do escudo Sul-riograndense: Geoquímica e isótopos de Rb-Sr e Pb-Pb. Revista Brasileira de Geociências 28 (1), 11-28.
- Gastal, M.C.P., Lafon, J.M., Koester, E., 2003. Sr-Nd-Pd isotopes for minnetes and granitoids from the Lavras do Sul Intrusive Complex, RS. South American Symposium on Isotope Geology, v.4, CRD-CBMM, Salvador, Short papers, pp 564-567.
- Giggenbach, W.F., 1992. Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin. Earth and Planetary Science Letters 113, 495-510.
- Goddéris, Y., Donnadieu, Y., Nédélec, A., Dupré, B., Dessert, C., Grand, A., Ramstein, G., François, L.M., 2003. The Sturtian "snowball" glaciation: fire and ice. Earth and Planetary Science Letters 211, 1-12.
- Goldstein, R.H., Reynolds, T.J., 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. SEPM Society of Sedimentary Geology Short Course No. 31, 199p.

- Graham, C.M., Harmon, R.S., Sheppard, S.M.S., 1994. Experimental hydrogen isotope studies: hydrogen isotopic exchange between amphibole and water. American Mineralogist 69, 128-138.
- Harris, A.C., Golding, S.D., 2002. New evidence of magmatic-flui-related phyllic alteration: Implications for the genesis of porphyry Cu deposits. Geology 30 (4), 335-338.
- Hedenquist, J.W., 1995. The ascent of magmatic fluid: discharge versus mineralization. In: Thompson, J.F.H. (Eds.), Magmas, fluids and ore deposits. Mineralogical Association of Canada Short Course No. 23, pp 263-289.
- Hedenquist, J.W., Lowenstern, J.B., 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. Nature 370, 519-527.
- Hedenquist, J.W., Arribas Jr., A., Reynolds, T.J., 1998. Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system: Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines. Economic Geology 93 (4), 373-404.
- Hoffman, P.F., Kaufman, A.J., Halverson, G.P., Schrag, D.P., 1998. A Neoproterozoic snowball earth. Science 281, 1342-1346.
- Horton, D.G., 1985. Mixed-layer illite/smectite as a paleotemperature indicator in the Amethyst vein system, Creede District, Colorado, USA. Contributions to Mineralogy and Petrolology 91, 171-179.
- Kaul, P.F.T., Rheinheimer, D., 1974. Projeto Ouro no Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Relatório Final Convênio CPRM/DNPM, 290 pp.
- Lima, E.F., Nardi, L.V.S., 1998. The Lavras do Sul Shoshonitic Association: implications for origin and evolution of neoproterozoic shoshonitic magmatism in southernmost Brazil. Journal of South America Earth Sciences 11(1), 67-77.
- Meert, J.G., 2003. A synopsis of events related to the assembly of eastern Gondwana. Tectonophysics 362, 1-40.
- Mexias, A.S, Formoso, M.L.L., Meunier, A., Beaufort, D.,1990. O Sistema Hidrotermal Fóssil de Volta Grande – Lavras do Sul/RS. Parte I – Petrografia do Hidrotermalismo. Geochimica Brasiliensis 4 (2), 139-157.
- Mexias, A.S., Berger, G., Gomes, M.E.B., Formoso, M.L.L., Dani, N., Frantz, J.C., Bongiolo,
 E.M., 2005. Geochemical modeling of gold precipitation conditions in the Bloco do Butiá
 Mine. Anais da Academia Brasileira de Geociências 77 (4), 1-12.
- Muller, D., Kaminski, K., Uhlig, S., Graupner, T., Herzig, P.M., Hunt, S., 2002. The transition from porphyry- to epithermal-style gold mineralization at Ladolam, Lihir Island, Papua New Guinea: a reconnaissance study. Mineralium Deposita 37, 61-74.

- Nadeau, P.H., Reynolds, C.R., 1981. Burial and contact metamorphism in the Mancos Shale. Clays and Clay Minerals 29, 249-259.
- Nardi, L.V.S., 1984. Geochemistry and petrology of the Lavras Granite Complex, RS, Brazil. PhD Thesis, Department of Geology, University of London, 268 pp.
- Nardi, L.V.S., Lima, E.F., 2000. Hybridisation of mafic microgranular enclaves in the Lavras Granite Complex, Southern Brazil. Journal of South America Earth Sciences 13, 67-78.
- Ohmoto, H., Rye, R.O., 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes, H.L. (Ed.) Geochemistry of hydrothermal deposits. John Wiley, New York 2, 509-567.
- O'Neil, J.R., Taylor Jr., H.P., 1967. The oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspars. American Mineralogist 52, 1414-1437.
- Ostrum, M.E., 1961. Separation of clay minerals from carbonate rocks by using acid. Journal of Sedimentology and Petrology 31, 123-129.
- Reed, M.H., 1997. Hydrothermal alteration and its relationship to ore fluid composition. In: Barnes, H.L. (Ed.), Geochemistry of hydrothermal deposits. John Wiley, New York 3, 303-358.
- Reischl, J.L., 1980. Mineralizações auríferas associadas ao Complexo Granítico Lavras do Sul
 RS. In: Congresso Brasileiro de Geologia 32, Camboriú, Anais... Sociedade Brasileira de Geociências 3, 1700-1712.
- Remus, M.V.D., Hartmann, L.A., McNaughton, N.J., Groves, D.I., 2000. Distal magmatichydrothermal origin for the Camaquã Cu (Au-Ag) and Santa Maria Pb, Zn (Cu-Ag) Deposits, Southern Brazil. Gondwana Research 3 (2), 155-174.
- Reyes, A.G., 1990. Petrology of Philippine geothermal systems and the application of alteration mineralogy to their assessment. Journal of Volcanology and Geothermal Research 43, 279-309.
- Ribeiro, M., 1983. Informes sobre a Formação Maricá. Iheringia, Série Geologia 9, 3-50.
- Ribeiro, M., Fantinel, L.M., 1978. Associações petrotectônicas do Escudo Sul-rio-grandense:
 I Tabulação e distribuição das associações petrotectônicas no Rio Grande do Sul.
 Iheringia, Série Geologia 5, 19-54.
- Richter, R., Hoernes, S., 1988. The application of the increment method in comparison with experimentally derived and calculated O-isotope fractionations. Chemical Erde 48, 1-18.
- Robinson, B.W., Kusakabe, M., 1975. Quantitative preparation of SO₂ for ³⁴S/³²S analysis from sulphides by combustion with cuprous oxide. Analytical Chemistry 47, 1179-1181.

- Robinson, D., De Zamora, S., 1999. The smectite to chlorite transition in the Chipilapa geothermal system, El Salvador. American Mineralogist 84, 607-619.
- Roedder, E., 1984. Fluid inclusions. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy 12, 644pp.
- Rollinson, H., 1993. Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation. New York, John Wiley & Sons, 352 pp.
- Savin, S.M., Lee, M., 1988. Isotopic study of phyllosilicates. In: Bayley, S.W. (Ed.), Hydrous phyllosilicates. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, 19, 189-223.
- Sillitoe, R.H., Hedenquist, J.W., 2003. Linkages between volcanotectonic settings, ore-fluid compositionq and epithermal precious metal deposits. In: Simmons, S.F., Graham, I. (Eds.), Volcanic, geothermal and ore-forming fluids: rulers and witnesses of processes within the Earth. Society of Economic Geologists Special Publication 10, 315-343.
- Simmons, S.F., Browne, P.R.L., 1998. Illite, illite-smectite and smectite occurrences in the Broadlands-Ohaaki geothermal system and their implications for clay mineral geothermometry. In: Arehart, G.B., Hulston, J.R. (Eds.), Water Rock Interaction, Balkema Rotterdam, 9, 691-694.
- Suzuoki, T., Epstein, S., 1976. Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and waters. Geochimica et Cosmochimica Acta 40, 1229-1240.
- Taylor Jr., H.P., 1967. Oxygen isotope studies of hydrothermal mineral deposits. In: Barnes HL (ed.) Geochemistry of hydrothermal ore deposits. Holt, Rinehart and Winston Inc, New York 1, 109-140.
- Taylor Jr., H.P., 1968. The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks. Contributions to Mineralogy and Petrology 19, 1-71.
- Taylor Jr., H.P., 1974. Application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. Journal Economic Geology 69, 843-883.
- Velde, B., 1985. Clay minerals: a physico-chemical explanation of their occurrence. developments in sedimentology, Amsterdam, Elsevier 427pp.
- Yardley, B.W.D., 1989. An introduction to metamorphic petrology. Longman, England, 248pp
- Zheng, Y-F (1993) Calculation of oxygen isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicates. Earth and Planetary Science Letters 120 (3-4), 247-263.

Capítulo 6

QUANTIFICATION OF POROSITY EVOLUTION FROM UNALTERED TO PROPYLITIC-ALTERED GRANITES: THE ¹⁴C-PMMA METHOD APPLIED ON THE HYDROTHERMAL SYSTEM OF LAVRAS DO SUL, BRAZIL

Artigo submetido aos ANAIS DA ACADEMIA BRASILEIRA DE CIÊNCIAS

QUANTIFICATION OF POROSITY EVOLUTION FROM UNALTERED TO PROPYLITIC-ALTERED GRANITES: THE ¹⁴C-PMMA METHOD APPLIED ON THE HYDROTHERMAL SYSTEM OF LAVRAS DO SUL, BRAZIL

Everton Marques Bongiolo^{1*} Daniela Elias Bongiolo¹ Paul Sardini² André Sampaio Mexias³ Marja Siitari-Kauppi⁴ Márcia Elisa Boscato Gomes³ Milton Luiz Laquintinie Formoso³

¹Programa de Pós Graduação em Geociências da UFRGS, Instituto de Geociências. *Bolsista CNPq. Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil
 ²UMR 6532 CNRS HYDRASA, Université de Poitiers, 40 Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers, France
 ³UFRGS, Instituto de Geociências. Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil
 ⁴Laboratory of Radiochemistry, Department of Chemistry, PO Box 55, 00014, University of

Helsinki, Finland

Keywords: porosity quantification, ¹⁴C-PMMA method, granite porosity, hydrothermal alteration, propylitic alteration, Lavras do Sul

Running title: Quantification of granite porosity 14C-PMMA method

Academy Section: Geosciences

Corresponding author:

*Everton Marques Bongiolo

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Programa de Pós Graduação em Geociências, Instituto de Geociências

Av. Bento Gonçalves 9500 prédio 43113 sala 207c.

Porto Alegre, RS, Brasil.

CEP 91501970, Fone: 33166338, Fax: 33166340

E-mail: embongiolo@hotmail.com
ABSTRACT

This work is an application of the ¹⁴C-Polymethylmethacrylate method to compare the porosity evolution between unaltered and propylitic-altered granites, using samples from Lavras do Sul region, Brazil. This method, when coupled with optical and electronic petrography has the advantage over other methods to provide the quantification and identification of total and local porosity of rocks. From petrographic observations, different kinds of porous zones were identified and quantified (microfractures, grain boundaries, alteration of minerals, etc). Results show that unaltered granites have 0.5 to 0.6% porosity and propylitic-altered ones have 1.7 to 1.8% porosity, even between samples with different textures. Porosity of altered rocks increases mainly due to higher porosity of neoformed chlorite, calcite, sericite and microfractures. Field observations show that later phyllic alteration halos are wider in equigranular than in porphyritic granites, which could not be explained by different original porosity between those rocks. The observed differences of phyllic halos diffusion were controlled by structural and fluid/rock ratio variations between the equigranular and porphyritic granitic facies during the later hydrothermal stage.

INTRODUCTION

Methodologies for rock porosity quantification like water impregnation, mercury injection, fluorescent resin impregnation and gas adsorption in different kinds of rocks have been developed in the last decades (Dubois et al. 1998; Schild et al. 2001; Yue et al. 2004). These methods however, have reasonable resolutions only for total rock porosimetry. The ¹⁴C-Polymethylmethacrylate (¹⁴C-PMMA) method has the advantage over those methods because it provides also the porosity quantification of selected areas of the rock surface (Hellmuth et al. 1993). When coupled with petrographic data and image analysis, it is possible to recognize the petrophysical characteristics of its associated sites (Oila et al. 2005; Sardini et al. 2006).

The recognition and quantification of rock porosity are important for the following reasons (Schild et al. 2001): (1) evolution (propagation and coalescence) of microcracks controls the mechanical behavior of brittle regimes; (2) porous zones are pathways for fluid flow and solute diffusion and (3) orientation of microfissures controls the anisotropy of petrophysical and mechanical properties of rocks that can indicate stress regimes. In hydrothermal systems, porosity quantification of altered and unaltered rocks can be used as a

tool for prevision of fluid/rock ratio and for recognition and quantification of pathways controlling hydrothermal alteration.

The Lavras do Sul Gold Mining District (LD) comprises hydrothermally altered Au (\pm Cu, Pb, Zn, Ag)-bearing prospects hosted in Neoproterozoic granitic and volcanogenic sequence, near the town of Lavras do Sul, RS, southernmost Brazil (Fig. 1A). The major gold mineralizations (0.4 to 5 ppm) are located in N40°E to E-W quartz + dioctahedral phyllosilicates + pyrite (\pm chalcopyrite) veins and breccia and their related alteration halos. These highly altered and deformed zones are associated to an alteration stage (phyllic alteration) that superimposes initially unaltered and propylitic (pervasive alteration) altered rocks.

The granitic complex (LSIC) which hosts the mineralizations is characterized by a reverse zonation of its geochemical and petrographic features, called central, transitional and border facies (Nardi 1984). The central facies comprises shoshonitic rapakivi coarse-grained porphyritic granodiorites and monzogranites, while the border facies hosts mainly alkaline coarse-grained equigranular perthite granites. The transitional facies comprises textural and geochemical hybrid rocks (monzo and syenogranites) generated by partial assimilation of the central facies by the border one (Nardi 1984). The occurrence of microgranular mafic enclaves (MME) attests a coeval mafic magmatism with both central and border granitoids (Nardi and Lima 2000), besides swarms of enclaves are more likely found in the transitional and border granitic facies.

It is known from field observations and borehole descriptions (Bongiolo 2002) that diffusion of hydrothermal alteration halos around veins (phyllic alteration) is quite different between the granitic facies. Perthite granites from border facies have commonly wider halos (up to 40m width) than rapakivi granites from the central facies (<10m width), although phyllic alteration was probably produced at the same time in both facies, as they have similar 595±5 Ma magmatic age (Remus et al. 2000) and structural orientation of later mineralized veins associated to phyllic alteration.

The aims of the present contribution are (1) to compare the evolution of porosity between unaltered and propylitic altered rocks using samples from Lavras do Sul area and (2) to test the influence of primary porosity of rocks on the diffusion (width) of later phyllic alteration halos around veins. The ¹⁴C-polymethylmethacrylate (¹⁴C-PMMA) method, coupled with detailed petrographic and digital image processing studies were carried out to identify

and quantify the micrometer to decimeter porosity heterogeneities of rocks from central and border granitic facies and to compare the obtained results with field data.



Figure 1. A- South America map and location of the studied area. B- Simplified geological map of the Lavras do Sul region. Modified from Gastal and Lafon (1998). Sampling was performed in the following prospects: Bloco do Butiá (sample A), Cerrito (sample B), and Valdo Teixeira (samples C and D).

MATERIALS AND METHODS

It was selected four granitic rock samples of drill cores from Bloco do Butiá (sample A) and Valdo Teixeira (samples C and D) prospects and of a surface quarry from Cerrito (sample B) prospect (Fig. 1B).

Samples A and B represent original or near unaltered rocks with contrasting compositions and textures (border and central granitic facies respectively) that hosts different alteration halos width of later phyllic alteration. They were collected in zones where fractures and faults are not observed. Samples C and D represent available boreholes comprising propylitic altered rocks (border granitic facies) of contrasting texture, i.e. associated to an intermediate (pervasive) alteration stage between unaltered and highly altered rocks. They were collected in altered zones near structurally controlled quartz veins from Valdo Teixeira prospect, but with weak or no influence of later alteration halos.

THE ¹⁴C-POLYMETHYLMETHACRYLATE (¹⁴C-PMMA) METHOD

The ¹⁴C-PMMA method developed by Hellmuth et al. (1993) consists in sample impregnation with ¹⁴C-MMA under vacuum, polymerization by irradiation and autoradiography of sample surface. A bidimensional (2D) porosity image is obtained and optical density and porosity calculations were performed on samples using digital image processing techniques.

The MMA monomer is a polar molecule with low viscosity (0.00584 Pa s at 20°C) and small size (100.1 g/mol) when compared to the water molecule, which allows an effective penetration in the rock porous spaces. The ¹⁴C low β -energy (maximum 155 keV) and its 5360 years half-life yields good autoradiographic resolutions for rocks submitted to long time impregnation.

The core samples were sawed and dried in a vacuum chamber (T = 90 to 114°C) during 10 days. The drying process is very important, because the MMA molecule has a hydrophobic characteristic that inhibits its complete infiltration in rocks when water is present. This step was followed by the impregnation of samples with ¹⁴C-MMA in the same vacuum chamber during 21 days. After that, the ¹⁴C-MMA impregnated in samples was polymerized (fixed in the rock matrix) during 8 days, which consists in γ -ray irradiation (total dose: 77 kGy) using a ⁶⁰Co source. The initial concentration of the ¹⁴C-MMA tracer used in this study was 0.5MBq/ml. Thin sections of impregnated rock fragments were produced for petrographic observations of the similar areas and to obtain an estimative of the volume (%) of mineral phases present in each sample by point counting (1500 points). A better quantification of mafic mineral contents in exactly the same areas used for porosity quantification of unaltered rocks was performed digitally on JPEG images after selective staining techniques (see below) using Adobe Photoshop® software. The main petrographic

characteristics and the mineral content in each sample are summarized on table 1. The sawn surface of rock samples was polished ($1/4 \mu m$) and cleaned ultrasonically for 3 minutes to obtain very plane surfaces before to perform the autoradiography exposition. After performed the autoradiography, the plane surfaces were covered with carbon to obtain additional petrographic observations directly on the rock, using a Jeol JSM-5800 Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with an EDS quantitative analyzer.

The autoradiography method is based on detection of radiation with nuclear emulsions. The sensibility of the autoradiographic film is a function of exposition time, activity of the radiation target and the blackening of the photographic film (Hellmuth et al. 1993). A Kodak® X-OMAT MA film (20 μ m resolution) was used with the impregnated samples and together with ¹⁴C-PMMA calibration series (5.1356⁻³ to 97.535⁻³ MBq/ml activities). These patterns are used to calculate the calibration function for quantitative analyses of rock porosity (Hellmuth et al. 1993). The exposition time of rock samples and thin sections was 5 days. The obtained autoradiographies were digitalized in BMP grey level (8 bit), using transparent option and a resolution of 1200 dpi (each pixel is 21.2 μ m²) using a UMAX Power Look III scanner.

Table 1. Location, classification, texture features and mineral contents from each sample obtained by point counting (1500 points) of thin sections. Legend: sericite (ser), chl (chlorite), calcite (cal), opaque minerals (op), hematite (hem), zircon (zr) and monazite (mz).

Sample	Α	В	С	D
Location	Bloco do Butiá	Cerrito	Valdo Teixeira	Valdo Teixeira
Sampling references	BB0384 (100m depth)	Surface quarry	VT02 (58.7m depth)	VT02 (58.8m depth)
Texture	Equigranular	Porphyritic	Porphyritic	Equigranular
Classification	Perthite granite	Monzogranite	Syenogranite	Perthite granite
	Primary (magmatic) minerals (volume %)			
K-feldspar	62.8	50.5	44.5	57.4
Quartz	26.4	25	33	20.6
Plagioclase	4.6	16	5.2	4
Biotite	0.6	3.5	-	-
Amphibole	3.6	3	-	-
Accessory (zr, mz)	<1	<1	<1	<1
	Secondary (hydrothermal) minerals (volume %)			
	< 2 (chl, cal)	< 2 (chl, cal)	ser (2.4), cal (2.8), chl (5.5), op (0.9), hem (5.7)	ser (3.9), cal (2.8), chl (4.6), op (0.6), hem (5.8)

THEORETICAL ASSUMPTIONS OF POROSITY CALCULATION

The porosity quantification is based on the assumption that optical densities on autoradiographies are proportional to the decaying isotope contents in the studied material (Hellmuth et al. 1993; Oila et al. 2005).

The rock porosity calculation using the autoradiographies comprises the following steps:

- initially all grey-levels intensities (I) and its related background (I_0) are determined digitally in several areas of the sample;

- the optic densities (D) are calculated using the Lambert-Beer law (Equation 1) and lately converted into activities (A) using Microcal Origin® software. This software provides a calibration curve based on interactive calculation using tree parameters: the *k* correction factor, the minimum optical density (D₀) and the maximum optical density (D_{max}) shown in equation 2 (Treutler and Freyer 1988).

- the activities are then converted to porosities using the Autoradio© software (Prêt, 2002).

$$D = -\log(\frac{I}{I_0}) \tag{1}$$

$$A = \left(\frac{-1}{k}\right) \ln \left[1 - \left(\frac{D - D_0}{D_{\text{max}}}\right)\right]$$
(2)

The quantitative porosity measurement is based on the assumption that the rock matrix dilutes the ¹⁴C-PMMA. If the pore sizes are under the resolution of the autoradiography (usually >0.1 μ m), the major fraction of the emitted β - radiation is attenuated by the rock and the porosity calculation is applicable. The local rock porosity (ϕ) is obtained by the calculation of the ¹⁴C tracer contents in an analysed area (Equation 3):

$$\phi\% = \beta \left(\frac{A}{A_0}\right) 100\% \tag{3}$$

where A is the specific activity of an individual pixel (MBq/ml), A_0 is the tracer initial specific activity (0.5MBq/ml) and β is the correction factor to β -particles absorption from the rock showed in equation 4:

$$\beta = \frac{\rho_{\rm e}}{\rho_0} \tag{4}$$

 ρ_e is the sample density (g/cm³) and ρ_0 is the density of MMA polymer, which is 1.18. The plot of porosity histograms allows the observation of the relative porosity frequency for individual zones of rocks. The porosity ε_t of a whole measured area is obtained from the porosity distribution by taking a weighted average (Equation 5), where Area_n is the area of pixel *n*, and ε_n is the local porosity corresponding to pixel *n*.

$$\varepsilon_{total} = \frac{\sum_{n} Area_{n} \varepsilon_{n}}{\sum_{n} Area_{n}}$$
(5)

148

Finally, the intensity levels observed in the autoradiography are proportional to the ¹⁴C-PMMA tracer contents in the rock porous spaces according to relations (1), (2) and (3). Lower intensities of grey level on the film represent 100% porosity.

MINERAL STAINING

After autoradiography, the primary minerals were identified on unaltered rock surfaces by staining procedure and digital processes to obtain a estimative of volume (%) of rock forming minerals in that area. As mafic minerals are highly susceptible to alteration, this technique had the aim to test the influence of different mafic contents on total porosity of unaltered rocks. Altered rocks were excluded from this process because staining techniques are similar for carbonates and mafic minerals. First, the samples were etched with hydrofluoric acid during 30 seconds, washed with distilled water, immersed in a Kferrocyanide solution (Müller 1967) for 12 hours to stain the ferro-magnesian minerals blue and dried at room temperature for 1 hour. Second, the colored surfaces were etched with hydrofluoric acid during 30 seconds, washed with distilled water, immersed in a Nacobaltinitrite solution (Hutchison 1974) for 1 minute and dried at room temperature for 1 hour. The latter step stain the feldspars yellow, plagioclase white and quartz grey and did not affect ferro-magnesian minerals that had already been stained.

The stained rock surfaces were digitalized in 24-bit RGB mode with high resolution in the same areas as the autoradiographies. The four colors representing different minerals were color level adjusted and thresholded using Adobe Photoshop® software to obtain a histogram of total modal contents of each color on rock surface areas. Biotite and amphibole contrast greatly with the surrounding felsic minerals and can be extracted easily. Alkali feldspar, plagioclase and quartz contents in each sample were individualized after threshold processes on each phase.

RESULTS

PETROGRAPHIC AND AUTORADIOGRAPHIC OBSERVATIONS

Figure 2 shows the original rock samples (A to D) and its corresponding autoradiographies (A' to D') of the same area. From autoradiography images of impregnated samples, thin sections and SEM observations, several types of pores were identified, i.e. these data is used for porosity qualitative identification, before quantification of total and local porosity of rocks. The nomenclature of pore types follows the suggestion of Siitari-Kauppi

(2002): (i) transgranular, that transsect mineral grains; (ii) intergranular, represented by a connected network between grains; and (iii) intragranular (inside grains), that can be found connected to another pore type or isolated, as a residual pore. It is also important to point out that rocks usually called "unaltered" have always minor amounts of secondary minerals, as observed in the studied samples (Table 1).

In sample A, porous zones observed in the autoradiography are mainly associated to transgranular and intragranular microfissures and wider patches of different grey-level intensity. The transgranular microfissure network predominates and is regularly distributed through the equigranular sample, affecting all rock forming minerals. These fissures are always unfilled or filled by a thin film of hematite. They have commonly homogeneous grey level intensity in the autoradiography and long linear forms with average 4µm aperture. It can be better observed on alkali feldspar and quartz grains, due to volumetric predominance and lighter grey level of these minerals in the autoradiography image when compared to microfissures. Intragranular porosity is associated to linear microfissures with 2 to 3µm aperture, usually interconnected with transgranular ones that locally coincide with cleavage plans of mafic minerals (Fig. 3A). Twin plans and perthitic exsolution structures do not correspond to porous zones (Fig. 3B) and intergranular microfissures are observed only locally. Wide patches with mean grey level intensity in the autoradiography were identified after petrographic studies as amphibole and minor amounts of biotite with 0.8 to 2mm grain size and locally to slight sericitization of feldspars. Different grey level are observed inside the limits of mafic minerals: darker zones in the autoradiography (higher porosity) represent high density of microfissures or alteration of amphibole (±biotite) to chlorite through cleavage planes, sometimes associated to lesser amounts of calcite, hematite and pyrite. Lighter zones of lower porosity correspond to unaltered zones of the same minerals and to quartz inclusions. In sample B, the porphyritic texture of the rock allows us to differentiate two main sites with visual contrasting porosity intensity on autoradiography: (i) phenocrysts (alkali feldspar) and (ii) matrix (alkali feldspar, plagioclase, quartz, amphibole and biotite). Both sites comprise an interconnected network of randomly distributed trans-, intra- and intergranular microfissures affecting all rock forming minerals. Transgranular microfissures are always unfilled or partly filled by a thin film of hematite. Phenocrysts represent ample lighter areas on the autoradiography, where transgranular and intragranular microcracks occur with linear forms with average 3µm aperture and intergranular microfissures contour grain boundaries (~3µm aperture).



Figure 2. Sections of ¹⁴C-PMMA impregnated samples (left, A-D) and its corresponding autoradiographies (right, A'-D'). Area of each sample is 4.4 cm^2 and scale bars are 0.5 cm length. Samples A and B represents unaltered rocks from western border (equigranular perthite granite) and central (porphyritic monzogranite) granitic facies respectively. Samples C and D represents propylitic-altered porphyritic syenogranite (C) and equigranular perthite granite (D) from a continuous core sample from eastern border granitic facies. Autoradiographs permit to observe the spatial distribution and micrometer to decimeter heterogeneities of porous zones between different rocks. Black areas are associated to high porosity level (see text for discussion). White letters on the autoradiography (A to L) correspond to sites showed in figure 3.



Figure 3. SEM images in backscattered mode (A to L) of specific sites indicated by the white letters on autoradiographies (Figure 2, A' to D'). A- intragranular microfissures in amphibole grain (sample A) that locally coincide with cleavage plans; B- perthitic exsolution texture and twin plans of alkali feldspars (sample A) do not correspond to porous sites. Note transgranular microfissure crosscutting feldspar grain (white arrow); C- fine gained matrix (sample B) yields a narrow and tortuous interconnected network of intergranular microfissures; D and E- intragranular microfissures in mafic minerals (sample B) are associated to cleavage plans of amphibole (D) and biotite (E) and intergranular ones at grain boundaries. Mafic minerals are less fractured and altered in sample B than in sample A; F- Dark dots on autoradiography from sample B are associated to zircon and/or monazite crystals; G- highly connected network of tortuous intergranular microfissures from sample C, which is tighter than the same porous zones from sample B due to finer grain size of the matrix; H- pseudomorphic replacement of original biotite and amphibole for chlorite (sample D). Note that open cleavages are wider that on sample B; I- high porous zones (sample C) associated to crystallization of lath-shaped ilmenite particles; J- micro inclusions of hematite on feldspar grains (sample D); K- calcite veinlets and associated microfissures (sample D); L- very fine grained chlorite crystallizing around a thin microfissure. Key: amph (amphibole), K-f (alkali feldspar), qtz (quartz), bte (biotite), zir (zircon), ilm (ilmenite), chl (chlorite) and cal (calcite).

The fine grained matrix provides an interconnected network of tortuous intergranular microfissures with 1.5 to 8µm aperture (Fig. 3C), which yields a mean grey level intensity of the matrix in the autoradiography. This grey level intensity of the matrix is also provided by the presence of amphibole and biotite (in general <0.6mm size), usually less fractured and altered than in sample A, and in minor amounts to sericitization of plagioclase and slight alteration to chlorite and calcite. The intragranular microfissures of mafic minerals are mainly represented by opened cleavage plans with 1.3 to 4µm width (Fig. 3D and E). Associated quartz and alkali feldspar represent always the lower porosity minerals of the matrix on the autoradiography.

Dark dots are also a well marked porosity site, which corresponds mainly to zircon and monazite crystals (Fig. 3F).

As for the previous samples, ample light zones (low porosity) on autoradiographies of samples C and D comprise quartz and alkali feldspar. High porosity (darker) zones are mainly associated to (i) microfissures and (ii) hydrothermal alteration of original rock forming minerals. The microfissure density and width in these samples is higher than for samples A and B. It comprises a marked and connected network of trans-, intra- and intergranular pores with contrasting forms and mineral fillings, depending on rock texture.

In sample C, transgranular microfissures with 2 to 4μ m aperture have linear to slightly tortuous forms in both the rock matrix and phenocrysts (alkali feldspar and quartz). It is highly connected with a tight network of tortuous intergranular microfissures with 1 to 2μ m aperture (Fig. 3G) that follows grain boundaries. In sample D, long linear transgranular microfissures with 2.5 to 9μ m aperture (average 4μ m) predominates over all rock forming minerals, commonly connected with a network of intragranular microfissures, besides minor amounts of intergranular ones are locally observed.

Hydrothermal alteration over original (magmatic) minerals and filling of microfissures is characteristic for samples C and D, which allows the observation of ample areas with variable grey levels (and consequently porosity) on autoradiographies. It is represented mainly by the following secondary features:

(a) pseudomorphic replacement of original mafic minerals for chlorite (Fig. 3H) and sericite (\pm calcite). These minerals are associated to low grey level (high porosity) areas on autoradiographies and shows wider porosity paths in open cleavages (up to 12 μ m aperture) than in samples A and B. They are locally aligned or in clusters that can form rims around feldspar grains;

(b) destabilization of ilmenite (Fig. 3I), generate high porosity sites (up to $4\mu m$ aperture) mainly in the core of the crystals, which corresponds to dark zones on the autoradiography;

(c) micro inclusions of hematite (Fig. 3J) or very fine grained chlorite \pm sericite \pm calcite crystallization mark commonly the compositional zoning of magmatic alkali feldspars which correspond to medium grey level intensity on autoradiography. These secondary phases were observed in either the border or the core of feldspar grains as patches or over perthite exsolution structures;

(d) calcite veinlets (Fig. 3K) with up to 150µm width and very fine grained chlorite crystallized through infillings of microfissures (Fig. 3L) represent the alteration minerals in longer linear transgranular and in tortuous inter and intragranular porosity respectively;

(e) mafic microgranular enclaves (MME) were observed only locally on sample C. They are completely altered to chlorite + sericite + calcite and represents highly altered and porous zones. When present, these petrographic sites increase the porosity of the analyzed surface and comparison between original rock porosity would have no significance. For that reason, zones containing MME were excluded from total porosity quantification of that sample.

MINERALOGY OF QUANTIFIED AREAS AFTER STAINING

The main rock-forming minerals observed in the studied samples were quartz, alkali feldspar, plagioclase and mafic minerals (amphibole and biotite). The mafic mineral contents calculated on binary (black and white) images of selected areas from samples A and B obtained after digital threshold of stained surfaces are 7.4% and 3.5% respectively (Fig. 4). Quantification of mafic mineral contents in altered samples by staining were not used, however they have similar values between porphyritic (A and D, ~7%) and equigranular (B and C, ~4%) samples. Tectosilicate contents (%) are Qz=28.1 and KF=64.5 for sample A and Qz=27.3, KF=58.2 +Pl=11 for sample B.



Figure 4. Binary (black and white) image generated by threshold of unaltered samples A (A) and B (B) using Adobe Photoshop® software after selective staining. Black corresponds to mafic minerals (amphibole and biotite) contents in each sample. Scale bars are 0.5 cm length.

POROSITY QUANTIFICATION

Total rock porosity of each sample was calculated using the Autoradio© software. In the image generated during total rock porosity calculation (Fig. 5A-D), small red points correspond to zones with very low porosity (near null) that were not computed. The corresponding total rock porosity map (Fig. 5A'-D') is obtained after transformation of the logarithmic ratio grey level of autoradiographies to a linear one, which is visually an easier way to compare between different porosity values in selected areas of the samples. However, this process of transformation generates an image with inverse tonality, when compared to the autoradiography, i.e. in this case, black represent the lowest porosity areas and white the highest porosity ones.

Calculated values of connected porosity for 4.4 cm² rock surfaces are 0.5% for sample A, 0.6% for sample B, 1.7% for sample C and 1.8% for sample D. The porosity histograms of rocks represented in a log-linear scale (Fig. 6) shows similarities between samples with the same textural characteristics (porphyritic or equigranular). Images from samples A and D have the highest quantity of pixels with 0.25% porosity and samples B and C with 0.35% porosity respectively. Porosity curves increases up to 4% for unaltered rocks and up to 10% for altered rocks.

Microfissure sites from samples A and B shows 1.5 to 5.5% porosity, using a 3 pixel width for porosity profiles. The same sites from samples C and D can reach 6% when associated to calcite veinlets and 5 to 8.5% when very fine grained chlorite is present.

The mineral-specific porosity in all samples was estimated on the autoradiographies using rectangular areas with homogeneous grey-level zones in each identified mineral phase. It shows constant values between 0.2 to 0.4% for quartz and alkali feldspar in all samples. Average of mineral porosity in samples A and B was 1 to 1.8% for amphibole, 1.7 to 2% for

biotite and 12% for accessory minerals. In samples C and D mineral sites shows porosity values up to 4.5% for calcite altering mafic minerals or feldspars, 4 to 7% for sericite + chlorite + calcite altering mafic minerals, 8% for oxide + very fine grained chlorite crystallized over feldspars, 1.5 to 5% for sericitization of feldspars, 8% for destabilized ilmenite and 14% for altered microgranular mafic enclaves.

Total porosity calculation

Total porosity map



Figure 5. In the image generated by the Autoradio software during total porosity calculation (left, A-D), small red points correspond to near null porosity pixels that are not computed. The obtained total porosity maps (right, A'-D') correspond to linear grey levels, but with inverse tonalities of autoradiography, where black represent absent or low porosity. A to D and A' to D' corresponds to the same image areas showed in figure 2. Scale bars are 0.5 cm length.



Figure 6. Histogram of total rock porosity (%) calculated for samples A, B, C and D. See text for discussion.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

Natural microcracks in granitic rocks are commonly associated to (i) thermal contraction during cooling, (ii) stress relaxation during uplift or unroofing and (iii) tectonic deformation (Kowallis and Wang 1983). No tectonic deformation was visually recognized near sampling locations during field work, however infillings of secondary veinlets can generate additional microcracks in propylitic altered rocks.

¹⁴C-PMMA porosity results of total rock calculations were compared with data obtained by the same method on granitic rocks worldwide. Unaltered, fairly and strongly altered granitic rocks show commonly 0.1 to 0.5%, 0.4 to 1% and 1 to 5% porosity respectively (Siitari-Kauppi et al. 1997; Hölttä et al. 1997; Johansson et al. 1998). Consequently, the obtained data on unaltered (0.5% to 0.6%) and propylitic altered (1.7% to 1.8%) granitic samples from Lavras do Sul region are in agreement with the range of porosity values for similar rocks reported by other authors (Sardini et al. 2006).

Results of total rock porosity between unaltered rocks (A and B) are quite similar, if we take into account that sample B (inactive quarry) was exposed to surface alteration for a longer period of time (up to 50 years) than sample A (borehole). However, slightly differences in the weathering and the slight propylitic alteration between unaltered samples are possible. Surface exposition through time yields a low increase in total rock porosity as argued by other authors (Guillot et al. 2000; Thuro and Scholz 2003; Iñigo et al. 2000).

Some textural aspects between unaltered rocks could enable different values for the measured porosity. Porphyritic rocks from central facies have intergranular microfissures (allowed by the fine grained matrix) with high tortuosity that is not well developed in equigranular rocks from border facies. High tortuosity and constrictivity are commonly

interpreted as longer pathways to fluid flows. The effect of trans- and intragranular microfissures with low tortuosity and low constrictivity in both textural rocks seems to prevail over narrow and tortuous intergranular ones. As observed in the obtained data, those different textural characteristics seem to have no effective influence on the fluid flow through very low porosity media as unaltered granitic rocks. Moreover, slight increase of the measured total porosity of sample B is expected due to its higher contents of accessory minerals (zircon and monazite), which contain radioactive elements excited during sample irradiation. Concerning mafic minerals, amphibole predominates largely over biotite. These grains are in general well preserved and differences of mafic mineral contents or extension of surface areas (in clusters or as single grains) between samples do not modify their connected (total) porosity value. Total porosity histogram for these rocks is compatible with specific porosity of individual sites, which shows predominance of up to 4% porosity. The range of porosity values for mafic minerals increases linearly with open cleavages, intragranular microfissures and chloritization contents of these petrographic sites.

The main difference between samples C and D comprise also the rock texture. Both samples were collected in the same depth (borehole) and for that reason they were exposed to identical events of primary and secondary porosity formation (i.e. microcrack evolution, hydrothermal alteration and weathering). As for unaltered rocks, the occurrence of intergranular microfissures did not allowed high variations in the measured porosity between samples C and D (1.7 and 1.8%). Histograms of total porosity have higher maximal values than for unaltered rocks, and porosity values vary up to 10%. These data agree with porosity calculated for individual petrographic sites. Opened cleavages, carbonate and chlorite veinlets and diffuse alteration (chloritization, sericitization) of original minerals allows an effective increase in total porosity of these samples in comparison to values obtained for unaltered rocks.

From the bulk results we can consider the following aspects:

• spatial distribution of porosity values is dependent on the mineralogy (either primary or secondary), as reported in previous papers (Oila et al. 2005; Sardini et al. 2006);

• variable porosity values within a single mineral grain is dependent on its alteration degree;

• undeformed quartz and unaltered alkali feldspar have null to very weak porosity values and feldspar sericitization (weathered or hydrothermal) increases its porosity and total porosity of rocks;

• cleavage (mafic minerals), grain boundaries, compositional zonation (rapakivi, perthite), microcracks, degree of alteration and accessory minerals with radioactive elements are representative of distinct porosity values;

• high matic mineral contents and clusters increase conditions to form secondary porosity if they are previously altered or fractured.

The results obtained in this study shows that original porosity of granitic rocks with different textures (samples A and B) have no significant influence on the differences of diffusion (width) of later phyllic alteration halos around veins observed during field works between central and border facies granitoids.

Secondary porosity represented by propylitic altered rocks (samples C and D) have higher porosity values either in total or specific mineral quantifications between different rock textures. Propylitic alteration commonly develops in response to low water/rock ratio in ample areas of hydrothermal systems (Berger and Velde 1992; Titley 1982) and phyllic alteration, on the contrary, needs high fluid/rock ratio in narrow zones of active fluid flow (fractures, veins) to develop.

Early and widespread propylitic alteration in the studied area may have provided additional porosity for rocks due to fluid interaction (Holl et al. 1997) prior to phyllic alteration stage through veins, but the variability of diffusion width observed on alteration halos between granitic facies might be produced during phyllic alteration. If true, central and border facies were influenced by different fluid/rock ratio or fluid composition during phyllic alteration stage. That hypothesis must also consider variations in the hydrothermal products, timing between granitic facies emplacement and/or paleoenvironment of rocks (depth, superimposing alteration stages, tectonic deformation and location within the granitic body). Moreover, microgranular mafic enclaves (MME) commonly found in the border facies are also highly porous zones that if present can locally contribute to increase the hydrothermal fluid diffusion.

The ¹⁴C-polymethylmethacrylate (¹⁴C-PMMA) impregnation method, coupled with petrographic (optical and SEM) observations and digital image processing provides a precise way to identify and quantify the porosity heterogeneities in hydrothermally altered rocks and specific minerals. The modeling of fluid flows and evolution of porosity in different stages during hydrothermal alteration is also possible. The initial porosity (fairly altered, unaltered) and porosity generated during early alteration stages (propylitic) of these granitic rocks obtained by the ¹⁴C-PMMA method should be compared with other hydrothermal stages/environments (phyllic alteration, around vein selvages) within the same locations to

test the observation of porosity evolution until its final stages. The recognition and quantification of the connective network and of alteration products observed in this study can be also used as a data basis for calculation of mass balance of alteration.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was partly funded by PRONEX/FAPERGS (project 04/0825.3). The authors wish to thank Companhia Brasileira do Cobre (CBC) and Companhia Riograndense de Mineração (CRM) to provide access to drill core samples. Everton M. Bongiolo also thanks CNPq for Ph.D. scholarship and CAPES-COFECUB project (349-01/2003).

RESUMO

Este trabalho é uma aplicação do método ¹⁴C-Polimetilmetacrilato na comparação da evolução da porosidade entre granitos não alterados e propilitizados, utilizando amostras da região de Lavras do Sul, Brasil. Este método, quando associado a análises por petrografia ótica, eletrônica e processamento digital de imagens tem a vantagem de fornecer, além da porosidade total, a quantificação e identificação da porosidade em locais específicos das rochas. A partir da petrografia foi possível identificar e quantificar os diferentes tipos de poros presentes nas rochas (microfraturas, limites de grãos, alteração de minerais, etc). Os resultados mostram que granitos não alterados têm porosidade de 0,5 a 0,6% e granitos propilitizados 1,7 a 1,8%, com valores semelhantes para rochas de texturas diferentes. A porosidade das rochas alteradas aumenta, principalmente, devido à porosidade dos minerais neoformados como clorita, calcita e sericita e de microfraturas. Observações de campo mostram que halos de alteração fílica, posteriores à propilitização, são maiores em rochas equigranulares do que em porfiríticas, o que não pode ser explicado pela porosidade original destas rochas. A difusão diferencial da alteração fílica foi, portanto, condicionada por variações estruturais ou da razão fluido/rocha entre as facies equigranular e porfirítica durante este estágio hidrotermal posterior.

REFERENCES

BONGIOLO EM. 2002. Mineralização de ouro da região de Lavras do Sul/RS e alteração hidrotermal associada. MSc Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

- DUBOIS C, COUCHOT P, ALVAREZ CALLEJA A, BOEGLIN E and CHAMBAUDET A. 1998. Specific mercury porosimetry for low-porosity materials. Meas Sci Technol 9:2016-2022.
- GASTAL MCP and LAFON JM. 1998. Gênese e evolução dos granitóides metaluminosos de afinidade alcalina da porção oeste do escudo Sul-riograndense: Geoquímica e isótopos de Rb-Sr e Pb-Pb. Rev Bras de Geocienc 28(1):11-28.
- GUILLOT L, SIITARI-KAUPPI M, HELLMUTH K-H, DUBOIS C, ROSSY M and GAVIGLIO P. 2000. Porosity changes in a granite close to quarry faces: quantification and distribution by ¹⁴C-MMA and Hg porosimetries. Eur Phys J AP 9: 137-146.
- HELLMUTH K-H, SIITARI-KAUPPI M and LINDBERG A. 1993. Study of porosity and migration pathways in crystalline rocks by impregnation with ¹⁴C-polymethylmetacrylate. J of Contam Hydrol 13: 403-418.
- HELLMUTH K-H, LUKKARINEN S and SIITARI-KAUPPI M. 1994. Rock matrix studies with carbon-14-polymethylmetacrylate (PMMA): been method development and applications. Isot Environ Healt S 30: 47-60.
- HOLL A, ALTHAUS E, LEMPP C and NATAU O. 1997. The petrophysical behavior of crustal rocks under the influence of fluids. Tectonoph 275: 253-260.
- HÖLTTÄ P, SIITARI-KAUPPI M, HAKANEN M, HUITTI T, HAUTOJÄRVI A and LINDBERG A. 1997. Radionuclide transport and retardation in rock fracture and crushed rock column experiments. J of Contam Hydrol 26: 135-145.
- HUTCHISON CS. 1974. Laboratory handbook of petrographic techniques, New York, John Wiley, 527 p.
- IÑIGO AC, VICENTE MA and RIVES V. 2000. Weathering and decay of granitic rocks: its relation to their pore network. Mech Mater 32: 555-560.
- JOHANSSON H, SIITARI-KAUPPI M, SKÅLBERG M and TULLBORG EL. 1998. Diffusion pathways in crystalline rock-examples from Äspö-diorite and fine-grained granite. J of Contam Hydrol 35: 41-53.
- KOWALLIS BJ and WANG HF. 1983. Microcrack study of granitic cores from Illinois deep borehole UPH-3. J Geophys Res 88: 7373-7380.
- MÜLLER G. 1967. Methods in sedimentary petrology. In: ENGELHARDT WV et al. (Ed.), Sedimentary petrology, v. I, Schweizerbart'sche, Stuttgart, p. 163-167.
- NARDI LVS. 1984. Geochemistry and Petrology of the Lavras Granite Complex, RS, Brazil. PhD Thesis, University of London, London.

- OILA E, SARDINI P, SIITARI-KAUPPI M and HELLMUTH K-H. 2005. The ¹⁴Cpolymethylmetacrylate (PMMA) impregnation method and image analysis as a tool for porosity characterization of rock-forming minerals. In: HARVEY PK et al. (Ed.). Petrophysical properties of crystalline rocks. Geol Soc London S Publ 240: 335-342.
- PRÊT D. 2002. Nouvelles méthodes quantitatives de cartographie de la minéralogie et de la porosité dans les mineraux argileux: application aux bentonites compactées des barrières ouvragées. PhD Thesis, Université de Poitiers, Poitiers.
- REMUS MVD, HARTMANN LA, MCNAUGHTON NJ and GROVES DI. 2000. Distal Magmatic-Hydrothermal Origin for the Camaquã Cu (Au-Ag) and Santa Maria Pb, Zn (Cu-Ag) Deposits, Southern Brazil. Gondwana Res 3(2): 155-174.
- SARDINI P, SIITARI-KAUPPI M, BEAUFORT D and HELLMUTH K-H. 2006. On the connected porosity of mineral aggregates in crystalline rocks. Am Miner 91:1069-1080.
- SIITARI-KAUPPI M, LINDBERG A, HELLMUTH K-H, TIMONEN J, VÄÄTÄINEN K, HARTIKAINEN J and HARTIKAINEN K. 1997. The effect of microscale pore structure on matrix diffusion – a site specific study of tonalite. J of Contam Hydrol 26: 147-158.
- SIITARI-KAUPPI M. 2002. Development of ¹⁴C-polymethylmetacrylate method for the characterization of low porosity media. PhD Thesis, University of Helsinki, Helsinki.
- SCHILD M, SIEGESMUND, S, VOLLBRECHT, A and MAZUREK, M. 2001. Characterization of granite matrix porosity and pore-space geometry by *in situ* and laboratory methods. Geophys J Int 146: 111-125.
- THURO K and SCHOLZ M. 2003. Deep weathering and alteration in granites a product of coupled processes. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON COUPLED T-H-M-C IN GEOSYSTEMS: FUNDAMENTALS, MODELLING, EXPERIMENTS AND APPLICATION, 1., Stockholm. Proceedings... Stockholm: Royal Institute of Technology (KTH) 2003, p. 1-6.
- TREUTLER HC and FREYER K. 1988. Die quantitative autoradiographie als methode der radioaktivitatsmessung. Isotopenpraxis 24: 220-223.
- YUE ZQ, SHANG YJ, HU RL and TU XB. Five test methods for porosity of completely decomposed granite in Hong Kong. Int J Rock Mech Min Sci 41(3):1-8.

Capítulo 7

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O distrito mineiro de Lavras do Sul compreende prospectos contendo Au-Cu (±Pb, Zn, Ag) em uma seqüência plutono-vulcânica neoproterozóica no Sul do Brasil. As mineralizações ocorrem em veios e brechas de quartzo com direção preferencial N40°W a E-W e em halos hidrotermais nas encaixantes.

Os principais minerais de alteração nas zonas mineralizadas dos granitóides são quartzo, pirita e argilominerais dioctaédricos. Estes últimos vêm sendo descritos historicamente como uma fase *sericítica* homogênea. O estudo detalhado por petrografia ótica e eletrônica (MEV), análises químicas e difratometria de raios X, permitiu a identificação precisa dos componentes agrupados no termo *sericita*.

A partir da difratometria de raios X, foram utilizados índices de cristalinidade comparativos medidos no pico d_{00l} para a individualização de minerais contendo ou não fases expansíveis. Nesta fase, foi possível a observação de 3 grupos principais de argilominerais dioctaédricos: (i) fengita/mica (<0.2°20 FWHM), (ii) ilita (0.22 a 0.3°20 FWHM) e interestratificados ilita-esmectita (0.29 a 1.18°20 FWHM). Decomposições de difratogramas e comparações com simulações teóricas obtidas com softwares específicos (DECOMPXR e Newmod®, respectivamente) mostram que os interestratificados são predominantemente do tipo ordenado (R≥1) e raramente (2 amostras) do tipo ordenado regular (R=1), com conteúdos de 80 a 95% de ilita. Além disso, as decomposições de difratogramas em diversas amostras apontam para misturas entre estas fases em diferentes proporções.

Análises químicas demonstram claramente as diferenças composicionais entre estes componentes, permitindo a distinção entre fengita e ilita em amostras com índice de cristalinidade ambíguos (próximos a $0.2^{\circ}20$ FWHM). As cargas intralamelares médias dos membros finais são 0.94 por $O_{10}(OH)_2$ para fengita, 0.85 por $O_{10}(OH)_2$ para ilita e de 0.74 por $O_{10}(OH)_2$ para interestratificados I/S, sendo que cargas intralamelares intermediárias entre todos os componentes foram encontradas, evidenciando as misturas de fases minerais em uma mesma amostra.

Observações petrográficas mostram uma evolução espacial e temporal das fases dioctaédricas. Fengita e ilita são predominantes na fácies de borda oeste do complexo granítico, e vão sendo progressivamente substituídas por interestratificados I/S em direção à Leste da área de estudo, tanto a partir de reinfiltrações de veios e seus halos de alteração

associados quanto pela recristalização de cristais de fengita pré-existentes. A fengita é caracterizada por cristais grandes e hexagonais (euédricos), enquanto que os interestratificados I/S são associados a cristais menores em forma de ripas, o que é compatível com as análises químicas e politipos observados por difratometria de raios X (fengita 2M₁ e I/S 1M). A ilita compreende características intermediárias entre os dois extremos, devido à sua ocorrência associada a ambos os casos.

Os minerais dioctaédricos descritos fazem parte do estágio de alteração do tipo fílica, descrito anteriormente por inúmeros autores em depósitos do tipo pórfiro e epitermal. A ocorrência de minerais com formas bem cristalizadas e estáveis a temperaturas mais altas (fengita) nas zonas a Oeste do complexo granítico indica que estas zonas representam as porções mais profundas do corpo granítico afetadas por fraturas regionais. Nestes locais, as decomposições de difratogramas mostram que a cristalinidade da fengita não varia com aumento da distância das fraturas (~30cm), ao contrário das zonas à Leste, onde os componentes esmectíticos aumentam em volume com aumento da distância dos veios (~30cm). A superposição de um estágio de alteração com características de temperatura e domínios de estabilidade mais baixos demonstra que os paleocondutos de fluxo ativo de fluidos (alta razão F/R), materializados pelos veios e brechas de quartzo ocorreu em estágios diferentes, durante o resfriamento, recarga e/ou colapso geral do sistema hidrotermal, mesmo que estes possam cristalizar em eventos hidrotermais intermitentes em condições de metaestabilidade. As texturas de veios de quartzo mais estáveis (drusas) à Oeste, superimpostas por texturas típicas de desequilíbrio em ambientes epitermais à Leste (bandamentos coloformes, crustiformes, zonações, etc) apóiam estas observações de níveis crustais mais rasos e que interagiram com um maior volume de fluidos meteóricos na borda leste do complexo granítico.

As inclusões fluidas de veios e cristais de quartzo nos granitóides encaixantes da fácies de borda leste, indicam predominância de fases aquosas (L e L+V) com média a baixa salinidade e temperatura (<22% eq. NaCl; Th= 60-200°C) e raras inclusões hipersalinas de maior temperatura (29 a 41% eq. NaCl; Th= 150-336°C). A intensa superposição de estágios de cristalização de quartzo + argilominerais dioctaédricos não permitiu o uso de pares minerais para obtenção de temperaturas confiáveis entre estas fases (desequilíbrio de fases). Os dados de temperatura de cristalização para os minerais dioctaédricos obtidos na literatura e a variação da T_h medida em inclusões fluidas estão em acordo e, portanto, foram usados para os cálculos da composição dos fluidos envolvidos nesta fase de alteração (fengita e ilita entre

200-350°C; I/S <200°C). Neste caso, as raras inclusões fluidas de temperatura mais alta seriam associadas ao estágio precoce, superposto pelas inclusões fluidas de menor temperatura

Dados isotópicos de oxigênio e hidrogênio demonstram que a fengita cristalizou com predomínio de fluidos magmáticos com pouca interação de fluidos meteóricos. O cálculo da composição isotópica dos fluidos meteóricos em equilíbrio, utilizando um intervalo de temperatura de cristalização entre 200 e 350°C mostra valores de δ^{18} O entre -1,9 e +6,6‰ e de δ D entre -115 a -68‰. Já as amostras contendo predominantemente interestratificados I/S, mesmo contendo ainda um componente magmático, foram influenciadas por volumes maiores de fluidos meteóricos. A composição isotópica destes fluidos meteóricos foi calculada, com valores de δ^{18} O entre -10 e +2‰ e δ D entre -53 e -13‰, usando um intervalo de temperatura de 60 a 200°C para a cristalização destas fases.

Amostras contendo predominantemente cristais de fengita que contêm quantidades subordinadas de ilita (decomposições de difratogramas) exemplificam estas variações de composição isotópica, sendo que os cristais maiores de fengita são empobrecidos em oxigênio e enriquecidos em hidrogênio ($\delta^{18}O = +3,9\%$; $\delta D = -32\%$) em comparação com a fase predominantemente ilítica ($\delta^{18}O = +6,4\%$; $\delta D = -70\%$).

As zonas mineralizadas nos granitóides (veios e halos de alteração) têm a mesma orientação que as observadas nas rochas vulcanogênicas. Porém, estas evoluem no tempo de assembléias dominadas por minerais dioctaédricos (granitóides) para assembléias dominadas por clorita ±calcita (rochas vulcanogênicas), associada à evolução da composição do fluido (ácido para neutro) e/ou colapso do sistema hidrotermal.

O uso de técnicas de isótopos estáveis (O-H) e inclusões fluidas permitiram a caracterização dos fluidos hidrotermais envolvidos na cristalização da clorita e dos veios de quartzo das rochas vulcanogênicas. As inclusões fluidas nestes veios são aquosas monofásicas a bifásicas (L e L+V). Não foram obtidos dados microtermométricos nas inclusões bifásicas, porém o equilíbrio petrográfico destas com inclusões monofásicas aquosas ($\leq 60^{\circ}$ C) sugerem que a variação de temperatura de cristalização do quartzo nestes veios segue o intervalo observado para as IF de menor temperatura nos veios dos granitóides (Th= 60-200°C). O quartzo cristalizado em veios nas rochas vulcanogênicas são depletados em δ^{18} O (+1,2 a +3,4‰) em relação aos dos granitóides (δ^{18} O= +5,8 a +9,4‰), o que indica variação de processos ou tempo, sendo o mesmo comportamento observado para a clorita em equilíbrio.

Os cálculos de composição do fluido em equilíbrio com ambos minerais têm fonte distinta dos envolvidos na cristalização de fengita e ilita. A cristalização de clorita e o quartzo nas rochas vulcanogênicas ($\delta^{18}O_{qtz-clo}$ = 216-269°C; IF= 60-200°C) foram influenciados predominantemente por fluidos meteóricos de latitudes polares, caracterizados por valores isotópicos altamente depletados em relação ao $\delta^{18}O$ (ca. -20‰). A possibilidade de influência glacial em depósitos sedimentares neoproterozóicos na região de Lavras do Sul foi sugerida anteriormente, mas nunca comprovada. Reconstruções paleogeográficas mundiais baseadas em paleomagnetismo, observações de campo e valores de $\delta^{13}C$ em carbonatos publicadas por diversos autores, indicam que os crátons Rio de la Plata e Kalahari se situavam em latitudes próximas às polares há aproximadamente 600Ma, implicando na localização da área de estudo na época em questão. Além disso, depósitos de origem glacial de mesma idade são encontrados no Uruguai e na Namíbia.

A mistura deste fluido depletado em relação ao δ^{18} O, possivelmente com fluidos magmáticos, é evidenciada por uma variação característica de δ^{18} O e δ D, similar às observadas em sistemas hidrotermais dominados por fluidos meteóricos de pH neutro com extrema interação com as rochas encaixantes, como os sistemas geotérmicos atuais ou depósitos epitermais tipo baixa sulfetação. Nestes ambientes, é comum a presença de inclusões fluidas gasosas com CO₂ associadas às aquosas com evidências de *boiling*. Nos veios e rochas analisadas estas IF gasosas não foram observadas, e o único indício petrográfico de *boiling* em veios ricos em clorita é a presença localizada de calcita em "lâmina" (*bladed calcite*) e seus pseudomorfos de quartzo.

A composição isotópica das rochas e argilominerais ricos em I/S mostram uma leve tendência a seguir a mesma linha de mistura com os fluidos que cristalizaram a clorita, porém em sentido inverso. Se tomarmos como base o posicionamento do corpo granítico (T= 696°C, geotermômetro $\delta^{18}O_{qtz-kf}$) como o estágio precoce de alteração devido à intrusão deste nas rochas vulcanogênicas (i.e. alteração potássica) e a ocorrência de minerais de alta temperatura em veios e encaixantes da zona Oeste (fengita), o fluxo de fluidos de composição magmática seguiria de Oeste para Leste. Já a ocorrência predominante de interestratificados I/S nas zonas à Leste do complexo granítico, em fases posteriores e nos mesmos paleocondutos, indica uma mudança da polaridade do fluxo de fluidos, neste caso de Leste para Oeste. Os dados em interestratificados concordam com observações de campo em relação à clorita. Este mineral forma largos halos de alteração nas encaixantes principalmente nas rochas vulcanogênicas e na fácies de borda leste dos granitóides, sendo que em direção às zonas centrais e à Oeste da

área de estudo, apenas vênulas de clorita (±calcita) são associadas ao mesmo estágio de alteração. Esta informação fornece evidências que os fluidos associados a este estágio de alteração interagiram fortemente com as rochas encaixantes vulcanogênicas, ricas em clorita, com intensidade de interação diminuindo progressivamente para Oeste (fluxo de fluidos de Leste para Oeste).

Os estágios de alta temperatura observados na região são associados à alteração potássica nas rochas vulcanogênicas e a veios contendo actinolita e turmalina, tanto nestas últimas quanto na borda leste do complexo granítico. A ocorrência de paragêneses de alta temperatura associada a um estágio tardi-magmático ($\delta^{18}O_{act}$ = +2,6 a +3,5‰; δD_{act} = -95 a - 89‰) nas zonas de contato não descarta a hipótese da ocorrência de outros corpos subvulcânicos a leste do local, visto a natureza multi-intrusiva da seqüência vulcânica. A ausência da clássica paragênese de alteração do tipo potássica no corpo granítico principal sugere que a cúpula granítica foi erodida e/ou que, apesar da clara influência destas rochas na evolução das paragêneses observadas, elas não são as únicas responsáveis pela energia térmica que manteve a circulação de fluidos e gerou a alteração hidrotermal na área de estudo. Se esta última hipótese é verdadeira, sugere-se que trabalhos de prospecção sejam executados nas zonas de contato entre granitos e rochas vulcanogênicas, tanto a Nordeste quanto à Sudeste.

O estágio de alteração menos intenso é associado à propilitização que, ao contrário da alteração fílica (convecção), é formada sob regimes condutivos de dissipação da energia térmica gerada por um corpo intrusivo (similar à alteração potássica). Este estágio de alteração afeta um grande volume de rochas sob regime de baixa razão F/R, ou seja utiliza o fluido aprisionado na porosidade destas para evoluir. As paragêneses geradas nesta fase são predominantemente representados à cristalização de clorita a partir dos minerais máficos originais das rochas, associada a epidoto e carbonato.

A partir da observação de campo que os granitóides da fácies de borda (pertita granitos equigranulares) do complexo granítico continham halos de alteração (fílica) mais espessos que a fácies de núcleo (granodioritos porfíriticos), foi executado um trabalho de caracterização e comparação da porosidade original e da porosidade associada à alteração propilítica nestas rochas.

Os resultados da quantificação de porosidade pelo método ¹⁴C-PMMA mostram valores similares entre fácies de borda e de núcleo em rochas não alteradas (0,5% equigranular; 0,6% porfirítica). Rochas associadas à alteração propilítica de texturas

diferentes mostram um aumento significativo de porosidade em comparação com as rochas não alteradas, porém estes valores são similares para texturas diferentes (1,7% porfirítica; 1,8% equigranular). Estes dados não corroboram as observações de campo e, portanto, halos de alteração diferenciados entre fácies as graníticas devem ter origem em variações locais durante a alteração fílica. A caracterização da porosidade por petrografia eletrônica de varredura (MEV) e tratamento digital de imagens indica que os próprios minerais gerados durante a alteração propilítica aumentam a porosidade original das rochas antes da formação dos veios e halos de alteração fílica. Estas observações devem ser comparadas com estudos futuros em amostras da alteração fílica pelo mesmo método, para a obtenção de parâmetros de razão fluido/rocha e cálculos de balanço de massa durante os diferentes estágios de alteração.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho são feitas as seguintes conclusões:

• O sistema hidrotermal de Lavras do Sul evoluiu a partir da intrusão granítica (T=696°C) nas rochas vulcanogênicas, com geração das alterações potássica e propilítica;

Os veios de alta temperatura (até 380°C) nos granitóides da zona de contato são associados à cristalização de actinolita em estágio tardi-magmático (δ¹⁸O-δD_{act});

• A alteração propilítica aumenta a porosidade inicial dos granitóides de 0,5-0,6% para 1,7-1,8%, associada principalmente aos próprios minerais de alteração (variação de razão F/R, superposição de eventos hidrotermais, diferença temporal);

• Os veios relacionados à alteração fílica posterior são representados por minerais dioctaédricos nos granitóides e por clorita nas rochas vulcanogênicas. Estes veios correspondem à materialização de paleocondutos de fluxo hidrotermal intenso, gerados a partir de estruturas maiores regionais;

• A evolução da alteração fílica passa de condições ácidas nos granitóides (cristalização de fases dioctaédricas) a neutras nas rochas vulcanogênicas (cristalização de clorita);

• Os halos de alteração fílica mais espessos na fácies de borda dos granitóides não são associados à diferenças na porosidade original das rochas, sendo provavelmente formada a partir de variações locais durante este estágio de alteração;

• Os minerais dioctaédricos de alteração em veios/fraturas e rocha encaixante nos granitóides compreendem fengita, ilita e interestratificados I/S (R≥1) com conteúdos de ilita de 80 a 95%;

• A distribuição espacial dos componentes diocta édricos mostra predominância de fengita bem cristalizada do politipo $2M_1$ nas zonas a Oeste do complexo granítico, que são afetadas por um estágio de alteração posterior contendo ilita e I/S em ripas (*lath-shaped*) do politipo 1M nas zonas à Leste;

• Cristais de quartzo em veios e em granitóides encaixantes têm inclusões fluidas predominantemente aquosas monofásicas (≤60°C) e bifásicas (<22% eq. NaCl; Th= 60-200°C), com raras hipersalinas (29 a 41% eq. NaCl; Th= 150-336°C);

 Nos veios de quartzo das rochas vulcanogênicas predominam inclusões fluidas aquosas monofásicas (≤60°C) e bifásicas, porém nestas últimas não foi possível a microtermometria;

• As temperaturas de cristalização dos minerais dioctaédricos, baseados na microtermometria de inclusões fluidas e isótopos estáveis (O-H) são de 200 a 350°C para fengita e ilita e de <200°C para interestratificados I/S;

• A temperatura calculada para a cristalização de clorita em veios nas rochas vulcanogênicas é de 216 a 269°C, porém podem ser menores, visto a associação do quartzo com IF monofásicas aquosas (T≤60°C);

• Veios de quartzo das rochas vulcanogênicas são empobrecidos em δ^{18} O em relação aos dos granitóides, sugerindo fluidos/eventos de origem distinta para cristalização destes veios;

• Os fluidos envolvidos na cristalização de fengita são predominantemente magmáticos, enquanto que os que cristalizaram clorita e I/S compreendem misturas de águas magmáticas e meteóricas em diversas proporções;

• Os fluidos em equilíbrio com a clorita é extremamente depletado em δ^{18} O, indicando um componente meteórico de latitudes polares;

• A variação das composições isotópicas da clorita associado aos veios das rochas vulcanogênicas mostra uma variação do oxigênio similar a observada em ambientes de depósitos epitermais de baixa sulfetação;

• clorita e calcita são associados aos estágios finais de alteração em veios, com fluxo de fluidos de Leste para Oeste. A presença de dolomita em algumas amostras pode indicar estágios finas de colapso do sistema, sendo estes últimos veios comumente estéreis.

Referências

- Almeida, F.F.M. de; Hasuy, I.; Brito Neves, B.B.& Fuck, R.A. 1977. Províncias Estruturais Brasileiras. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO NORDESTE, 8., 1977, Campina Grande. Atas... Campina Grande, SBG, p. 363-391.
- Arribas Jr., A. 1995. Characteristics of high sulfidation epithermal deposits, and their relation to magmatic fluid. **Mineralogical Society of Canada Short Course Notes**, **23**:419-454.
- Babinski, M.; Chemale Jr., F.; Hartmann, L.A.; Van Schmus, W.R. & Silva, L.C. da 1996. Juvenile accretion at 750-700 Ma in southern Brazil. **Geology**, **24**(5): 439-442.
- Beane, R.E. 1982. Hydrothermal alteration in silicate rocks, southwestern North America. In: Titley, S.R. (eds.). Advances in Geology of the porphyry copper deposits. SNA University of Arizona Press, Tucson, Arizona, p.117-137.
- Berger, G. & Velde, B. 1992. Chemical parameters controlling the propylitic and argilic alteration process. European Journal of Mineralogy, 4:1439-1454.
- Bigeleisen, J.; Perlman, M.L. & Prosser, H.C. 1952. Conversion of hydrogenic materials to hydrogen for isotopic analysis. **Analytical Chemistry**, **24**, 1356-1357.
- Bird, D.K.; Schiffman, P.; Elders, W.A.; Williams, A.E. & McDowell, S.D. 1984. Calcsilicate mineralization in active geothermal systems. **Economic Geology**, **79**:671-695.
- Bodnar, R.J. 2003. Introduction to aqueous-electrolyte fluid inclusions. In: Samson, I.; Anderson, A. & Marshall, D. (eds.). Fluid Inclusions – Analysis and interpretation. Vancouver, Mineralogical Association of Canada Short Course Series, 32:81-100.
- Bongiolo, E.M. 2002. Mineralização de ouro da região de Lavras do Sul/RS e alteração hidrotermal associada. Porto Alegre. 131p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Bonorino, F.G. 1959. Hydrothermal alteration in the Front Range mineral belt, Colorado. Geological Society of America Bulletin, 70:53-90.
- 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.
- Cathelineau, M. & Nieva, D. 1985. A chlorite solid solution geothermomeer. The Los Azufres (Mexico) geothermal system. Contributions to Mineralogy and Petrology, 91, 235-244.
- Cathelineau, M. 1988. Cation site occupancy of chlorites and illites as a function of temperature. Clays and Clay Minerals, 23: 471-485.
- Cathles, L.M.; Erendi, A.H. J. & Barrie, T. 1997. How long can a hydrothermal system be sustained by a single intrusive event? Economic Geology, 92:766-771.

- Chemale Jr., F. 2000. Evolução geológica do Escudo Sul-rio-grandense. In: Holz, M. & De Ros, L. F. (eds.). Geologia e Estratigrafia do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Editora Gráfica da UFRGS, p. 3-44.
- Chemale Jr, F.; Hartmann, L.A. & Silva, L.C. 1995. Stratigraphy and tectonism of Brasiliano Cycle in southern Brazil. Communications of Geological Survey of Namibia, 10:151-166.
- Clayton, R.N. & Mayeda, T.D. 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for analysis. Geochimica and Cosmopolitan Acta, 27:43-52.
- Cooke, D.R. & Simmons, S.F. 2000. Characteristics and genesis of ephitermal gold deposits. Society of Economic Geologists Review, 13:221-244.
- Creasey, S.C. 1959. Some phase relations in hydrothermally altered rock of porphyry copper deposits. **Economic Geology**, **54**:351-373.
- Creasey, S.C. 1966. Hydrothermal alteration. In: Titley, S.R. & Hicks, C.L. (eds.). Geology of the porphyry copper deposits. SNA University of Arizona Press, Tucson, Arizona, p. 51-75.
- De Liz, J.; Lima, E.F.; Nardi, L.V.S; Hartmann, L.A.; Sommer, C.A. & Gonçalves, C.R.H. 2004. Aspectos petrográficos e composicionais do sistema multi-intrusivo da Associação Shoshonitica Lavras do Sul (RS) e seu potencial para mineralizações de ouro e sulfetos. Revista Brasileira de Geociências, 34(4), 539-552.
- Dowling, K. & Morrison, G.W. 1989. Application of quartz textures to the classification of gold deposits using North Queensland examples. Economic Geology Monograph, 6:342–355.
- Essene, E.J. & Peacor, D.R. 1995. Clay mineral thermometry. A critical perspective. Clays and Clay Minerals, 43(5):540-553.
- Fernandes, L.A.D.; Menegat, R.; Costa, A.F.U.; Koester, E.; Porcher, C.C.; Tommasi, A.; Kraemer, G.; Ramgrab, G. & Camozzato, E. 1995. Evolução tectônica do Cinturão Dom Feliciano no Escudo Sul-rio-grandense: Parte I – Uma contribuição a partir do registro geológico. Revista Brasileira de Geociências, 25(4): 351-374.
- Fragoso-Cesar, A.R.S. 1991. Tectônica de placas no Ciclo Brasiliano. As orogenias dos cinturões Dom Feliciano e Ribeira no Rio Grande do Sul. São Paulo. 367f. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Fragoso-Cesar, A.R.S.; Lavina, E.L.C.; Paim, P.S.G. & Faccini, U.F. 1984. A antefossa molássica do Cinturão Dom Feliciano no Escudo do Rio Grande do Sul. In:

CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33., 1984, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro, SBG. v. 7, p. 3372-3283.

- Gastal, M.C.P. 1997. Suíte Intrusiva Saibro, RS: Avaliação de um modelo petrológico. Porto Alegre. 395f. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Gastal, M.C.P. & Lafon, J.M. 1998. Gênese e evolução dos granitóides metaluminosos de afinidade alcalina da porção oeste do escudo Sul-riograndense: Geoquímica e isótopos de Rb-Sr e Pb-Pb. Revista Brasileira de Geociências, 28(1): 11-28.
- Giggenbach, W.F. 1992. Magma degassing and mineral deposition in hydrothermal systems along convergent plate boundaries. **Economic Geology**, **97**:1927-1944.
- Guilbert, J.M. & Lowell, J.D. 1974. Variations in zoning patterns in porphyry ore deposits. Canadian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin, 67:99-109.
- Gresse, P.G.; Chemale Jr., F.; Silva, L.C.; Walraven, F. & Hartmann, L.A. 1996. Late- to post- orogenic basins of the Pan-African-Brasiliano collision orogen in southern Africa and southern Brazil. **Basin Research**, **8**: 157-171.
- Hedenquist, J.W. 1987. Mineralization associated to volcanic-related hydrothermal systems in the Circum-Pacific basin: Circum-Pacific. In: ENERGY AND MINERAL RESOURCES CONFERENCE, 4th, Singapure, Transactions, p. 513-524.
- Hedenquist, J.W. 1997. Epithermal gold deposits: Styles, characteristics and exploration. Australia. 139p. University of Western Australia Short Course.
- Hedenquist, J.W.; Arribas Jr., A. & Reynolds, T.J. 1998. Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system: Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines. Economic Geology, 93(4):373-404.
- Hedenquist, J.W.; Arribas Jr., A. & Gonzalez-Urien, E. 2000. Exploration for epitermal gold deposits. In: Hagemann, S.G. & Brown, P.E. (eds.). Gold in 2000. Society of Economic Geologists Reviews 13, p. 245-277.
- Hedenquist, J.W. & Lowenstern, J.B. 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. **Nature**, **370**:519-527.
- Henley, R.W. & Ellis, A.J. 1983. Geothermal systems ancient and modern. Earth Science Reviews, 19:1-50.
- Horton, D.G. 1985. Mixed-layer illite/smectite as a paleotemperature indicator in the Amethyst vein system, Creede District, Colorado, USA. Contributions to Mineralogy and Petrolology, 91:171-179.

- Hsieh, J.C.C. & Yapp, C.J. 1999. Hydrogen isotope exchange in halloysite: insight from room temperature experiments. Clays and Clay Minerals, 47:811-816.
- Hutcheon, I.; Caritat, P. de & Abercrombie, H.J. 1995. Clay minerals: Equilibrium models and temperature indicators. In: Lentz, D.R. (ed.). Alteration and alteration processes associated with ore-forming systems. Geological Association of Canada Short Course Notes, 11:43-67.
- Inoue, A. 1995. Formation of clay minerals in hydrothermal environments. In: Velde, B. (ed.). **Origin and mineralogy of clays.** Springer Verlag, p. 268-329.
- Jannas, R.R., Beane, R.E., Ahler, B.A. & Brosnahan, D.R. 1990. Gold and copper mineralization at the El Indio deposit, Chile. Journal of Geochemical Exploration, 36:233-266.
- Jiang, W.T.; Peacor, D.R. & Buseck, P.R. 1994. Chlorite geothermometry? Contamination and apparent octahedral vacancies. Clays and Clays Minerals, 42(5):593-605.
- Kaul, P.F.T. 1975. Distrito Aurífero de Lavras do Sul (RS) Histórico dos trabalhos de pesquisa e exploração. Mineração e Metalurgia, 364: 18-22.
- Kaul, P.F.T. & Rheinheimer, D. 1974. Projeto Ouro no Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Relatório Final em Convênio CPRM/DNPM, 290 p.
- Lanson, B. & Besson, G. 1992. Characterization of the end of smectite-to-llite transformation; decomposition of X-ray patterns. Clays and Clay Minerals, 40:40-52.
- Lima, E. F. & Nardi, L.V.S. 1991. Os lamprófiros espessartíticos da Associação Shoshonítica Lavras do Sul, RS. Geochimica Brasiliensis, 1/2: 117-131.
- Lima, E.F. & Nardi, L.V.S. 1996. Leucodioritos cumuláticos da Associação Shoshonítica Lavras do Sul: uma evidência de cristalização fracionada. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37., 1996, Salvador. Anais... Salvador, SBG. v. 2, p. 43-44.
- Lindgren, W. 1933. Mineral Deposits. 4th Edition, New York, McGraw-Hill, 930p.
- Lowell, J.D. & Guilbert, J.M. 1970. Lateral and vertical alteration and mineralization zoning in porphyry ore deposits. **Economic Geology**, **65**:373-408.
- Martínez-Serrano, R.G. 2002. Chemical variations in hydrothermal minerals of the Los Humeros geothermal system, Mexico. Geothermics, 31(5):579-612.
- McMillan, W.J. & Panteleyev, A. 1988. Porphyry copper deposits. In: Roberts, R.G. & Sheahan, P.A. (eds.). Ore deposit models. Geoscience Canada Reprint Series 3, p. 45-58.

- Mexias, A.S. 1990. O Sistema Hidrotermal Fóssil de Volta Grande Lavras do Sul. Porto Alegre. 182f. Dissertação de Mestrado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Mexias, A.S. 2000. Alteração Hidrotermal e Mineralização de Ouro Associada no Distrito Aurífero de Lavras do Sul/RS - A área do Bloco do Butiá. Porto Alegre. 360 f. Tese de doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Mexias, A.S.; Formoso, M.L.L.; Meunier, A. & Beaufort, D. 1990a. O Sistema Hidrotermal Fóssil de Volta Grande – Lavras do Sul/RS. Parte I – Petrografia do Hidrotermalismo. Geochimica Brasiliensis, 4(2): 139-157.
- Mexias, A.S.; Formoso, M.L.L.; Meunier, A. & Beaufort, D. 1990b. O Sistema Hidrotermal Fóssil de Volta Grande – Lavras do Sul/RS. Parte II – Geoquímica das cloritas. Geochimica Brasiliensis, 4(2): 159-174.
- Mexias, A.S.; Berger, G.; Gomes, M.E.B.; Formoso, M.L.L.; Dani, N.; Frantz, J.C. & Bongiolo, E.M. 2005. Geochemical modelling of gold precipitation conditions in the Bloco do Butiá Mine, Lavras do Sul/Brazil. Anais da Academia Brasileira de Geociências, 77(3):1-12.
- Meyer, C. & Hemley, J.J. 1967. Wall rock alteration. In: Barnes, H.L. (ed.). Geochemistry of hydrothermal ore deposits. First Edition, Wiley, New York, p. 167-235.
- Nardi, L.V.S. 1984. Geochemistry and Petrology of the Lavras Granite Complex, RS,Brazil. Londres. 268p. PhD Thesis, Department of Geology, University of London.
- Nadeau, P.H. & Reynolds, C.R. 1981. Burial and contact metamorphism in the Mancos Shale. Clays and Clay Minerals, 29:249-259.
- Nardi, L.V.S. & Hartmann, L.A. 1979. O camplexo Santa Maria Chico do Escudo Sulriograndense. Acta Geológica Leopoldensia, 6:45-75.
- Nardi, L.V.S. & Lima, E.F. 1985. A Associação Shoshonítica de Lavras do Sul, RS. Revista Brasileira de Geociências, 15(2): 139-46.
- Nardi, L.V.S. & Lima, E.F. 1988. Hidrotermalismo no Complexo Granítico Lavras e Vulcânicas Associadas, RS. Revista Brasileira de Geociências, 18(3): 369-375.
- Nardi, L.V.S. & Lima, E.F. 2000. O magmatismo Shoshonítico e Alcalino da Bacia do Camaquã – RS. In: Holz, M. & De Ros, L.F. (eds.). Geologia e Estratigrafia do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Editora Gráfica da UFRGS, p. 119-131.
- Norton, D. & Knight, J. 1977. Transport phenomena in hydrothermal systems: cooling plutons. American Journal of Science, 277:937-981.

- Paim, P.S.G.; Lopes, R.C. & Chemale Jr., F. 1995. Aloestratigrafia, Sistemas Deposicionais e Evolução Paleogeográfica, da Bacia do Camaquã – Vendiano Superior/Ordoviciano Inferior do RS. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 6., 1995, Porto Alegre. Resumos expandidos... Porto Alegre, SBG. p. 39-47.
- Paim, P.S.G.; Chemale Jr., F. & Lopes, R.C. 2000. A Bacia do Camaquã. In: Holz, M. & De Ros, L.F. (eds.). Geologia e Estratigrafia do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Editora Gráfica da UFRGS, p. 231-274.
- Patrier, P.; Papapanagiotou, P.; Beaufort, D.; Traineau, H.; Bril, H. & Rojas, J. 1996. Role of permeability versus temperature in the distribution of the fine (<0.2μm) clay fraction in the Chipilapa geothermal system (El Salvador). Journal of Volcanology and Geothermal Research, 72:101-120.
- Pirajno, F. 1992. Hydrothermal mineral deposits, principles and fundamental concepts for the exploration geologist. Springer Verlag, 709p.
- Prêt D. 2002. Nouvelles méthodes quantitatives de cartographie de la minéralogie et de la porosité dans les mineraux argileux: application aux bentonites compactées des barrières ouvragées. Poitiers. PhD Thesis, Université de Poitiers.
- Reed, M.H. 1994. Hydrothermal alteration in active continental hydrothermal systems. In: Lentz, D.R. (ed.). Alteration and alteration processes associated with ore-forming systems. Geological Association of Canada Short Course Notes, 11: 315-337.
- Reischl, J.L. 1980. Mineralizações auríferas associadas ao Complexo Granítico Lavras do Sul
 RS. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32., 1980, Camboriú. Anais...
 Camboriú, SBG. v. 3, p. 1700-1712.
- Reischl, J.L. 1998. Diagnóstico do potencial mineral do Município de Lavras do Sul/ RS. Minerar Consultoria e Projetos, Porto Alegre. 1 CD-ROM.
- Remus, M.V.D.; Hartmann, L.A.; McNaughton, N.J. & Groves, D.I. 2000. Distal Magmatic-Hydrothermal Origin for the Camaquã Cu (Au-Ag) and Santa Maria Pb, Zn (Cu-Ag) Deposits, Southern Brazil. Gondwana Research, 3(2): 155-174.
- Remus, M.V.D.; Mcnaughton, N.J.; Hartmann, L.A. & Fletcher, I.R. 1997. Zircon SHRIMP U/Pb and Nd isotope data of granitoids of the São Gabriel Block, southern Brazil: evidence for an Archean/paleoproterozoic basement. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF GRANITES AND ASSOCIATED MINERALIZATIONS, 2., 1997, Salvador. Extended Abstracts and Program... Salvador, p. 271-272.

- Reyes, A.G. 1990. Petrology of Philippine geothermal systems and the application of alteration mineralogy to their assessment. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 43:279-309.
- Reynolds, R.C. 1985. Description of program NEWMOD for the calculation of onedimentional X-ray diffraction patterns of mixed-layered clays. Department of Earth Sciences, Dartmouth College, Hanover, NH, 23 pp.
- Ribeiro, M. 1983. Informes sobre a Formação Maricá. Iheringia Série Geologia 9:3-50.
- Ribeiro, M. & Fantinel, L.M. 1978. Associações Petrotectônicas do Escudo Sul-riograndense: I – Tabulação e distribuição das associações petrotectônicas no Rio Grande do Sul. Iheringia Série Geologia 5:19-54.
- Robinson, D. & De Zamora, S. 1999. The smectite to chlorite transition in the Chipilapa geothermal system, El Salvador. American Mineralogist, 84:607-619.
- Roedder, E. 1984. Fluid inclusions. Mineral Society of America, Reviews in Mineralogy, Washington DC, 644p.
- Rose, A.W. & Burt, D.M. 1979. Hydrothermal alteration. In: Barnes, H.L. (eds.).
 Geochemistry of hydrothermal ore deposits. 2^a edição, John Wiley and Sons, p. 173-235.
- Sillitoe, R.H. 1993. Gold-rich porphyry copper deposits: Geological model and exploration implication. In: Kirkham, R.V.; Sinclair, W.D.; Thorpe, R.I. & Duke, J.M. (eds.). Mineral Deposit Modeling. Geological Association of Canada, Special Paper, 40:465-478.
- Sillitoe, R.H. 2000. Gold-rich porphyry deposits: descriptive and genetic models and their role in exploration and discovery. **Society of Economic Geologists Reviews**, **13**:315-345.
- Sillitoe, R.H. & Hedenquist, J.W. 2003. Linkages between volcanotectonic settings, ore-fluid compositionq and epithermal precious metal deposits. In: Simmons, S.F. & Graham, I. (eds.). Volcanic, geothermal and ore-forming fluids: rulers and witnesses of processes within the Earth. Society of Economic Geologists Special Publication, 10:315-343.
- Simmons, S.F. & Browne, P.R.L. 1998. Illite, illite-smectite and smectite occurrences in the Broadlands-Ohaaki geothermal system and their implications for clay mineral geothermometry. In: Water Rock Interaction 9, G.B. Arehart and J.R. Hulston (eds), Abstracts... Balkema Rotterdam, p. 691-694.
- 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, Arizona, p. 93-166.
Ziegler K.; Hsieh J-C.C.; Chadwick O. A.; Kelly E. F.; Hendricks D. M. & Savin S.M. 2003.Halloysite as a kinetically controlled end product of arid-zone basalt weathering.Chemical Geology, 202:461-478

RÉSUMÉ ÉTENDU

Le district minier de Lavras do Sul comprend des prospections contenant de l'Au-Cu (±Pb, Zn, Ag) en une séquence plutono-volcanique néoprotérozoïque au Sud du Brésil. Les minéralisations ont lieu en veines et brêches de quartz avec une direction préférentielle N40°W à E-W et en halos hydrothermaux dans les encaissantes.

Les principaux minéraux d'altération dans les zones minéralisées des granitoïdes sont le quartz, la pyrite et les argilominéraux dioctaédriques. Ces derniers sont historiquement décrits comme une phase *séricitique* homogène. L'étude détaillée par pétrographie optique et électronique (MEV), les analyses chimiques et la diffractométrie de rayons X, ont permis l'identification précise des composés rassemblés sous le terme *séricite*.

À partir de la diffractométrie de rayons X, ont été utilisés des indices de cristallinité comparatifs mesurés au pic d_{00l} pour l'individualisation de minéraux contenant ou non des phases expansibles. Dans cette phase, a été possible l'observation de 3 groupes principaux d'argilominéraux dioctaédriques: (i) phengite/mica (<0.2°20 FWHM), (ii) illite (0.22 à 0.3°20 FWHM) et interstratifiés illite-smectite (0.29 à 1.18°20 FWHM). Des décompositions de diffractogrammes et des comparaisons avec des simulations théoriques obtenues avec des logiciels spécifiques (DECOMPXR et Newmod®, respectivement) montrent que les interstratifiés sont principalement du type ordonné (R≥1) et rarement (2 échantillons) du type ordonné régulier (R=1), avec des teneurs de 80 à 95% d'illite. De plus, les décompositions de diffractogrammes de divers échantillons indiquent des mélanges entre ces phases en proportions différentes.

Des analyses chimiques montrent clairement les différences de compositions entre ces composants, permettant la distinction phengite et illite dans des échantillons à indices de cristallinité ambigus (proches de $0.2^{\circ}20$ FWHM). Les charges intra-lamellaires moyennes des membres finaux sont de 0.94 par $O_{10}(OH)_2$ pour la phengite, 0.85 par $O_{10}(OH)_2$ pour l'illite et de 0.74 par $O_{10}(OH)_2$ pour les interstratifiés I/S, des charges intra-lamellaires intermédiaires entre tous les composants ayant été trouvées, mettant en évidence les mélanges de phases minérales dans un même échantillon.

Des observations pétrographiques montrent une évolution spatiale et temporelle des phases dioctaédriques. Phengite et illite prédominent dans les faciès du bord ouest du complexe granitique, et sont progressivement substituées par des interstratifiés I/S en

direction à l'Est du domaine d'étude, tant à partir de réinfiltrations de veines et de leurs halos d'altération associés que de la recristallisation de cristaux de phengite pré-existants. La phengite est caractérisée par des cristaux grands et hexagonaux (euédriques), tandis que les interstratifiés I/S sont associés à des cristaux plus petits en forme allongée, ce qui est compatible avec les analyses chimiques et les polytypes observés par diffractométrie de rayons X (phengite 2M₁ et I/S 1M). L'illite comprend des caractéristiques intermédiaires entre les deux extrêmes, à cause de son occurrence associée aux deux cas.

Les minéraux dioctaédriques décrits font partie du stade d'altération du type phyllique, décrit préalablement par d'innombrables auteurs dans des gisements de type porphyre et épithermal. L'occurrence de minéraux aux formes bien cristallisées et stables à des températures plus élevées (phengite) dans les zones à l'Ouest du complexe granitique indique que ces zones représentent les portions les plus profondes du corps granitique affectées par des fractures régionales. À ces endroits, les décompositions de diffractogrammes montrent que la cristallinité de la phengite ne varie pas avec l'augmentation de la distance des fractures (~30cm), au contraire des zones à l'Est, où les composants smectitiques augmentent em volume avec l'augmentation de la distance des veines (~30cm). La superposition d'un stade d'altération avec des caractéristiques de température et des domaines de stabilité plus bas démontre que les paléoconduits de flux actif de fluides (rapport F/R élevé), matérialisés par les veines et les brêches de quartz ont eu lieu à des stades différents, lors du refroidissement, recharge et/ou collapsus général du système hydrothermal, même si ceux-ci peuvent cristalliser lors d'événements hydrothermaux intermittents en conditions de métastabilité. Les textures des veines de quartz les plus stables (druses) à l'Ouest, surimposées par des textures typiques de déséquilibre en ambiances épithermales à l'Est (bandes colloformes, crustiformes, zonations, etc) soutiennent ces observations de niveaux crustaux plus ras et qui ont interagi avec un plus grand volume de fluides météoriques en bordure est du complexe granitique.

Les inclusions fluides de veines et cristaux de quartz dans les granitoïdes encaissants du faciès de la bordure est indiquent une prédominance de phases acqueuses (L et L+V) avec en moyenne de faibles salinité et température (<22% eq. NaCl; T_h= 60-200°C) et de rares inclusions hypersalines de plus haute température (29 à 41% eq. NaCl; T_h= 150-336°C). L'intense superposition de stades de cristallisation de quartz + argilominéraux dioctaédriques n'a pas permis l'utilisation de paires de minéraux pour l'obtention de températures confiables entre ces phases (déséquilibre de phases). Les données de température de cristallisation poue les minéraux dioctaédriques obtenus dans la littérature et la variation de la T_h mesurée en inclusions fluides sont en accord et, donc, ont été utilisées pour les calculs de la composition

des fluides impliqués dans cette phase d'altération (phengite et illite entre 200-350°C; I/S <200°C). Dans ce cas, les rares inclusions fluides à température plus élevée seraient associées au stade précoce, superposé par les inclusions fluides de moindre température.

Des données isotopiques d'oxygène et d'hydrogène démontrent que la phengite a cristallisé avec une prédominance de fluides magmatiques de faible interaction de fluides météoriques. Le calcul de la composition isotopique des fluides météoriques en équilibre, en utilisant un intervalle de température de cristallisation entre 200 et 350°C, montre des valeurs de δ^{18} O entre -1,9 et +6,6‰, et de δ D entre -115 et -68‰. Les échantillons contenant principalement des interstratifiés I/S, même lorsqu'ils contiennent encore un composant magmatique, ont quant à eux été influencés par des volumes plus grands de fluides météoriques. La composition isotopique de ces fluides météoriques a été calculée, avec des valeurs de δ^{18} O entre -10 et +2‰, et δ D entre -53 et -13‰, en utilisant un intervalle de température de ces phases.

Des échantillons contenant principalement des cristaux de phengite renfermant des quantités subordonnées d'illite (décompositions de diffractogrammes) mettent en évidence ces variations de composition isotopique, sachant que les cristaux les plus grands de phengite sont appauvris en oxygène et enrichis en hydrogène ($\delta^{18}O = +3,9\%$; $\delta D = -32\%$) par rapport à la phase à prédominance illitique ($\delta^{18}O = +6,4\%$; $\delta D = -70\%$).

Les zones minéralisées dans les granitoïdes (veines et halos d'altération) possèdent la même orientation que celles observées dans les roches volcaniques. Toutefois, celles-ci évoluent dans le temps depuis des assemblées dominées par des minéraux dioctaédriques (granitoïdes) vers des assemblées dominées par de la chlorite ±calcite (roches volcanogéniques), associée à l'évolution de la composition du fluide (d'acide à neutre) et/ou collapsus du système hydrothermal.

L'utilisation de techniques à isotopes stables (O-H) et d'inclusions fluides ont permis la caractérisation des fluides hydrothermaux impliqués dans la cristallisation de la chlorite et des veines de quartz des roches volcanogéniques. Les inclusions fluides dans ces veines sont acqueuses monophasiques à biphasiques (L et L+V). Non pas été obtenues de données microthermométriques dans les inclusions biphasiques, cependant, l'équilibre pétrographique de celles-ci avec des inclusions monophasiques acqueuses ($\leq 60^{\circ}$ C) suggèrent que la variation de température de cristallisation du quartz dans ces veines suit l'intervalle observé pour les IF de moindre température dans les veines des granitoïdes (T_h= 60-200°C). Les quartz cristallisés en veines dans les roches volcanogéniques sont déplétées en δ^{18} O (+1,2 à +3,4‰) par rapport à ceux des granitoïdes ($\delta^{18}O = +5,8 \text{ à } +9,4\%$), ce qui indique une variation de processus ou de temps, le comportement observé étant le même pour la chlorite en équilibre.

Les calculs de composition du fluide en équilibre dans tous les minéraux possèdent une source distincte de ceux impliqués dans la cristallisation de phengite et d'illite. La cristallisation de chlorite et le quartz dans les roches volcanogéniques ($\delta^{18}O_{qtz-clo}=216-269^{\circ}C$; T_h IF= 60-200°C) ont été influencés principalement par des fluides météoriques de latitudes polaires, caractérisés par des valeurs isotopiques hautement déplétées par rapport au $\delta^{18}O$ (ca. -20‰). La possibilité d'influence glaciaire en dépôts sédimentaires néoprotérozoïques dans la région de Lavras do Sul a été suggérée antérieurement, mais n'a jamais été prouvée. Des reconstructions paléogéographiques mondiales basées sur le paléomagnétisme, des observations de terrain et des valeurs de $\delta^{13}C$ en carbonates publiées par divers auteurs, indiquent que les cratons Rio de la Plata et Kalahari se situaient à des latitudes proches des polaires, il y a approximativement 600Ma, ayant une implication sur la localisation de la zone d'étude à l'époque en question. De plus, des dépôts d'origine glaciaire de même âge sont trouvés en Uruguay et en Namibie.

Le mélange de ce fluide déplété par rapport au δ^{18} O, possiblement avec des fluides magmatiques est mis en évidence par une variation caractéristique de δ^{18} O et δ D, similaire à celles observées en systèmes hydrothermaux dominés par des fluides météoriques de pH neutre avec une extrême interaction avec les roches encaissantes, comme les systèmes géothermiques actuels ou les dépôts épithermaux de type basse sulfétation. Dans ces ambiances, est commune la présence d'inclusions fluides gazeuses avec du CO₂ associées aux acqueuses avec des preuves de *boiling*. Dans les veines et roches analysées, ces IF gazeuses n'ont pas été observées, et l'unique indice pétrographique de *boiling* en veines riches en chlorite est la présence localisée de calcite en "lame" (*bladed calcite*) et ses pseudomorphes de quartz.

La composition isotopique des roches et des argilominéraux riches en I/S montre une légère tendance à suivre la même ligne de mélange avec les fluides qui cristallisent la chlorite, néanmoins en sens inverse. Si nous prenons comme base le positionnement du corps granitique (T= 696°C, géothermomètre $\delta^{18}O_{qtz-kf}$) comme le stade précoce d'altération dû à l'intrusion de ces roches volcanogéniques (i.e. altération potassique) et l'occurrence de minéraux de haute température en veines et encaissantes de la zone Ouest (phengite), le flux de fluides de composition magmatique suivrait d'Ouest en Est. Alors que l'occurrence prédominante d'interstratifiés I/S dans les zones à l'Est du complexe granitique, en phases postérieures et dans les mêmes paléoconduits, indique un changement de la polarité du flux de fluides, dans ce cas d'Est en Ouest. Ces données sur interstratifiés concordent avec des observations de terrain par rapport à la chlorite. Ce minéral forme de larges halos d'altération dans les encaissantes, principalement dans les roches volcanogéniques et dans le faciès de bordure est des granitoïdes, sachant qu'en direction aux zones centrales et à l'Ouest de la zone d'étude, seulement des veinules de chlorite (±calcite) sont associées au même stade d'altération. Cette information fournit des preuves que les fluides associés à ce stade d'altération ont fortement interagi avec les roches encaissantes volcanogéniques, riches en chlorite, avec une intensité d'interaction diminuant progressivement vers l'Ouest (flux de fluides d'Est en Ouest).

Les stades de haute température observés dans la région sont associés à l'altération potassique dans les roches volcanogéniques et à des veines contenant de l'actinote et de la tourmaline, tant dans ces dernières que dans la bordure est du complexe granitique. L'occurrence de paragenèses de haute température associée à un stade tardi-magmatique $(\delta^{18}O_{act} = +2, 6 \ a +3, 5\%; \ \delta D_{act} = -95 \ a -89\%)$ dans les zones de contact n'élimine pas l'hypothèse de l'occurrence d'autres corps sous-volcaniques à l'est de l'endroit, en regard de la nature multi-intrusive de la séquence volcanique. L'absence de la classique paragenèse d'altération du type potassique dans le corps granitique principal suggère que la coupole granitique a été érodée et/ou que, malgré la claire influence de ces roches dans l'évolution des paragenèses observées, elles ne sont pas les seules responsables de l'énergie thermique qui maintient la circulation de fluides et a généré l'altération hydrothermale dans le domaine d'étude. Si cette dernière hypothèse est vraie, nous suggérons que des travaux de prospection soient exécutés dans les zones de contact entre granites et roches volcanogéniques, tant au Nord-Est qu'au Sud-Est.

Le stade d'altération moins intense est associé à la propylitisation qui, au contraire de l'altération phyllique (convection), est formée sous des régimes conductifs de dissipation de l'énergie thermique générée par un corps intrusif (similaire à l'altération potassique). Ce stade d'altération affecte un grand volume de roches sous un régime à faible rapport F/R, c'est-àdire qu'il utilise le fluide emprisonné dans la porosité de celles-ci, pour évoluer. Les paragenèses générées dans cette phase sont principalement représentées à la cristallisation de chlorite à partir des minéraux mafiques originels des roches, associée à l'épidote et au carbonate.

À partir de l'observation de terrain selon laquelle les granitoïdes du faciès de bordure (pertite granites équigranulaires) du complexe granitique contenaient des halos d'altération (phyllique) plus épais que le faciès de noyau (granodiorites porphyritiques), un travail a été exécuté de caractérisation et de comparaison de la porosité originale et de la porosité associée à l'altération propylitique dans ces roches.

Les résultats de la quantification de porosité par la méthode ¹⁴C-PMMA montrent des valeurs similaires entre faciès de bordure et de noyau en roches non altérées (0,5% équigranulaire; 0,6% porphyritique). Des roches associées à l'altération propylitique de textures différentes montrent une augmentation significative de porosité en comparaison aux roches non altérées, cependant, ces valeurs sont similaires pour des textures différentes (1,7% porphyritique; 1,8% équigranulaire). Ces données ne corroborent pas les observations de terrain et, donc, des halos d'altération différenciés entre faciès les granitiques doivent avoir leur origine dans des variations locales durant l'altération phyllique. La caractérisation de la porosité par pétrographie électronique à balayage (MEV) et le traitement digital d'images indiquent que les propres minéraux générés lors de l'altération propylitique augmentent la porosité originale des roches avant la formation des veines et halos d'altération phyllique. Ces observations doivent être comparées avec de futures études sur des échantillons de l'altération phyllique par la même méthode, pour l'obtention de paramètres de rapport fluide/roche et de calculs de bilan de masse durant les différents stades d'altération.

À partir des résultats obtenus dans ce travail, sont faites les conclusions suivantes:

• Le système hydrothermal de Lavras do Sul a évolué à partir de l'intrusion granitique (T=696°C) dans les roches volcanogéniques, avec génération des altérations potassique et propylitique;

• Les veines de haute température (jusqu'à 380°C) dans les granitoïdes de la zone de contact sont associées à la cristallisation d'actinote en stade tardi-magmatique (δ^{18} O- δD_{act});

• L'altération propylitique augmente la porosité initiale des granitoïdes de 0,5-0,6% vers 1,7-1,8%, associée principalement aux minéraux d'altération eux-mêmes (variation de rapport F/R, superposition d'événements hydrothermaux, différence temporelle);

• Les veines rapportées à l'alteration phyllique postérieure sont représentées par des minéraux dioctaédriques dans les granitoïdes et par de la chlorite dans les roches volcanogéniques. Ces veines correspondent à la matérialisation de paléoconduits de flux hydrothermal intense, générés à partir de structures majeures régionales;

• L'évolution de l'altération phyllique passe de conditions acides dans les granitoïdes (cristallisation de phases dioctaédriques) à neutres dans les roches volcanogéniques (cristallisation de chlorite);

• Les halos d'altération phyllique plus épais dans le faciès de bordure des granitoïdes ne sont pas associés à des différences dans la porosité originale des roches, étant probablement formée à partir de variations locales durant ce stade d'altération;

• Les minéraux dioctaédriques d'altération en veines/fractures et roche encaissante dans les granitoïdes comprennent de la phengite, illite et des interstratifiés I/S (R≥1) avec des teneurs en illite de 80 à 95%;

• La distribution spatiale des composants dioctaédriques montre une prédominance de phengite bien cristallisée du polytype 2M₁ dans les zones à l'Ouest du complexe granitique, qui sont affectées par un stade d'altération postérieur contenant illite et I/S en forme allongée (*lath-shaped*) du polytype 1M dans les zones à l'Est;

• Des cristaux de quartz en veines et en granitoïdes encaissants ont des inclusions fluides à prédominances acqueuses monophasiques (≤60°C) et biphasiques (<22% eq. NaCl; Th= 60-200°C), avec de rares hypersalines (29 à 41% eq. NaCl; Th= 150-336°C);

• Dans les veines de quartz des roches volcanogéniques prédominent des inclusions fluides acqueuses monophasiques (≤60°C) et biphasiques; dans ces dernières, la microthermométrie n'a toutefois pas été possible;

• Les températures de cristallisation des minéraux dioctaédriques, basés sur la microthermométrie d'inclusions fluides et d'isotopes stables (O-H) sont de 200 à 350°C pour phengite et illite et de <200°C pour les interstratifiés I/S;

• La température calculée pour la cristallisation de chlorite en veines dans les roches volcanogéniques est de 216 à 269°C, pouvant cependant être plus petites, vue l'association du quartz avec des IF monophasiques acqueuses (T≤60°C);

• Des veines de quartz des roches volcanogéniques sont appauvries en δ^{18} O par rapport à celles des granitoïdes, suggérant des fluides/événements d'origine distincte pour la cristallisation de ces veines;

• Les fluides impliqués dans la cristallisation de phengite sont principalement magmatiques, tandis que ceux qui ont cristalisé chlorite et I/S comprennent des mélanges d'eaux magmatiques et météoriques en diverses proportions;

• Le fluide en équilibre avec la chlorite est extrêmement déplété en δ^{18} O, indiquant un composant météorique de latitudes polaires;

• La variation des compositions isotopiques de la chlorite associée aux veines des roches volcanogéniques montre une variation de l'oxygène similaire à celle observée en ambiances de gisements épithermaux de basse sulfétation;

• Chlorite et calcite sont associées aux stades finaux d'altération en veines, avec un flux de fluides de l'Est vers l'Ouest. La présence de dolomite chez certains échantillons peut indiquer des stades finaux de collapsus du système, ces dernières veines étant communément stériles.

Livros Grátis

(<u>http://www.livrosgratis.com.br</u>)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração Baixar livros de Agronomia Baixar livros de Arquitetura Baixar livros de Artes Baixar livros de Astronomia Baixar livros de Biologia Geral Baixar livros de Ciência da Computação Baixar livros de Ciência da Informação Baixar livros de Ciência Política Baixar livros de Ciências da Saúde Baixar livros de Comunicação Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE Baixar livros de Defesa civil Baixar livros de Direito Baixar livros de Direitos humanos Baixar livros de Economia Baixar livros de Economia Doméstica Baixar livros de Educação Baixar livros de Educação - Trânsito Baixar livros de Educação Física Baixar livros de Engenharia Aeroespacial Baixar livros de Farmácia Baixar livros de Filosofia Baixar livros de Física Baixar livros de Geociências Baixar livros de Geografia Baixar livros de História Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura Baixar livros de Literatura de Cordel Baixar livros de Literatura Infantil Baixar livros de Matemática Baixar livros de Medicina Baixar livros de Medicina Veterinária Baixar livros de Meio Ambiente Baixar livros de Meteorologia Baixar Monografias e TCC Baixar livros Multidisciplinar Baixar livros de Música Baixar livros de Psicologia Baixar livros de Química Baixar livros de Saúde Coletiva Baixar livros de Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo