UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CONTRIBUIÇÃO À GÊNESE DAS MINERALIZAÇÕES
DE Zn DA MINA DE VAZANTE, MG.**

Lena Virgínia Soares Monteiro

Orientador: Prof. Dr. Jorge Silva Bettencourt

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

SÃO PAULO
1997

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CONTRIBUIÇÃO À GÊNESE DAS MINERALIZAÇÕES
DE Zn DA MINA DE VAZANTE, MG**

LENA VIRGÍNIA SOARES MONTEIRO

Orientador: Prof. Dr. Jorge Silva Bettencourt

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

Nome

Assinatura

Presidente: Prof. Dr. Jorge Silva Bettencourt

Jorge Silva Bettencourt

Examinadores: Prof. Dr. Marcel Auguste Dardenne

Marcel Auguste Dardenne

Prof. Dr. Roberto Perez Xavier

Roberto Perez Xavier

SÃO PAULO
1997

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CONTRIBUIÇÃO À GÊNESE DAS MINERALIZAÇÕES
DE Zn DA MINA DE VAZANTE, MG.**

Lena Virgínia Soares Monteiro

Orientador: Prof. Dr. Jorge Silva Bettencourt

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005234

SÃO PAULO
1997

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Jorge Silva Bettencourt pela orientação inestimável em todas as etapas deste estudo e pela contribuição fundamental para a minha formação.

A Caetano Juliani pelo incentivo que sua integridade e sua forma de compreender a Geologia, representam; além do apoio verdadeiro em todas as horas.

À Cia. Mineira de Metais (CMM), especialmente aos geólogos Rodney Graça, Ricardo Barbosa dos Santos, Flávio Tolentino de Oliveira e ao Eng. Geol. Antônio Eimar Rigobello, por permitirem o acesso à área de estudo e aos dados de pesquisa e, sobretudo, pelas importantes discussões geológicas a respeito da Mina de Vazante.

Aos Drs. Baruch Spiro e Peter Greenwood, que no âmbito de um projeto de cooperação científica, possibilitaram a estadia e a obtenção das análises de isótopos estáveis no NIGL (NERC *Isotope Geosciences Laboratory*), do NERC (*Natural Environment Research Council*), em Keyworth, (Inglaterra). Agradeço a eles ainda pelo treinamento e acompanhamento durante todo o período em que estivemos no NERC e por tornarem esta experiência muito valiosa.

Agradeço também a Dr. Melanie Leng que possibilitou a abtenção dos isótopos de enxofre, a Hillary Sloane que realizou as análises de isótopos de C e O em carbonatos e a Anne Carnwell, que nos recebeu em Keyworth.

À Prof. Lilia Sant'Agostino e Sandra Garcia Gabas pela utilização do Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola de Engenharia de Minas (POLI), onde foram realizadas as análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Prof. Dr. José Carlos Gaspar, responsável pelo Laboratório de Microsonda Eletrônica da Universidade de Brasília e a Bruno Payolla e Washington Leite pela obtenção de análises de microsonda, o que não teria sido possível também sem o auxílio do técnico Nelson. Ao Prof. Excelso Ruberti e ao Marcos, agradeço pelos auxílios durante o período de utilização da microsonda eletrônica no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

A Cláudio Hopp do Laboratório de Laminação pela confecção de secções delgadas e à Almerinda F. Palmeira pelas secções polidas.

Ao Sr. Dalton, Edemir e Claudionor da gráfica, por possibilitarem a reprodução e encadernação deste volume.

À Blenda e Érika da biblioteca do Instituto de Geociências pelos auxílios durante todo este período.

A Ana Paula, da Seção de Pós-Graduação, pela boa disposição ao tratar de todos os assuntos relacionados a este mestrado.

Agradeço também aos professores Drs. Hans Daniel Schorscher, Thomas R. Fairchild, João B. Moreschi, Angela F. Candia e Ivo Karmann, que contribuíram direta ou indiretamente para a elaboração deste trabalho e, principalmente, por serem também responsáveis por minha formação geológica.

Aos amigos de graduação Agrô, Zulu, Erxtu, Xapa, Bizz, Izzolda, Porrah, Novissa, Meia, Comunah, Troglô, Sapo e pós, Coca, Irena, Nilson, Jamile, Sonia por tornarem os dias melhores também for a da biblioteca e dos laboratórios.

E, finalmente, a Família Monteiro, principalmente aos meus pais, Samuel Monteiro e Aracy, a quem devo tanto, e às irmãs Cintia e Aurea Bi, que sempre estão presentes no meu pensamento, mesmo nas horas de trabalhos incessantes.

A execução deste trabalho apenas foi possível devido à bolsa CAPES e à FAPESP, que, através do projeto de pesquisa 96/3941-3, possibilitou a obtenção de parte das análises.

RESUMO

A Mina de Vazante faz parte do Distrito Zinífero de Vazante, o maior conhecido no Brasil. O principal minério explotado é o willemítico que é constituído por uma associação mineral muito incomum nos depósitos de metais base, composta por willemita, quartzo, dolomita, hematita, franklinita e zincita.

Evidências estruturais, petrográficas e isotópicas indicam que os episódios de deformação e de mineralização willemítica são sincrônicos ao desenvolvimento da Zona de Cisalhamento de Vazante de idade brasileira. Esta é de natureza transcorrente sinistral, exhibe atitude N50E/60NW, padrão geométrico anastomosada e rede de zonas de alta deformação, representadas por um sistema complexo resultante da intersecção estruturas tipo C e de frauras de Riedel dos tipos D, R, R' e P e T.

Corpos sulfetados de pequenas dimensões (<10m), constituídos por esfalerita e galena, estão imbricados tectonicamente aos corpos de minério willemítico e aos metadolomitos brechados da Formação Vazante.

Várias gerações de veios hidrotermais contendo siderita, dolomita, hematita e jaspe preenchem fraturas paralelas e normais ao bandamento original dos metadolomitos ou fraturas de Riedel dos tipos D e P, além de outros veios extensionais associados a fraturas de partição T. Brechação hidráulica com infiltração de cimentos químicos, constituídos por *chert*, jaspe, dolomita, siderita e hematita, bem como, brechação por recristalização e cataclase, podem anteceder, acompanhar e suceder às mineralizações.

A sequência hospedeira das mineralizações (Formação Vazante) apresenta, na zona de falha, alteração hidrotermal, aproximadamente isovolumétrica, caracterizada principalmente pela covariância das razões $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ dos metadolomitos alterados em relação aos seus correspondentes não alterados. A alteração hidrotermal resulta, ainda, na silicificação dos metadolomitos do Membro Pamplona e enriquecimento em Zn e Pb em todos os litotipos presentes na zona de falha.

As condições de formação dos sulfetos presentes nestes corpos e das fases minerais do minério willemítico são semelhantes, como indicam geotermômetros baseados em isótopos estáveis (O, C, S) e na química mineral, que indicam intervalos de temperatura de 294 e 206°C (minério willemítico) e entre 330 e 246°C, para os sulfetos. Estas temperaturas refletem as condições que prevaleceram durante o desenvolvimento das foliações Sn e Sn+1, rúpteis-dúcteis, associadas ao desenvolvimento da zona de cisalhamento. Os sulfetos, que constituem a matriz de brechas cataclásticas com fragmentos de willemita, foram formados em condições de temperaturas inferiores (127 e 110°C), correspondentes ao desenvolvimento de estruturas rúpteis, Sn+2.

O estado *redox* indicado pelo teor de Fe da esfalerita dos corpos sulfetados e das associações com willemita e zincita são coerentes com valores altos da razão $f\text{O}_2/f\text{S}_2$, que corresponde a condições redox distintas das encontradas na maioria dos depósitos de metais base. No caso de Vazante, a natureza oxidante das soluções não favorecem a estabilidade de pirita e pirrotita.

Os fluidos em equilíbrio com as fases minerais presentes nos veios e brechas apresentam composição isotópica semelhante à do fluido em equilíbrio com a willemita ($\delta^{18}\text{O} = +12\text{‰}$). Em contrapartida, o fluido responsável pela formação dos minerais de ganga dos corpos de sulfeto apresenta razão $\delta^{18}\text{O} = +18\text{‰}$, representando um fluido muito enriquecido em ^{18}O , devido a interação de um fluido metamórfico com razões $\delta^{18}\text{O} = +10\text{‰}$ e $\delta^{13}\text{C} = -7\text{‰}$, com as rochas da Formação Vazante, que apresentam $\delta^{18}\text{O} = +27.71\text{‰}$ e $\delta^{13}\text{C} = +2.22\text{‰}$.

No caso da mineralização willemítica, os carbonatos de ganga indicam uma tendência de covariância positiva das razões $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$, que não pode ser explicada por um processo único de interação fluido-rocha. Contudo, esse comportamento pode refletir processos de mistura de fluidos, envolvendo, além do fluido metamórfico, fluido meteórico, com composição isotópica de $\delta^{18}\text{O} = 0\text{‰}$ e $\delta^{13}\text{C} = -7\text{‰}$.

A composição isotópica dos carbonatos componentes das gangas do minério willemítico e dos veios hidrotermais reflete diferentes graus de interação entre os dois fluidos e diferentes temperaturas de formação. A mistura responsável pela formação dos carbonatos relacionados ao estágio principal de mineralização willemítica apresenta maior proporção do fluido metamórfico e, conseqüentemente, representa condições de temperaturas um pouco mais altas, concordantes com as temperaturas estimadas pelos diferentes geotermômetros, para a formação da willemita (entre 294 e 260°C).

A presença de fluidos metamórficos pode implicar em uma origem meta-hidrotermal para os corpos de sulfetos, pressupondo-se geração sin-tectônica na zona de cisalhamento. Não se descarta, contudo, origem vinculada a processos de remobilização de corpos de sulfetos pré-existent.

As razões isotópicas $\delta^{34}\text{S}$ dos sulfetos do depósito, variáveis entre +14.4 a +11.8‰, são coerentes com as duas hipóteses, o que pressupõe uma origem crustal para o enxofre transportado, juntamente com metais, por fluido metamórfico. Corpos de sulfetos pré-existent, no entanto, podem explicar, parcialmente, a origem do enxofre no depósito.

Algumas das características da sequência hospedeira, tais como, a associação com ambiente extensional (*rift* cratônico), a presença de pequenos corpos de metabásica e mesmo a presença de deformação, comum em depósitos SEDEX devido ao ciclo de extensão-contração da bacia sedimentar, podem ter sido favoráveis à formação de depósitos SEDEX, posteriormente remobilizados. No entanto, faltam evidências de condições anóxicas na sequência hospedeira que pudessem favorecer a formação e preservação dos sulfetos nos depósitos SEDEX. A descarga hidrotermal de salmouras metalíferas em condições oxidantes diferentes, por sua vez, pode ser responsável pela formação de associações minerais que refletem alta $f\text{O}_2$. Isto explica a ausência de sulfetos de ferro no depósito, de modo análogo ao descrito para sedimentos metalíferos do Mar Vermelho e para o protólito da mineralização do depósito de Sterling Hill, Nova Jersey, USA.

A origem do minério willemítico não está vinculada a processos supérgenos, como demonstrado pelo controle estrutural dos corpos de minério, deformação e temperatura de cristalização das fases minerais, tais como willemita e franklinita. Entretanto, pode estar associada com a combinação de diferentes fatores, tais como: a presença de mineralizações pré-existent, semelhantes à do tipo SEDEX, formadas por descargas metalíferas em condições oxidantes, e o desenvolvimento da Zona de Cisalhamento de Vazante, durante o Brasiliano.

ABSTRACT

The Vazante Mine is part of the Vazante District, the biggest zinc district known in Brazil. Willemite ore is the main base metal ore type which consists of willemite, quartz, dolomite, hematite, franklinite and zincite and appears to be an unusual mineral association for the base metal deposits.

Structural styles of deformation, petrographic and isotopic evidences indicate that willemite mineralization and deformation are synchronous episodes inter-related to the Vazante Shear Zone, of Neo-Proterozoic age, with dominantly sinistral transcurrent displacement. It trends N50E and plunges 60NW and is characterized by complex zones of irregular anastomosing geometry and by a structural pattern of intersections between C foliation planes and D, R, R', P and T Riedel-type shear fractures.

Small sulphide bodies (<10m) mainly composed of sphalerite and galena are tectonically imbricated with willemite ore bodies and with brecciated metadolomites of the Vazante Formation.

Different generations of hydrothermal filling veins typically comprise siderite, dolomite, hematite and jasper, and propagate parallel with and dilate perpendicular to the original metadolomite banding or are hosted by central shear (D) and oblique shear (P), besides T-type Riedel tension shears, in a system of brittle simple shear. Hydraulic breccia and associated chemical cement are dominantly made of chert, jasper, dolomite, siderite and hematite and together with breccias formed by recrystallization and cataclasis may anticipate, accompany or overprint the mineralization.

The Vazante Formation which hosts the zinc mineralization exhibit isovolumetric hydrothermal alteration within the Vazante Shear Zone. Alteration is well documented by the $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ covariance ratios of the altered dolomites.

The best estimates we have for the temperature of ore formation are deduced from stable isotope geothermometry (O, C, S) and mineral chemistry of both sulphide bodies and willemite ore. The available data give temperatures varying from 206 to 294°C (willemite ore) and 246 to 330°C (sulphides). These ranges of temperatures reflect the prevalent metamorphic conditions at the time of the ductile-brittle Sn and Sn+1 foliations related to the shear zone. The sulphides which fill the cataclastic breccia matrix, were formed under lower temperature conditions varying from 110 to 127°C, which correspond to the development of the Sn+2 brittle structures.

The redox conditions as indicated by sphalerite Fe content in the sulphide bodies and willemite/zincite association have high $f\text{O}_2/f\text{S}_2$ ratios. The data so obtained correspond to the distinct redox conditions which preclude the precipitation of pyrite and pyrrhotite, much different from those conditions usually met in the majority of base metal deposits in which pyrite and pyrrhotite behave as stable phase minerals.

The fluid in equilibrium with vein and breccia mineral phases exhibits a uniform oxygen isotopic composition and is similar to that in equilibrium with willemite, having in this case, $\delta^{18}\text{O} = +12\text{‰}$. However, the fluid from which the gangue minerals of the sulphide bodies precipitated, had an oxygen isotopic value of $\delta^{18}\text{O} = +18\text{‰}$, more enriched in ^{18}O . The $\delta^{18}\text{O}$ value appears to reflect the interaction of metamorphic fluid ($\delta^{18}\text{O} = +10\text{‰}$ and $\delta^{13}\text{C} = -7\text{‰}$) with rocks of the Vazante Formation which have $\delta^{18}\text{O} = +27.7\text{‰}$ and $\delta^{13}\text{C} = +2.22\text{‰}$.

The carbonate gangue mineral phases of the willemite ore show a positive covariance of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ ratios which cannot be interpreted to result from an unique rock-fluid interaction process. However, this isotopic behavior is most likely due to the mixing of metamorphic and meteoric fluids with isotopic signatures of the order of $\delta^{18}\text{O} = 0\text{‰}$ and $\delta^{13}\text{C} = -7\text{‰}$.

The isotopic compositions of hydrothermal gangue minerals of sulphide and willemite bodies and associated veins indicate different levels of fluid mixture and different formation temperatures of both fluids.

The fluid mixture responsible for the genesis of carbonates related to the main willemite mineralization stage, shows a higher proportion of metamorphic fluid. This fact suggest higher temperature conditions of the precipitation of gangue minerals which is compatible with the willemite formation temperature, in the range of 260 to 294°C, given by the different tested geothermometers.

The presence of metamorphic fluids suggest a meta-hydrothermal origin of the sulphide bodies favouring their syn-tectonic genesis within the shear zone. However an origin of sulphide minerals precipitated from a fluid that acquired its sulphur by leaching of pre-existing sulphur-bearing minerals of sulphide bodies cannot be ruled out. In this case, newly crystalized sulphides could have $\delta^{34}\text{S}$ values higher than those of the leached pre-existing minerals.

The deduced $\delta^{34}\text{S}$ for the SO_2 from which sulphides precipitated (+14.4 to 11.8‰) are most consistent with both processes and strongly indicate a direct crustal origin for the sulphur transported, together with metals, by a metamorphic fluid. Furthermore, extensional tectonic setting (cratonic rifting),

conspicuous presence of small metabasic bodies and deformation events, commonly observed in SEDEX deposits, are characteristics of the host rock sequence, which might favour the formation of SEDEX type deposits, which were remobilized.

However there is no evidence of prevalent anoxic conditions within the host rock sedimentary basin which could favour the precipitation and preservation of the sulphides in the SEDEX type deposit. The hydrothermal discharge of metaliferous brines under different oxidation states may have originated mineral phase associations which reflect high fO_2 . This explains the lack of iron sulphides in the Vazante Mine, a situation similar to the metaliferous sediments of the Red Sea and to the protholith of the mineralization of Sterling Hill Deposit, New Jersey, USA.

The origin of the willemitic ore is not linked to supergene processes, as demonstrated by the structural ore control, deformation and crystalization temperatures. However the interplay of different factors such as pre-existing mineralization (SEDEX type) formed from discharge of hydrothermal fluids under oxidized conditions within the Vazante Shear Zone might better explain the ore genesis.

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO	01
1.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA E ACESSOS	02
1.2 OBJETIVOS	02
1.3 MÉTODOS	03
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1 DEPÓSITOS DE ZN-PB ASSOCIADOS À SEQUÊNCIAS CARBONÁTICAS	10
2.1.1 Depósitos tipo <i>Mississippi Valley</i> :	10
2.1.2 Depósitos tipo Sedimentar-Exalativo (SEDEX):	16
2.1.3 Depósitos tipo IRISH	22
2.1.4 Relações Entre os Modelos Genéticos	27
2.2 GEOLOGIA REGIONAL E CONTEXTO GEOTECTÔNICO	31
2.2.1 A Idade da Formação Vazante	31
2.2.2 Divisão Litoestratigráfica:	33
2.2.3 Ambientes de Sedimentação	34
2.2.4 Diagênese	36
2.2.5 Geologia Estrutural	37
2.3 TRABALHOS ANTERIORES REALIZADOS NA MINA DE VAZANTE	38
2.3.1- Aspectos litoestratigráficos e paleoambientais	38
2.3.2 - Geologia estrutural	39
2.3.3 - Características das Mineralizações	43
2.3.4 - Considerações sobre a gênese das mineralizações	44
3 ASPECTOS RELACIONADOS À ESTRUTURAÇÃO DO DEPÓSITO	46
4 CARACTERIZAÇÃO DA SEQUÊNCIA HOSPEDEIRA E DAS MINERALIZAÇÕES	50
4.1 SEQUÊNCIA HOSPEDEIRA - FORMAÇÃO VAZANTE	51
4.1.1 Membro Morro do Pinheiro (Fácies Superior - FVmps):	51
4.1.2 Membro Pamplona (Fácies Inferior - FVpi)	55
4.1.3 Rocha metabásica	58
4.2 ESTILOS DE MINERALIZAÇÕES	62
4.2.1 Mineralização sulfetada	62
4.2.2 Transições entre a mineralização sulfetada e willemítica	62
4.2.3 Mineralização willemítica	70
4.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS CAMPOS DE ESTABILIDADE DAS ASSOCIAÇÕES MINERAIS	77
4.4 ALTERAÇÃO SUPÉRGENA	79

4.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE A QUÍMICA MINERAL	84
4.5.1 Características do quimismo mineral dos sulfetos	84
4.5.2 Características da química mineral das fases associadas a transição mineralização sulfetada/willemítica e a mineralização willemítica.....	87
5 CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA	93
5.1 SEQUÊNCIA HOSPEDEIRA - FORMAÇÃO VAZANTE	93
5.2 ALTERAÇÃO HIDROTHERMAL E MINERALIZAÇÕES	98
5.2.1 Geoquímica dos elementos terras-raras (ETR)	105
5.3 CÁLCULOS DE BALANÇO DE MASSA.....	106
5.3.1 Considerações sobre o balanço de massa da sequência hospedeira (Formação Vazante).	106
5.3.2 Considerações sobre o balanço de massa das mineralizações..	109
6 ISÓTOPOS ESTÁVEIS	111
6.1 GEOTERMOMETRIA	112
6.1.1 Aplicação de geotermômetros ao estudo das mineralizações zincíferas de Vazante	113
6.2 EVOLUÇÃO FLUIDAL	119
6.2.1 Modelamento da evolução dos fluidos mineralizantes através de isótopos de carbono e oxigênio	124
6.3 FONTE DE ENXOFRE.....	133
7 CONCLUSÕES	137
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	139

- ANEXO 01 - Listagem das amostras de sondagens
- ANEXO 02 - Análises químicas de fases minerais obtidas através de microsonda eletrônica
- ANEXO 03 - Análises químicas de rocha total
- ANEXO 04 - Análises de isótopos estáveis

ÍNDICE DAS FIGURAS

FIGURA 01 - Mapa de localização com os principais acessos à área. 02	
FIGURA 02 - Localização dos pontos amostrados durante as etapas de campo em planta baixa da Mina Subterrânea confeccionada pela Cia. Mineira de Metais (CMM). 04	
FIGURA 03- Linha de extração de O ₂ de silicatos e óxidos e conversão para CO ₂ , segundo o método de Clayton & Mayeda (1963). 07	
FIGURA 04- Linha de extração de CO ₂ para análises de isótopos de oxigênio e carbono a partir de carbonatos. 07	
FIGURA 05 - Modelo modificado de linha de extração do gás SO ₂ segundo Bailey & Smith (1972). 08	
FIGURA 06 -Esquemas de texturas tipo "zebra" descritas em depósitos tipo MVT, extraídos de Wallace <i>et al.</i> , (1994). 11	
FIGURA 07 - Representação esquemática de uma brecha com fragmentos dolomíticos e matriz mineralizada do distrito de Tennessee, EUA, mostrando a presença de zonas de brecha concordantes ao bandamento da rocha original interconectada ao corpo da brecha discordante, sedimentos internos estratificados e o traço de fratura pré-mineralização que controlou o desenvolvimento da brecha de colapso hospedeira da mineralização (adaaptada de Ohle, 1985 e Leach & Sangster, 1993). 13	
FIGURA 08 - Secção Norte-Sul da zona mineralizada do depósito de Tom West, Canadá, mostrando a relação espacial entre fácies sedimentares-exalativas e <i>vent facies</i> , (<i>vent complex</i> e <i>feeder pipe</i>). A distância entre as sondagens TU - 70 e TS-83 é de 160m e entre as sondagens TS-83 e TS-86 é de 125m. (Goodfellow & Rhodes, 1990 em Goodfellow <i>et al.</i> , 1993). 17	
FIGURA 09 - Figuras esquemáticas apresentando alguns dos modelo de geração do sistema hidrotermal em depósitos tipo IRISH. A - Modelo de expulsão de fluxos derivados da bacia local dirigida pela compactação de Lydon (1986). B - Modelo de convecção profunda de Russell (1987) e Russell (1978, 1986) que envolve circulação profunda de água do mar na crosta dirigida por calor gerado por extensão crustal. C - Modelo de fluxo dirigido pela gravidade que envolve transporte de águas meteóricas dirigido por esforços compressionais. (Hitzman, 1995). 26	
FIGURA 10- A- modelo proposto por Ohmoto (1986) para os depósitos tipo <i>Mississippi Valley</i> , B - bloco diagrama do <i>rift</i> da margem continental do noroeste do Canadá mostrando relações entre fácies <i>sin</i> e <i>pós-rift</i> , seqüências plataformais, magmatismo, atividade hidrotermal e condições anóxicas (Goodfellow, 1985), que possibilitam a formação de mineralizações tipo SEDEX, C-	Modelo de formação cogenética para mineralizações SEDEX e MVT de Leach <i>et al.</i> , (1993), envolvendo a mistura de fluidos metalíferos com águas anóxicas no assoalho oceânico (SEDEX) e com carbonatos de recifes, permeáveis (MVT). 29
	FIGURA 11- Mapa geológico da Faixa Brasília, extraído de Marini (1984). 32
	FIGURA 12- Divisões estratigráficas propostas para o Grupo Bambuí na década de 60, que antecederam a individualização da seqüência de Vazante como Formação. 33
	FIGURA 13 - Quadro comparativo das divisões estratigráficas propostas para a Faixa Vazante-Unai, adaptado a partir do quadro estratigráfico elaborado por Madalosso, 1979. 35
	FIGURA 14 - Reconstrução hipotética do contexto paleogeográfico no qual inserem-se os recifes estromatolíticos da Formação Vazante (Da Rocha Araujo <i>et al.</i> , 1992). 36
	FIGURA 15- Coluna estratigráfica proposta para a Formação Vazante na Região de Paracatú (I, Freitas-Silva & Dardenne, 1992) e para a seqüência na área da MINA DE VAZANTE (II, divisão da Formação Paraopeba, Grupo Bambuí, Thorman & Nahass, 1979) e (III, Formação Vazante, restrita à seqüência predominantemente dolomítica, Rigobello <i>et al.</i> , 1988). 40
	FIGURA 16 - Mapa geológico da área da Mina de Vazante, Vazante (MG). 41
	FIGURA 17 - Perfis nos quais observa-se estruturas oriundas das diversas situações estruturais ocorridas durante o desenvolvimento da movimentação transcorrente. (A)- brechação generalizada, gerada durante a movimentação direcional; (B) - falhas inversas e (D) arqueamentos geradas durante transpressões; (E)- falhas normais relacionadas às transtrações; (F) - deslizamentos interestratais e (G) - estruturas rúpteis dúcteis "S e C", observadas em todos os tipos de falhas citados. (Pinho, 1990). 42
	FIGURA 18 - Perfis levantados no Bloco Norte da Mina Subterrânea, nos níveis 570 (GV- N2-W-75 e GV-R1102) e 500 (GV-W100). (A) e (B) são perfis paralelos apresentando a mesma estruturação com justaposição de pacotes de ardósias intercalados a metadolomitos do Membro Pamplona com os metadolomitos brechados e cortados por inúmeros veios de dolomita e siderita, perpendiculares e sub-paralelos ao bandamento. Os veios são deslocados por falhas sub-horizontais. Corpos de mineralização willemítica estão condicionados por estruturas extensionais T e planos C, R e P. Sulfetos ocorrem associadamente a hematita, jaspe e siderita em estruturas semelhantes a "estruturas em flor". (C) representa o mesmo perfil que (B) a maiores profundidades e mostra a estruturação em leque presente principalmente no Bloco Norte da Mina de Vazante, que pode

- representar um domínio transpressivo..... 46
- FIGURA 19 - (A) Planta geológica do trecho entre as galerias GV500/S-W100 e GV500/N-W050 do nível 500 da Mina Subterrânea, confeccionada pela Cia. Mineira de Metais, (B) interpretação das estruturas maiores condicionantes das mineralizações (C, R, R', P e T) e (C) diagramas de roseta apresentando em 1 - direções de planos de falha e fraturas que constituem a zona de cisalhamento. As principais famílias representam planos C, P, T e R, 2 - controles da mineralização willemítica (planos C, P e S), 3- direções dos veios paralelos a P e T e 4- limites dos corpos de sulfetos, indicando associação com planos C. 48
- FIGURA 20- Perfil esquemático construído a partir da integração dos dados obtidos através de sondagens do perfil no 11.500 da área do Sucuri. . 50
- FIGURA 21- Esquema de amostra F-364-3, apresentando a alteração do dolomito recristalizado do Membro Morro do Pinheiro, nas proximidade da Zona de Falha dolomitos, e a presença de veios dolomíticos e sideríticos truncados por falha. 53
- FIGURA 22 - Desenho esquemático da amostra de sondagem F-551-I-18, de metadolomito do Membro Pamplona. Falhas subhorizontais justapõem partes mais brechadas (*net veined breccia* e brechas limitadas por estilólitos) e partes mais preservadas da rocha. Hematita está presente nos planos de falha (especularita), associadamente veios sideríticos e de dolomita esparítica branca, posteriores. 57
- FIGURA 23- Desenho esquemático de amostra de dolomito do Membro Pamplona recristalizado e substituído por material de preenchimento (quartzo, dolomita esparítica rósea, siderita e jaspe). 57
- FIGURA 24 - Imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (elétrons retroespalhados) apresentando substituição da ilmenita por titanita, além da presença de apatita, que representa um acessório comum da rocha metabásica. 58
- FIGURA 25 - Microestruturas presentes na rocha metabásica milonitizada. O esquema ao lado apresenta microestruturas presentes na metabásica milonitizadas e mostra o desenvolvimento de clorita segundo os planos de foliação Sn+1, rúptil- dúctil, truncados pelo desenvolvimento da foliação Sn+2, responsável pela estruturação em leque. Clorita, carbonatos e óxidos de ferro associam-se a esta foliação. 58
- FIGURA 26 - Classificação das cloritas da amostra de rocha metabásica VZ-32..... 61
- FIGURA 27 - Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). (A)-apresenta o desenvolvimento de willemita segundo a foliação milonítica. (B) -apresenta um detalhe de (A) mostrando cristais euhédricos de barita e smithsonita associados a quartzo e willemita. (C) -apresenta venulações com quartzo cortando a esfalerita, que apresenta pequenas inclusões de greenockita. D e E apresentam análises de EDS de barita e greenockita, respectivamente. 65
- FIGURA 28 -Esquema apresentando microestruturas presentes na amostra VZ-28, mostrando a orientação da esfalerita segundo a Sn e remobilizações menores segundo estruturas Sn+1. Falhas subhorizontais, no esquema, truncam a Sn+1. 63
- FIGURA 29 - Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). (A)-apresenta willemita fibro-radiada, cataclasada, com galena em fraturas e nos planos de clivagem. (B) - Galena no contato entre esfalerita e quartzo. Formação de franklinita associada ao quartzo. (C) -Willemita cataclasada e remobilizações de galena cortando a esfalerita. (D) - Formação da willemita a partir da reação entre esfalerita e quartzo. Franklinita, hematita e Fe-dolomita associam-se a esfalerita. 68
- FIGURA 30 - Desenho esquemático de testemunho de sondagem, apresentando a relação de veios sideríticos, willemíticos, de esfalerita e de quartzo e calcita, cortando a rocha brechada... 66
- FIGURA 31 - Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentando em (A) - quartzo, dolomita com Zn e Fe e franklinita e em (B) - , a mesma imagem com maior contraste mostrando as fases minerais com números atômicos médios dos constituintes mais elevados, tais como a franklinita, esfalerita e willemita. A figura C mostra análise qualitativa de franklinita obtida através de EDS..... 69
- FIGURA 32 - Imagem de amostra de mineralização willemítica tipo "carijó" obtida através de MEV (elétrons retroespalhados). (A) - Willemita substituindo dolomita com variações composicionais. (B) - venulações de dolomita e barita cortando a mineralização willemítica 72
- Diagrama triangular para o sistema $\text{ZnO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a $T > 250^\circ\text{C}$ e $P = 20,000\text{psi}$. Triângulos representam combinações de três fases compatíveis determinadas experimentalmente. (Roy & Mumpton, 1956). 72
- FIGURA 33 -Amostra de mineralização willemítica associada a rocha metabásica. A a C- Imagens obtidas através de MEV, apresentando em (A) substituição da franklinita por hematita, (B)-apatita associada a willemita, franklinita e clorita.(C) - desenvolvimento de clorita e hematita próximo ao contato entre willemita e Fe-dolomita. D e E - Análises de EDS de clorita com zinco e apatita, respectivamente..... 76
- FIGURA 34 - Diagrama triangular para o sistema $\text{ZnO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a $T > 250^\circ\text{C}$ e $P = 20,000\text{psi}$. Triângulos representam combinações de três fases compatíveis determinadas experimentalmente. (Roy & Mumpton, 1956).. 77
- FIGURA 35 -- Estabilidade das fases no sistema Zn-Al-Si-S-O a 5Kbar e 1000K e relações com o sistema Fe-O-S . Nestas condições willemita e zincita não podem coexistir com pirrotita e pirita. Abreviações: Will - willemita, Gh - gahnita, Hm -

- hematita, Mt - magnetita, Po - pirrotita (Essene & Peacor, 1987). 78
- FIGURA 36 - Diagrama triangular para o sistema $\text{SiO}_2\text{-ZnO-FeO}$. Triângulos representam combinações de três fases compatíveis. 79
- FIGURA 37 - Imagens de elétrons retroespalhados obtidas através de MEV. (A) - Início da alteração dos sulfetos através do desenvolvimento de crostas rítmicas de minerais secundários em descontinuidades (fraturas e ao longo do contato entre esfalerita e willemita). (B) - Detalhe de A, apresentando a formação de calcosina, covelita, carbonatos e sulfossais com Zn, Pb, Cu. C a E - Análises qualitativas obtidas através de EDS apresentando a formação de minerais de prata na zona de cimentação. (C) - acantita, (D) - clorargirita inclusa na esfalerita. (E) - acantita associada a barita. 80
- FIGURA 38 - Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), através de detectores de elétrons retroespalhados. (A) - zincita com inclusão de fluorita, apresentando nas bordas, calcosina. (B) - willemita e galena. (C) - desenvolvimento de calcosina na esfalerita. D a F - Análises qualitativas obtidas através de EDS, apresentando em (D), zincita; (E), fluorita e em (F) esfalerita com Cu e Ag 82
- FIGURA 39 - Histogramas construídos com base em 53 análises efetuadas através de microsonda eletrônica em esfaleritas. (a), conteúdo de Fe, (B) Cu e (C) Cd. 84
- FIGURA 40 - Variações nos conteúdos de Fe, Zn, Cu e Cd em esfaleritas inalteradas (borda e núcleo), alteradas e remobilizadas. Valores apresentados representam valores médios do elemento para cada grupo de esfalerita. 85
- FIGURA 41 - Relação entre Zn e Fe presente na hematita. A correlação negativa apresentada é consequência da substituição do Fe pelo Zn. 86
- FIGURA 42- Comparação entre metadolomitos não alterados do Membro Morro do Pinheiro (F-543-36) e Pamplona (F-551-K). Elementos enriquecidos e empobrecidos representam as diferenças da amostra do Membro Morro do Pinheiro em relação a média composicional das amostras do Membro Pamplona. 92
- FIGURA 43- (A e B) - comparações de diferentes conjuntos de elementos presentes nas rochas metabásica não alterada e milonitizada. (C a E) - Diagramas discriminantes para rochas básicas apresentando associação com magmatismo intracontinental e características cálcio-alcálicas (F). 93
- FIGURA 44 - Diagramas bivariantes em escala logarítmica, apresentando correlações de elementos com Al_2O_3 , que para a sequência não alterada hidrotermalmente, indica origem detrítica para os elementos. (a) TiO_2 ; (b) K_2O ; (c) Zr, (d) Th, (e) La; (f) Ce; (g) Sm; (h) Sc; (i) Cr, (j) SiO_2 ; (l) V; (m) Ba. Óxidos estão plotados em porcentagem em peso e elementos em ppm. A simbologia utilizada está apresentada no quadro 01. 94
- FIGURA 45 - Perfis apresentando variações composicionais de SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO, Zn, Pb, Cd, Ba, Cu e LOI (perda ao fogo) em relação à profundidade, construídos a partir de análises químicas de rocha total de amostras selecionadas ao longo da sondagem F-551-65°. 97
- FIGURA 46 - Diagramas bivariantes apresentando correlações interelementos relacionadas à alteração hidrotermal em amostras de metadolomitos alterados do Membro Pamplona, Morro do Pinheiro e dolomitos *bleached*. Nos diagramas (g) a (m) também estão plotadas as demais amostras analisadas (metadolomitos não alterados, metapelitos e mineralizações). A simbologia utilizada está apresentada no Quadro 01. 99
- FIGURA 47 - Diagrama ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 \times \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO})$) para amostras dos litotipos não alterados, os alterados hidrotermalmente e as amostras mineralizadas (n=23) (Boström, 1973). 101
- FIGURA 48- Variação de Zn, SiO_2 e Fe_2O_3 em relação a profundidade, apresentadas em perfis construídos a partir de análises químicas, efetuadas pela Cia. Mineira de Metais, ao longo do trecho mineralizado amostrado através da sondagem F-551-65°. Estes perfis representam um detalhamento do primeiro trecho mineralizado apresentado na Figura 47. (A)- apresenta a variação de Zn entre 310 e 374m. (B a D) apresentam variações de Zn, SiO_2 e Fe_2O_3 no trecho entre 362 e 374m. 102
- FIGURA 49 - Diagrama bivalente apresentando a correlação entre SiO_2 e Zn, no trecho mineralizado (262 a 274m), relacionada a formação da willemita. 102
- FIGURA 50 - Diagramas bivariantes apresentando correlações interelementos relacionadas às mineralizações willemiticas e sulfetadas. A simbologia utilizada, apresentada no Quadro 01, representa. 103
- FIGURA 51- Distribuição de elementos terras raras (REE) normalizados pelo condrito. (A) metapelitos dos Membros Pamplona e Morro do Pinheiro- (B) metadolomitos do membro Pamplona - (C) - metadolomitos alterados do Membro Pamplona e metadolomitos *bleached*. (D) diagrama bivalente apresentando correlação entre Pb e La, em amostra da mineralização willemitica. A simbologia está apresentada no Quadro 01. 104
- FIGURA 52- Representação gráfica, através do diagrama isocon (Grant, 1986), do balanço de massa entre as amostras de metadolomitos do Membro Pamplona (F-551-K, amostra inalterada e F-364-11, F-551-I-27 e VZ-43, amostras alteradas). O melhor alinhamento dos pontos define uma isocon com slope 0.93, representando um aumento de massa de 7, 6%. A - Óxidos plotados em porcentagem em peso. B- Óxidos em porcentagem em peso e elementos em 0.02 ppm. 106
- FIGURA 53- Diagramas isocon (Grant, 1986) para

as amostras de ardósias F-551-E (inalterada) e F-551-I-17 (alterada). A - Óxidos plotados em porcentagem em peso. B- Elementos em 0.02 ppm. O alinhamento dos pontos nos dois gráficos indica um aumento de massa entre 36 e 38%. 107

FIGURA 54- Diagrama isocon (Grant, 1986) para as amostras de metadolomitos do Membro Morro do Pinheiro, F-543-36 (inalterada) e F-04-2 e F-08-2 (alterados). Óxidos estão plotados em porcentagem em peso e elementos em 0.02 ppm. A isocon apresenta *slope* de aproximadamente 1.00, caracterizando alteração isovolumétrica. 107

FIGURA 55- Diagramas isocon (Grant, 1986) A - Amostras de rocha metabásica inalterada (F-466-5) e alterada (VZ-32c). Óxidos plotados em porcentagem em peso e elementos em 0.05ppm. B - Amostras de metadolomitos em contato com rocha metabásica (F-466-3 e F-568-4) e metadolomito inalterado do Membro Morro do Pinheiro (F-543-36). apresentando dados em óxidos em porcentagem em peso e elementos em 0.02 ppm. 108

FIGURA 56- Diagramas isocon (Grant, 1986) para amostras da mineralização sulfetada (VZ-29g) e amostras de mineralização willemítica (VZ-80 e VZ-82) apresentando duas isocon ($C^A=1.75 C^o$ e $C^A=0.81 C^o$). A - Estão plotados apenas os óxidos em porcentagem em peso. B- Estão apresentados os óxidos em porcentagem em peso e elementos traços em 0,02ppm. 108

FIGURA 57- Diagramas isocon (Grant, 1986) para amostras da mineralização willemítica (VZ-80 e VZ-82) apresentando as *isocon* (1) e (2). - Os óxidos estão plotados em porcentagem em peso e os elementos em ppm. 109

FIGURA 58- Diagramas isocon para amostras de metadolomito alterado (VZ-43) e mineralização willemítica (F-551-I-24, VZ-80 e VZ-82) apresentando quatro *isocon*. A - Estão plotados apenas os óxidos em porcentagem em peso. B- Estão apresentados os óxidos em porcentagem em peso e elementos traços em 0,02ppm. 110

FIGURA 59- Classificação das cloritas das amostras da metabásica (VZ-32), em verde e da brecha willemítica (VZ-13) em magenta. 110

FIGURA 60 - Fatores de fracionamento de isótopos de enxofre ($1000\ln\alpha$) entre várias espécies como função da temperatura ($10^6/T^2$). (A) - Cálculos de Sakai (1968), (B) Resultados experimentais de Czamanske & Rye, (1974). Quadrados preenchidos (■) representam valores de fracionamento entre esfalerita (sp) e galena (gn) da amostras VZ-29g. (Figura modificada de Kyser, 1987). 115

FIGURA 61- Diagramas δ - δ . A - pares quartzo-willemita, B - pares quartzo-siderita e C - pares quartzo-hematita. 116

FIGURA 62 - Fracionamentos de isótopos de oxigênio entre quartzo e vários minerais como função da temperatura. (A) - Calibração teórica de Becker & Clayton (1976) para quartzo e siderita. Quadrados preenchidos (■) representam valores de fracionamento entre quartzo e siderita das

amostras F-551-I-19/F-551-I-26 e VZ-05/VZ-16. (Figura modificada de Kyser, 1987). 117

FIGURA 63 - Composições isotópicas e campos para os fluidos meteóricos, marinhos, magmáticos, metamórficos, geotermiais. A linha da caolinita, representando as composições de argilas formadas em condições intempéricas é dada como referência. *Trends* de modificação da composição isotópica devido à interação fluido-rocha são apresentadas para águas meteóricas (em diferentes razões fluido-rocha), geotermiais e água do mar. Bacia Alberta representa composições de salmouras altamente evaporadas envolvendo fluidos formacionais e água meteórica. Estão representados ainda fluidos presentes no depósito de Sudbury (formacionais) e o intervalo de variações de δD em depósitos MVT. Retângulos amarelo e verde, representam respectivamente, composições finais de $\delta^{18}O$ para fluidos envolvidos na formação da mineralização willemítica e sulfetada. (integrada a partir de Taylor, 1974; Sheppard, 1986, Kyser, 1987). 118

FIGURA 64- Composições médias finais dos fluidos em equilíbrio, à 250°C, com as assembléias minerais características da alteração hidrotermal nos metadolomitos, da mineralização willemítica e sulfetada, calculadas a partir dos fatores de fracionamento mineral-H₂O listados na tabela 1. . 121

FIGURA 65 - Diagrama apresentando as possíveis composições iniciais dos fluidos responsáveis pela alteração hidrotermal dos metadolomitos da Formação Vazante, em função da razão fluido/rocha (W/R), para as temperaturas entre 150 e 300°C. As equações utilizadas estão apresentadas no texto. 123

FIGURA 66 - Composições isotópicas de oxigênio e carbono. (A)- metadolomitos da Formação Vazante (Membros Pamplona e Morro do Pinheiro); (B)- carbonatos hidrotermais, relacionados à alteração no Membro Pamplona (I) e Morro do Pinheiro(II);(C-) relacionados às mineralizações willemítica e sulfetada. Os campos representados em (D) refletem a distribuição espacial das composições de todas associações das figuras (A) a (C) no diagrama $\delta^{18}O$ - $\delta^{13}C$ e indicam covariações dos isótopos de O e C. 123

FIGURA 68 - Modelo de interação fluido-rocha. Na figura 68A, estão apresentadas as composições dos carbonatos relacionados aos corpos de sulfetos e na figura 68B, os *trends* de variações composicionais obtidos durante a interação, em temperaturas entre 300 e 100°C, de um fluido de composição inicial de $\delta^{13}C$ -7‰ e de diferentes valores de $\delta^{18}O$ e $\Delta^{18}C_f$..

Na figura 68C, estão apresentadas as composições dos carbonatos hidrotermais relacionados aos corpos de sulfetos do depósito de Vazante no espaço $\delta^{18}O$ x $\delta^{13}C$. Na figura 68D, estão apresentadas os *trends* de variações composicionais durante a interação fluido-rocha, em temperaturas entre 300 e 100°C e R/W entre 1.0 e 0, envolvendo um fluido hidrotermal de composição inicial do fluido $\delta^{18}O$ +10 e $\delta^{13}C$ entre -7

a -5‰, com diferentes valores de $\Delta^{13}C_f$ 125

FIGURA 69 - Modelo de mistura de fluidos (Zheng & Hoefs, 1993). 69A- As curvas representam a mistura de dois fluidos, A, com composição $\delta^{18}O = -2$ e $\delta^{13}C = -7$, compatível com águas meteóricas e fluido B, com composição isotópica de $\delta^{18}O +10$ permil e $\delta^{13}C +2$, próximo da água magmática ou "deep seated", no espaço de $\delta^{13}C \times \delta^{18}O$, no intervalo de temperatura entre 300 e 50°C. As curvas traçadas representam a união dos pontos com igual razão de concentração de carbono na mistura. Em preto, está traçada a curva obtida através da utilização de dados de fracionamento isotópico entre dolomita e H_2O e em cinza, entre siderita e H_2O . Os dados de X_A (fração molar de fluido A) representados no gráfico referem-se a curva da dolomita com $P=1$. 71B- Distribuição composicional dos carbonatos hidrotermais e de ganga da mineralização willemítica no espaço $\delta^{13}C \times \delta^{18}O$ e os campos obtidos pelo modelamento de mistura fluidal. A

figura 69C apresenta o campo de distribuição dos carbonatos de Vazante em relação aos campos composicionais resultantes das mistura. 127

FIGURA 70- Variações isotópicas em carbonatos em relação a profundidade. (A) apresenta o esquema da sondagem F-551-65, mostrando a zona mineralizada. (B) a (D) apresentam a variação de $\delta^{18}O$ e (F) a (H) a de $\delta^{13}C$, em sideritas, dolomitas e para o conjunto de carbonatos hidrotermais, respectivamente. Em (E) é apresentada a variação de CO_2 , indicando descarbonatização das rochas alteradas na zona de falha. As sideritas que apresentam razões isotópicas maiores na zona de falha, correspondem a ganga da mineralização sulfetada. 131

FIGURA 72- Variações dos isótopos de enxofre em sulfetos (esfalerita e galena) de corpos *stratabound* e filonianos e pirita de folhelhos carbonosos do Membro Morro do Pinheiro. 134

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01 - Elementos e óxidos analisados em minerais relacionados às mineralizações de Zn-Pb da Mina de Vazante e condições de rotina utilizadas.....	05
Tabela 02 - Limites analíticos de detecção de elementos maiores (em % em peso), menores, traços e terras raras (em ppm) para as técnicas utilizadas no laboratório Actlabs.....	06
Tabela 03 - Intervalos de $\delta^{34}\text{S}$ totais e os atribuídos à uma origem hidrotermal de alguns depósitos de Zn-Pb do tipo IRISH.....	24
Tabela 04 - Principais características dos depósitos de Pb-Zn tipo Mississippi Valley, IRISH e SEDEX em rochas sedimentares.....	30
Tabela 05 - Paragêneses minerais desenvolvidas em rocha metabásica durante o metamorfismo da Fácies dos Xistos Verdes e ao desenvolvimento da Falha de Vazante.....	60
Tabela 06 - Conteúdo dos átomos na base de 6 oxigênios presentes na fórmula estrutural da ilmenita.....	61
Tabela 07 - Associações paragenéticas relacionadas a mineralização sulfetada (incluindo produtos de sua alteração supérgena) e à transição para a mineralização willemítica.....	70
Tabela 08 - Relações entre as sequências paragenéticas e o desenvolvimento da Falha de Vazante.....	74
Tabela 09 - Associações paragenéticas relacionadas à alteração supérgena.....	81
Tabela 10 Número de íons na base de 32 oxigênios em minerais do grupo do espinélio (franklinita e magnetita).....	87
Tabela 11 - Número de átomos na base de 4 oxigênios em willemitas presentes nos tipos transicionais de mineralização (entre mineralização sulfetada e willemítica típica) e as respectivas fórmulas estruturais.....	88
Tabela 12 - Número de íons na base de 4 oxigênio presentes na estrutura de willemitas e as fórmulas estruturais correspondentes.....	89
Tabela 13- Número de íons na base de 6 oxigênios presentes em carbonatos e fórmulas estruturais correspondentes.....	90
Tabela 14- Geotermômetros utilizados na determinação de temperaturas para fases minerais relacionadas à alteração hidrotermal e às mineralizações. Abreviações: dol=dolomita, sid=siderita, qtz=quartzo, hm=hematita, will=willemita, frank1=franklinita com estrutura inversa ao tipo espinélio, frank2=franklinita com estrutura tipo espinélio.....	114
Tabela 15- Temperaturas obtidas pelo geotermômetro proposto por Cathelineau (1988), com base em valores de Al IV na fórmula de cloritas.....	115
Tabela 16- Temperaturas aproximadas obtidas através de diferentes geotermômetros para o par esfalerita-galena.....	116
Tabela 17- Razões isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$ em ‰ SMOW) dos minerais coexistentes nas amostras alteradas hidrotermalmente e mineralizadas.....	117
TABELA 18- Temperaturas aproximadas obtidas através de diferentes geotermômetros para as paragêneses associadas à mineralização willemítica e calamínica (hemimorfita). Abreviações: sid=siderita, qtz=quartzo, hm=hematita, will=willemita.....	118
Tabela 19- Composição e variações isotópicas de águas de referências e águas recicladas segundo Taylor (1974), Taylor (1979), Ohmoto (1986), Sheppard (1986).....	119
Tabela 20- Fatores de fracionamento entre mineral- H_2O . Abreviações: dol=dolomita, cc= calcita, sid=siderita, qtz=quartzo, hm=hematita, will=willemita, frank1=franklinita com estrutura inversa, frank2=franklinita com estrutura de espinélio.....	119
Tabela 21 - Condições de $f\text{O}_2$ dos fluidos mineralizantes inferidas através das variações de $\delta^{34}\text{S}$ de sulfetos e $\delta^{13}\text{C}$ de carbonatos de um mesmo depósito.(Ohmoto, 1972).....	135

ÍNDICE DE FOTOGRAFIAS

■ Prancha 01 - Aspectos relacionados à Falha de Vazante. 46

Foto A - Vista da Mina a céu aberto, mostrando a abertura da cava na direção geral da zona de cisalhamento.

Foto B - Plano de falha de direção N50E/65NW, que representa a direção dos planos C.

Foto C - Pacote de ardósias intercaladas a metadolomitos do Membro Pamplona, dobrados. Veios de dolomita branca esparítica sub-paralelos ao bandamento original também apresentam-se dobrados (VZ-56, N-570 /GV-RIL-02).

Foto D - Feições estruturais presentes na Mina Subterrânea (N588) mostrando imbricamento de metadolomitos brechados e mineralização willemítica (cinza, canto esquerdo inferior). Hematita, clorita e argilo-minerais concentram-se nos planos de falha.

Foto E - Contato entre mineralização willemítica, limitado por estruturas extensionais (T), e metadolomitos brechados (VZ-88, Nível 588).

■ Prancha 02 - Formação Vazante - Características da sequência hospedeira e alterações. 54

Foto A - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, mostrando metadolomito com textura micrítica do Membro Morro do Pinheiro com cimentação esparítica. Observa-se ainda superfícies estilolíticas limitando sedimentação interna e diferentes fases de cimentação, concêntrica ao redor de *pellets* constituída por carbonatos castanhos pleocróicos e carbonatos incolores, fibroradiaxial e em mosaico. Venulações e microfalhas cortam estas feições.

Foto B - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, apresentando metadolomito do Membro Morro do Pinheiro com fraturas preenchidas por willemita, no centro, que apresenta alta birrefringência e ganita nas bordas.

Foto C - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, mostrando metadolomito do Membro Pamplona. texturas sedimentares e diagenéticas preservadas, com *pellets* e *vugs* preenchidas por cimentos esparíticos. Algumas fraturas estão preenchidas com *clert*.

Foto D - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, de metadolomito do Membro Pamplona mostrando dolomitização associada a planos de falhas relacionados com a deformação na zona de cisalhamento.

Foto E - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, apresentando o desenvolvimento de sombra de pressão preenchida com calcedônia ao redor de pirita euhédrica, presente em ardósias do Membro Pamplona. Sericita e flogopita concentram-se na foliação milonítica e em planos S-C. Alguns grãos de quartzo, microclínio e plagioclásio detriticos apresentam-se orientados e estirados.

Foto F - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, apresentando bolsões preservados do metadolomito cinza do Membro Pamplona cortados por fraturas preenchidas por willemita fibro-radiada e dolomita esparítica. Superfícies estilolíticas cortam a rocha e as venulações.

■ Prancha 03 - Rocha metabásica. 59

Foto A - Contato tectônico entre rocha metabásica milonitizada (a esquerda) e metadolomitos brechados com bolsões constituídos por esfalerita e calcosina (Mina Subterrânea, GVR-II-13, VZ-32).

Foto B - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, de rocha metabásica apresentando textura subofítica preservada. Cristais de plagioclásio estão substituídos por sericita e carbonatos e piroxênios estão cloritizados e epidototizados.

Foto C - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, apresentando veios com clorita (com birrefringência anômala) e carbonatização desenvolvidos em rocha metabásica milonitizada.

Foto D - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, mostrando detalhe dos cristais de ilmenita parcialmente substituídos por titanita e leucoxênio.

Foto E - Fotomicrografia em luz refletida apresentando detalhe dos cristais de ilmenita zonados.

■ Prancha 04 - Mineralização sulfetada e willemítica. 64

Foto A - Bolsão constituído predominantemente por esfalerita (centro) é envolvido pela mineralização willemítica que apresenta significativa quantidade de hematita. O contato entre a mineralização willemítica e os metadolomitos brechados pode ser observado no canto esquerdo inferior da foto. (Mina Subterrânea - CAB-570/S2)

Foto B - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, apresentando veios constituídos por quartzo e willemita cortando a esfalerita (VZ-30).

Foto C - Detalhe da fotomicrografia anterior, apresentando cristais de willemita euhédricos com zincita em superfícies de crescimento, visíveis nas secções basais, associados ao quartzo, próximo a borda do veio.

Foto D - Fotomicrografia em luz refletida, mostra a intercalação de minerais de quartzo, dolomita e willemita (cinza mais escuro) intercalados segundo a foliação willemítica com a esfalerita (cinza médio). Pequenas ripas de hematita apresentam-se orientadas na esfalerita.

Foto E - Fotomicrografia em luz transmitida, apresentando a intercalação de minerais de ganga (quartzo e dolomita) segundo a foliação willemítica com a esfalerita (quase isotropa). Podem ser observados deformação da esfalerita e microfalhas oblíquas a foliação milonítica.

Foto F - Fotomicrografia em luz transmitida, apresentando a esfalerita intercalada a dolomita, willemita e quartzo. No centro remobilização da esfalerita segundo direção oblíqua a da foliação milonítica.

■ Prancha 05 - Mineralização sulfetada e willemítica. 67

Foto A - Fotomicrografia em luz transmitida, apresentando relações entre esfalerita, dolomita e willemita.

Foto B - Fotomicrografia em luz transmitida com analisador mostra willemita prismática formada segundo foliação posterior a milonítica, associada a barita (mineral cinza).

Foto C - Fotomicrografia em luz refletida, apresentando cristais de franklinita (cinza médio) substituídos por hematita (cinza azulado) e zincita (branco mais amarelado) em porção brechada constituída por cristais de willemita (cinza mais escuros) em matriz de galena, próximo a esfalerita (cinza, lado direito superior).

Foto D - Fotomicrografia em luz refletida de brecha cataclástica constituída por cristais de willemita fraturados (cinza mais escuro) e deformados ruptilmente com galena em microfraturas. No lado superior da foto, esfalerita.

Foto E - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, de cristais de willemita fraturados (birrefringência alta) e deformados ruptilmente com galena (isótropa) e esfalerita (baixa birefringência) em microfraturas.

Foto F - Fotomicrografia em luz transmitida com cristais de willemita deformados envolvidos por esfalerita.

■ Prancha 06 - Mineralização willemítica. 71

Foto A - Amostra de mineralização willemítica (minério tipo carijó), constituída por willemita (cinza), dolomita (branca), quartzo (incolor) e franklinita, zincita e hematita

Foto B - Contato tectônico entre metadolomitos recristalizados e mineralização willemítica, apresentado em microfotografia em luz transmitida com analisador.

Foto C - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, mostrando a associação do quartzo e da willemita com fraturas e microfalhas (mineralização willemítica *tipo carijó*)

Foto D - Detalhe de amostra de mineralização willemítica com willemita prismática associada a quartzo. Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador.

Foto E - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, de cristais prismáticos de willemita associados a quartzo, (com birrefringência alta devido a espessura da secção delgada).

Foto F - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, mostrando a formação da willemita segundo os planos de clivagem {1011} da dolomita.

■ Prancha 07 - Mineralização willemítica. 73

Foto A - Fotomicrografia de amostra de mineralização willemítica cortada por veios com dolomita e barita (birrefringência baixa), em luz transmitida, com analisador.

Foto B - Cristal fibro-radiado de willemita associado a fratura em matriz willemítica mais fina e bolsões dolomíticos, cortado por venulações de dolomita

Foto C - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, de agregados de willemita fortemente estirados cortados por microveios constituídos por willemita mais fina nas partes centrais do veio com inclusões orientadas de zincita, perpendiculares a direção de maior estiramento.

Foto D - Detalhe da foto anterior em luz transmitida, sem analisador, apresentando restos de esfalerita em meio a willemita (incolor) associada a zincita (cor vermelha) e hematita (palhetas isótropas) no centro do veio.

Foto E - Cristais fibro-radiados de willemita truncados por estruturas rúpteis e rúpteis-dúcteis que justapõem partes deformadas diferencialmente em fotomicrografia em luz transmitida, com analisador.

Foto F - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, apresentando partes granoblásticas, constituídas por willemita e dolomita justapostas por estruturas rúpteis-dúcteis a agregados de willemita e hematita fina.

■ Prancha 08 - Mineralização willemítica. 75

Foto A - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, apresentando fraturamento e deformação de cristal fibro-radiado de willemita.

Foto B - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador mostrando a recristalização da willemita que constitui agregados com textura granoblástica.

Foto C - Amostra da mineralização willemítica apresentando deformação ruptil-dúctil responsável por forte estiramento dos cristais de willemita em fotomicrografia em luz transmitida, com analisador.

Foto D - Detalhe da foto anterior (luz transmitida, com analisador).

Foto E - Fotomicrografia em luz refletida apresentando hematita concentrada na segundo a foliação milonítica, associada a franklinita, cortando a mineralização willemítica.

Foto F - Restos de cristais fibro-radiados de willemita (alta birrefringência) envolvidos por dolomita branca esparítica que representa a matriz de brecha cataclástica presente na zona de cisalhamento em fotomicrografia em luz transmitida, com analisador.

■ Prancha 09 - Alteração supérgena dos corpos de sulfeto. 83

Foto A - Fotomicrografia em luz refletida apresentando o início da alteração dos sulfetos com formação de calcosina e covelita em fraturas cortando a esfalerita e de calcosina no contato entre esfalerita e carbonatos

Foto B - Mesma foto de A, apresentando a reflexão interna vermelha da covelita. A esfalerita apresenta reflexões internas brancas indicando conteúdo baixo de ferro, enquanto reflexões internas amareladas próximas ao contato com a esfalerita podem estar associadas a presença de greenockita.

Foto C - Fotomicrografia em luz transmitida apresentando a alteração da esfalerita com formação de crostas rítmicas de minerais secundários, como a calcosina e a covelita (isótropos) e piromorfita, greenockita, cerussita.

Foto D - Amostras alteradas provenientes da Mina a Céu Aberto, apresentando associação supérgena, constituída por calcosina, covelita, malaquita, brochantita, cerussita e hemimorfita.

Foto E - Amostras alteradas (Mina a Céu Aberto), apresentando associação supérgena, constituída por calcosina, covelita, malaquita, brochantita, cerussita e hemimorfita.

Foto F - Cristais de hemimorfita azulados associados a dissolução e precipitação relacionados com carstificação associada a falhamentos. (Mineralização calaminica- Mina a Céu Aberto).

1 INTRODUÇÃO

A Mina de Vazante é parte do maior distrito zincífero conhecido no país, e representa um depósito de metais base de importância reconhecida para o país.

As mineralizações de Zn-Pb de Vazante associam-se às seqüências argilo-dolomíticas da Formação Vazante (Dardenne, 1978, 1979) e são conhecidas desde a década de 1950, quando foi encontrada hemimorfita (calamina) na Serra do Poço Verde. A partir de 1954, foram iniciadas as atividades de pesquisa mineral na ocorrência, que começou a ser lavrada a céu aberto em 1969, pela Cia. Mineira de Metais. Desde 1980, o minério é também lavrado através de mina subterrânea.

A reserva medida, para o **minério willemítico**, é de 420.000 t, com teor médio de 25% de Zn (Mina a Céu Aberto) e de 5.400.000t com teor de 27.7% de Zn (Mina Subterrânea). O minério constituído por calamina, lavrado através da Mina a Céu Aberto, representa uma reserva de 2.400.000t com teor médio de 13% de Zn (Cia. Mineira de Metais, 1996, com. verbal).

Concomitantemente ao início das atividades de lavra, foram efetuados importantes estudos sobre o depósito por Amaral (1968a, b), que relacionaram os dois tipos de minério à **mineralizações secundárias**: uma associada a uma falha com atitude N50E/60NW, com restos de sulfetos primários e com um grande número de minerais supérgenos, incluindo a **willemita** e outra, associada a brechas de colapso, com **hemimorfita**, smithsonita, piromorfita e hidrozincolita.

A origem do depósito foi então considerada por Amaral (1968a, b) semelhante à dos depósitos tipo *Mississippi Valley (MVT)*, devido, em grande parte, à associação litoestratigráfica e à ausência de evidências de atividade magmática na área, com o que, posteriormente, diversos outros autores concordaram (Dardenne, 1976, Nascimento *et al.*, 1976, Leal *et al.*, 1978, Rigobello *et al.*, 1988, Iyer *et al.*, 1992, Iyer *et al.*, 1993).

Estudos específicos sobre as mineralizações de Vazante, no entanto, não tiveram continuidade nas décadas seguintes, apesar do grande volume de dados gerados pelos trabalhos de lavra e pesquisa mineral neste período, incluindo informações sobre os corpos de minério primário, obtidos através de sondagens mais profundas e da abertura das galerias subterrâneas.

Alguns destes novos dados podem não ser compatíveis com o modelo metalogenético dos depósitos tipo *Mississippi Valley*, como sugerido, por exemplo, pela existência de rochas metabásicas na área (Rigobello *et al.*, 1988) que podem, apresentar relação temporal e, em alguns casos, espacial com a mineralização, tal como observado em depósitos **sedimentares exalativos (SEDEX)** (Goodfellow *et al.*, 1993, Robinson & Godwin, 1995).

Outras características do depósito de Vazante tais como a **idade** das rochas encaixantes, consideradas proterozóicas (Iyer *et al.*, 1993) e o **contexto geotectônico** associado à fase de rifteamento marcada por esforços distensivos (Pinho, 1990) podem ser significativas na definição de sua gênese, especialmente se são também considerados os estudos sobre o depósito de Morro Agudo (MG), encaixado na Formação Vazante e considerado, recentemente, como um exemplo clássico de mineralização tipo **SEDEX** (Pedrosa-Soares *et al.*, 1994).

Entretanto, a maior modificação nos conceitos genéticos, propiciada pelo desenvolvimento da lavra subterrânea, das sondagens profundas e de estudos da evolução estrutural do depósito (Pinho, 1990), diz respeito não à gênese dos corpos de sulfeto, mas à formação da mineralização willemítica, considerada, desde a década de 60, como de origem supérgena.

O minério willemítico encontra-se a grandes profundidades (>200m) e apresenta rígido controle estrutural, relacionado ao desenvolvimento da Zona de Cisalhamento de Vazante, o que dificilmente pode ser compatível com uma origem supérgena.

A ausência de minerais supérgenos associados à willemita, observados apenas no perfil de alteração exposto na Mina à Céu Aberto, possibilita a caracterização de associações minerais primárias bastante incomuns nos depósitos de metais base constituídas por willemita, franklinita, hematita, zincolita, dolomita, barita, smithsonita com ou sem esfalerita e galena, e ausência total de sulfetos de ferro, tais como, a pirita ou pirrotita. Apesar de incomuns, as associações minerais presentes no depósito apresentam similaridades com as descritas nos depósitos de Sterling Hill e Franklin Furnace, Nova Jersey (USA), que representam ocorrências clássicas de willemita e franklinita.

Estas semelhanças podem sugerir processos geológicos ou condições geoquímicas semelhantes de formação. Entretanto, muitos aspectos do depósito de Vazante ainda não são conhecidos e a caracterização de alguns parâmetros importantes, tais como, os intervalos de temperatura de formação das associações relacionadas às mineralizações, a caracterização da alteração hidrotermal, as características dos fluidos mineralizantes e dos processos envolvidos na formação dos minerais podem contribuir para o modelamento genético do depósito e para a elucidação da gênese dos demais depósitos da faixa Vazante-Unai.

1.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA E ACESSOS

O município de Vazante situa-se na porção N-NW do Estado de Minas Gerais, entre as cidades de Paracatu e Patos de Minas (**Figura 01**). O acesso à área a partir de São Paulo é realizado através das Rodovias SP- 330 (até Uberlândia), BR-365 (até Patos de Minas) e BR- 354 que liga Patos de Minas a Vazante, totalizando um percurso de 924 Km.

Os trabalhos foram efetuados na Mina de Vazante da **Companhia Mineira de Metais (CMM)**, que localiza-se a 8 Km a NW do município de Vazante.

FIGURA 01- Mapa de localização com os principais acessos à área.

1.2 OBJETIVOS

Os estudos ora propostos, tendo como objeto de investigação as mineralizações de metais base (Zn, Pb) da **Mina de Vazante**, hospedadas em rochas metacarbonáticas e vinculadas a zonas de cisalhamento rúptil-dúctil têm como objetivos:

- a caracterização petrográfica das mineralizações primárias (sulfetada e willemítica) e das rochas hospedeiras, incluindo a identificação das associações minerais em diferentes tipos de minério e determinação de suas composições químicas.
- a identificação dos padrões da alteração hidrotermal associados à mineralização e o cálculo do balanço de massa relativo aos processos de alteração.
- a caracterização isotópica (O, C e S) das fases minerais do minério e de parâmetros relacionados à sua gênese, tais como a temperatura, estado *redox*, composição isotópica dos fluidos mineralizantes e origem do enxofre.

1.3 MÉTODOS

■ Trabalhos de campo

Os trabalhos de campo foram realizados em duas etapas e compreenderam principalmente levantamentos de secções em galerias da **Mina Subterrânea de Vazante** da Cia. Mineira de Metais, principalmente nos subníveis 588, 570 e 500m, objetivando o reconhecimento dos litotipos associados à mineralização e possíveis zonamentos das alterações hidrotermais. Foram realizadas medidas estruturais visando o reconhecimento dos controles estruturais relacionados à zona de Falha de Vazante e da caracterização da deformação imposta às mineralizações.

Nestas etapas foram realizadas coletas sistemáticas de amostras de galerias, conjuntamente com amostras de testemunhos de sondagem de superfície e de subsuperfície (realizadas a partir dos níveis inferiores da mina subterrânea), selecionadas com o auxílio das plantas e perfis confeccionados pela Cia. Mineira de Metais, que permitiram a visualização tridimensional do depósito.

A **Figura 02** apresenta a localização das secções levantadas e das amostras coletadas nas galerias subterrâneas. A listagem e descrição das amostras de sondagem estão apresentadas no **Anexo 01**.

■ Análise estrutural

Foram analisadas as medidas estruturais levantadas durante os trabalhos de campo na Lavra Subterrânea nos subníveis 588, 570 e 500m e as medidas efetuadas pela Cia. Mineira de Metais tabeladas nas plantas geológicas dos níveis 500 e 570m.

Para o tratamento dos dados foi utilizado o programa **StereoNeff - Versão 1.1a** (Duyster, 1997).

■ Estudos petrográficos

Foram efetuados estudos petrográficos em microscópio **ZEISS (Axioplan Pol)**, do Laboratório de Óptica do Departamento de Geologia Econômica e Hidrogeologia. Estudos petrográficos em **luz transmitida** foram realizados em aproximadamente 110 secções delgadas e delgadas-polidas de amostras da sequência hospedeira e das mineralizações, principalmente da willemítica, conjuntamente com estudos à **luz refletida** em 60 secções polidas e delgadas-polidas de amostras das mineralizações (sulfetada e willemítica).

A **coloração seletiva** de carbonatos em secções delgadas sem lamínula foi utilizada como uma técnica auxiliar aos estudos petrográficos, segundo os métodos descritos por Friedman (1959), Warne (1962) e Dickson (1966). O procedimento adotado consistiu em três estágios:

- **Pré-tratamento:** ataque com ácido clorídrico diluído a 1,5% por 10 a 15 segundos.
- **Coloração com alizarina (Alizarin Red-S) e ferrocianeto de potássio.** Nesta etapa as secções foram coloridas simultaneamente pela mistura das soluções dos dois produtos, na proporção de solução de alizarina : solução de ferrocianeto de potássio = 3:2 , por trinta a quarenta segundos. A solução de alizarina foi preparada pela adição de 0,2g de alizarina em 100ml de HCl 1,5% e a de ferricianeto de potássio pela adição de 2g deste produto em 100ml de HCl a 1,5%.
- **Coloração apenas com a solução preparada com alizarina,** visando a intensificação da cor, durante um período de dez a quinze segundos. Após esta etapa foi feita lavagem com água destilada para retirar os excessos, seguida de rápida secagem.

A alizarina e o ferrocianeto de potássio, apesar de misturados, reagem independentemente, possibilitando a distinção entre carbonatos, visto que a alizarina em solução ácida resulta na coloração vermelha de aragonita, calcita, witherita e cerussita e o ferrocianeto de potássio produz um precipitado azul na presença de ferro ferroso em calcita e dolomita. A presença de Zn, Cd, Mn, Cu, Ni e Co resulta em precipitados amarelos a marrons.

Estudos de **catodoluminescência** foram realizados em secções delgadas sem lamínula, utilizando-se microscópio com ocular de 16x e objetiva com aumento de 10x, acoplado a Luminoscope, que operou em condições de 14kV e corrente de 0,7μA para estudos em carbonatos e 0,5μA para esfalerita e willemita.

[illegible]

Figura 02 - Localização dos pontos amostrados durante as etapas de campo em planta baixa da Mina Subterrânea confeccionada pela Cia. Mineira de Metais (CMM).

■ Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Secções delgadas-polidas circulares e secções polidas, em um total de 10, foram preparadas para a realização de análises de microscopia eletrônica de varredura através do recobrimento das superfícies com uma película de carbono, condutora.

As análises foram efetuadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT), do Departamento da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, através da utilização de microscópio eletrônico de varredura Leica Stereoscan 440/quantimet 600S, conjugado a detectores de elétrons retroespalhados e acoplado a sistema de microanálises com espectrometria por fluorescência de R-X, utilizando detector de dispersão de energia (EDS).

Através do MEV foram produzidas imagens a partir da interação de um feixe de elétrons com a amostra. Estas imagens apresentam diferentes tons de cinza, que refletem, devido a utilização de detectores de elétrons retroespalhados, espécies minerais distintas pela diferença do número atômico médio dos elementos constituintes. A utilização de EDS possibilita análises qualitativas pontuais de elementos com teores de 0,1 a 100%.

■ Microsonda Eletrônica

Para a realização de análises em fases minerais, à microsonda eletrônica foram adotados os mesmos procedimentos de preparação efetuadas para a obtenção das análises de microscopia eletrônica de varredura, como descrito anteriormente.

Foram realizadas aproximadamente 230 análises das fases minerais que constituem as mineralizações willemítica e sulfetada, utilizando-se microsonda eletrônica CAMECA 50 no Laboratório de Microsonda Eletrônica da Universidade de Brasília para a análises quantitativas WDS (*Wavelength Dispersive System*) de sulfetos (esfalerita e galena), óxidos (hematita, magnetita, franklinita, zincita, ilmenita), sulfato (barita) e silicatos (willemita e clorita), e a microsonda eletrônica JEOL, modelo JXA 8600 SuperProbe no Laboratório de Microsonda Eletrônica do Instituto de Geociências da USP, para análises de carbonatos.

Mineral	Elementos/óxidos	Tempo de contagem (segundos)	Voltagem de aceleração (kV)	Microsonda eletrônica
sulfetos	As, Ga, Pb, Ag, Sb, Zn, Cu, Fe, Ge, Bi, Cd e S	25	20.00	CAMECA
sulfato	Si, Al, Mg, Fe, Ca, Ba, Pb, Sr, Ag, S	5	15.00	CAMECA
willemita	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, CaO, MnO, FeO, ZnO, CdO	5	15.00	CAMECA
clorita	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , MgO, CaO, MnO, FeO, NiO, ZnO, Na ₂ O, K ₂ O, H ₂ O	10	15.00	CAMECA
óxidos	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, MnO, ZnO, PbO	5	15.00	CAMECA
espinélios	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , FeO, MgO, MnO, ZnO	5	15.00	CAMECA
carbonatos	SiO ₂ , CaO	10	15.00	JEOL
	ZnO	12		
	MgO	20		
	MnO Fe ₂ O ₃	30		
	PbO BaO, SrO	50		

Tabela 01 - Elementos e óxidos analisados em minerais relacionados às mineralizações de Zn-Pb da Mina de Vazante e condições de rotina utilizadas.

Os elementos analisados, assim como as condições analíticas estão apresentadas na Tabela 01.

Outras condições de rotina foram comuns a todas as análises, como a corrente do feixe (20nA) e o seu diâmetro (5µm).

O conteúdo de CO₂ nos carbonatos foi inferido a partir de cálculos estequiométricos, enquanto o conteúdo de H₂O foi obtido diretamente por análise em microsonda CAMECA 50.

Foi utilizado o programa **UTIM - Utilidade de Minfile** (Rio Tinto Desenvolvimento Minerais Ltda., 1997) para conversão de arquivos de análises obtidas em microsonda CAMECA para arquivos no formato /dat, compatíveis com outros *softwares* de tratamentos de dados. O tratamento dos dados foi feito através da utilização do programa **MINPET FOR WINDOWS**, versão 2.02 (Richard, 1995), utilizado para o cálculo da fórmula da clorita, a planilha **EXCEL for Windows 95** - Versão 7.0, para cálculos das demais fórmulas, e do programas **Microcal Origin** versão 3.54 da Microcal software Inc. (1994), para cálculos estatísticos.

■ Análises químicas

Amostras representativas do perfil de alteração hidrotermal e dos tipos de mineralização, sendo 18 das rochas encaixantes e 07 de minério, foram selecionadas com base nos estudos petrográficos, para a obtenção de análises químicas completas.

A preparação, realizada no Laboratório de Tratamento de Amostras do Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências-USP, incluiu as etapas de corte das amostras com serra diamantada para secção de partes homogêneas, sem veios, venulações, cominuição das amostras a menos de 0,5 cm de diâmetro em prensa hidráulica, usando placas de carbeto de tungstênio, secagem, homogeneização e quarteamento das amostras, separando-se uma subamostra para moagem e outra para arquivamento; moagem das amostras em moinho de anéis de carbeto de tungstênio, até aproximadamente 100% passante em 200 mesh (0,075 mm), e nova homogeneização e quarteamento do material que foi submetido às análises.

As análises químicas de rocha total foram efetuadas no laboratório **ACTLABS - Activation Laboratories Ltd.**, Canadá. Foram determinados através de **ICP, Inductively Coupled Plasma emission spectrometry**, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅, LOL, Ba, Sr, Y, Zr, Be, V, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Cd, Bi e através de **INAA, Instrumental Neutron Activation Analysis** os elementos Cl, Au, As, Br, Co, Cr, Cs, Hf, Hg, Ir, Mo, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Th, U, W, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu). Enxofre, carbono total e CO₂ foram determinadas através da técnica **LECO** (espectrometria infravermelha).

Os limites analíticos de detecção estão apresentados na **Tabela 02**:

Óxidos	%	Elementos	ppm	Elementos	ppm	Elementos	ppm	Elementos	ppm
SiO ₂	0.01	Ba	1	V	1	Mo	5	Se	3
Al ₂ O ₃	0.01	Sr	1	Cu	1	W	3	La	0.5
Fe ₂ O ₃	0.01	Cs	0.5	Pb	5	Be	2	Ce	3
MnO	0.01	Rb	20	Zn	1	Br	1	Nd	5
MgO	0.01	Y	1	Ni	1	Ag	0.5	Sm	0.1
CaO	0.01	Zr	1	Co	1	Au	0.005	Eu	0.1
Na ₂ O	0.01	Hf	0.5	Cr	1	Hg	1	Tb	0.5
K ₂ O	0.01	Ta	1	Sc	0.1	Ir	0.005	Yb	0.1
TiO ₂	0.01	Th	0.5	Cd	0.5	As	2	Lu	0.05
P ₂ O ₅	0.01	U	0.5	Bi	5	Sb	0.2		
CO ₂	0.01	Cl (%)	0.01	S (%)	0.003	C (%)	0.003		

Tabela 02 - Limites analíticos de detecção de elementos maiores (em % em peso), menores, traços e terras raras (em ppm) para as técnicas utilizadas no laboratório Actlabs.

Os valores de ZnO (em %) foram calculados a partir da diferença entre o total de óxidos e voláteis (CO₂, enxofre, H₂O) presentes nas amostras e o valor esperado de 100% para a somatória dos constituintes maiores nas amostras de minério, para as quais os valores de Zn analisados foram superiores a 99.999 ppm.

Foram utilizadas adicionalmente análises químicas realizadas sistematicamente no minério a ser explotado, pelo **Laboratório de Análises Químicas da Cia. Mineira de Metais**, para controle dos teores de Zn, SiO₂, Fe₂O₃, MgO e CaO. As análises utilizadas referem-se a 58 amostras, espaçadas de 50 cm a 1,0m do trecho mineralizado amostrado através da sondagem F-551-65SE, entre as profundidades de 315,80 e 374,00m.

Para o tratamento dos dados geoquímicos foi realizado através dos programas **MINPET FOR WINDOWS**, versão 2.02 (Richard, 1995) e a planilha **EXCEL for Windows 95 - Versão 7.0**.

■ Análises isotópicas

Foram determinadas as razões isotópicas de carbono (¹³C/¹²C) e oxigênio (¹⁸O/¹⁶O) em 12 amostras de rocha total, preparadas segundo as técnicas descritas no item anterior, e em 23 amostras de carbonatos hidrotermais. Análises de isótopos de enxofre foram realizadas em 05 amostras de sulfetos e razões ¹⁸O/¹⁶O foram determinadas para 03 amostras de óxidos (hematita e franklinita) e 08 de silicatos (quartzo e willemita).

A separação mineral foi feita com o auxílio de pinças e lupa binocular CARL ZEISS após a desagregação do material em prensa hidráulica. Em alguns casos foi utilizado broca de dentista para amostragem de algumas fases minerais. As amostras foram pulverizadas em cadinhos de ágata, sendo que as amostras de sulfetos foram mantidas em estufa em tubos com CuO, logo após este processo.

As determinações de razões isotópicas foram efetuadas no **NIGL (NERC Isotope Geosciences Laboratory)**, do **NERC (Natural Environment Research Council)**, Keyworth,

Inglaterra, no período de 09 a 30/05/1997, através do convênio de cooperação científica entre o Instituto de Geociências da USP, representado pelo Prof. Dr. Jorge Silva Bettencourt e o NERC, representado pelo Dr. Baruch Spiro.

Análises de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ em silicatos e óxidos foram realizadas através da utilização de alíquotas de amostras de aproximadamente 5mg (quartzo) e 10mg (demais minerais), empregando-se a técnica de liberação de oxigênio de Clayton & Mayeda (1963) (Figura 03) e ClF_3 como reagente ao invés de BrF_5 , como descrito por Borthwick & Harmon (1982). O oxigênio liberado foi convertido para CO_2 pela reação com uma haste de grafita aquecida por forno a 675°C . O rendimento de CO_2 foi medido através de manômetro.

Figura 03- Linha de extração de O_2 de silicatos e óxidos e conversão para CO_2 , segundo o método de Clayton & Mayeda (1963) e esquema de De Groot (1993)

As razões isotópicas foram medidas em espectrômetro de massa CJS Sciences Phoenix 390 e reportados na notação usual δ per mil (‰) relativa ao *SMOW* (*Standard Mean Ocean Water*), que tem o valor de $2005,2 \times 10^{-6}$ segundo Baertschi (1976), para razões $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, segundo a equação abaixo:

$$\delta_x = [(R_x/R_{std}) - 1] \times 10^3 \quad (1)$$

onde: R_x = razão da amostra e R_{std} = razão do *standard*

Os resultados $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ são normalizados através do *standard* de quartzo do laboratório NIGL (LQS - *Lock Glass Sand*) e reportados em relação ao padrão internacional do *standard* de quartzo NBS#28 (*African Glass Sand*), que apresenta o valor de $\delta^{18}\text{O}$ de $+9.63\text{‰}$. Valores correntemente determinados para NBS#28 são $+9,6\text{‰} \pm 0,2$. Durante o curso das análises as determinações de razões isotópicas no LQS *Laboratory Standard* forneceram boa reprodutibilidade.

Análises de razões $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ foram efetuadas em gás CO_2 produzido a partir da reação de carbonatos em tubos de vidros com ácido fosfórico 100% (H_3PO_4), em condições de alto vácuo, segundo método de McCrea (1950) (Figura 04).

Figura 04- Linha de extração de CO_2 para análises de isótopos de oxigênio e carbono a partir de carbonatos segundo esquema de De Groot (1993).

As reações em amostras contendo apenas calcita tiveram duração de cerca de 12 horas,

enquanto amostras de dolomita e siderita foram atacadas por no mínimo 3 dias. O gás CO₂ foi coletado em tubos sob alto vácuo por congelamento com nitrogênio líquido e as medidas isotópicas foram realizadas em espectômetros de massa CJS Sciences Phoenix 390.

Foram feitas 8 réplicas de análises que exibiram uma diferença média de +0,07 para valores de ¹³C/¹²C e +0,06 para ¹⁸O/¹⁶O.

As razões ¹⁸O/¹⁶O foram reportados na notação usual δ per mil (‰) relativa ao SMOW (valor de 2067,2 x 10⁻⁶) e as razões ¹³C/¹²C ao PDB (*Pee Dee Belemnite*), com valor de 1123,75 x 10⁻⁵, segundo Craig (1957). A conversão entre razões relativas aos diferentes *standards* SMOW e PDB pode ser descrita, segundo Coplen *et al.* (1983) pelas equações abaixo:

$$\delta^{18}O_{SMOW} = 1,03091 \delta^{18}O_{PDB} + 30,91 \quad (2)$$

$$\delta^{18}O_{PDB} = 0,97002 \delta^{18}O_{SMOW} - 29,98 \quad (3)$$

As determinações de razões ³⁴S/³²S foram realizadas em gás SO₂ liberado a partir da reação da amostra com CuO a temperaturas em torno de 1000°C, em forno elétrico, segundo o método de Rafter (1965) e Sasaki *et al.* (1979) (Figura 05).

As razões isotópicas foram medidas em espectômetro de massa CJS Sciences Phoenix 390 e reportados em relação ao *standard* CDT (*Canyon Diablo Troilite*, com valor de ³⁴S/³²S de 449,94 x 10⁻⁴, segundo Thode *et al.*, 1961).

Figura 05 - Modelo modificado de linha de extração do gás SO₂ segundo Bailey & Smith (1972).

■ Terminologia utilizada nos estudos de isótopos estáveis

Conforme apresentado acima, as razões isotópicas são reportadas em termos de δ, expressas em partes per mil (‰), que representa a diferença relativa entre razões da amostra, tais como (D/H), (¹³C/¹²C), (¹⁸O/¹⁶O) e (³⁴S/³²S) e razões dos *standards*, segundo a equação (1). Esta notação, segundo O'Neil (1986) pode representar valores mais precisos que os medidos para razões absolutas.

As reações de trocas isotópicas de um determinado elemento entre duas substâncias podem ser descritas da forma abaixo:

onde: A e B representam diferentes substâncias e 1 e 2 referem-se às moléculas totalmente substituídas por isótopos leves e pesados respectivamente.

A constante de equilíbrio desta equação pode ser escrita como:

$$K = \frac{(A_2)^a (B_1)^b}{(A_1)^a (B_2)^b} = \frac{(A_2/A_1)^a}{(B_2/B_1)^b}$$

O fator de fracionamento isotópico entre as substâncias A e B é definido como:

$$\alpha_{A-B} = R_A/R_B$$

e pode ser expresso em termos de valores de δ como:

$$\alpha_{A-B} = \frac{(1 + (\delta_A/1000))}{(1 + (\delta_B/1000))} = \frac{(1000 + \delta_A)}{(1000 + \delta_B)}$$

Fatores de fracionamento isotópicos podem ser expressos de diferentes maneiras, tais como: α, lnα, 10³lnα e Δ.

A notação $10^3 \ln \alpha$, representa valores próximos ao de Δ_{A-B} , isto é:

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B \quad 10^3 \ln \alpha_{A-B}$$

As curvas de fracionamento são representações gráficas do fator de fracionamento, normalmente expresso como $10^3 \ln \alpha$, em relação a uma função da temperatura e são utilizadas nos cálculos geotermométricos. Em limitados intervalos de temperatura os fatores de fracionamento são funções lineares da temperatura, relacionados a T^{-2} e T^{-1} , a alta e baixa temperaturas respectivamente. Friedman & O'Neil (1977), O'Neil (1986) e Kyser (1987) apresentam compilações de fatores de fracionamento de interesse geológico, determinados de forma experimental, empírica e teórica. Zheng (1991, 1993a e 1996) apresentam fatores de fracionamento, determinados pelo método incremental modificado, para óxidos, silicatos anidros e hidratados em amplo intervalo de temperatura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DEPÓSITOS DE Zn-Pb ASSOCIADOS A SEQUÊNCIAS CARBONÁTICAS

2.1.1 Depósitos tipo *Mississippi Valley*:

■ Características Gerais:

Os depósitos do tipo *Mississippi Valley* (MVT), representam um grande conjunto de depósitos epigenéticos, descritos inicialmente há mais de 50 anos (Bastin, 1939) na América do Norte, onde localizam-se vários distritos clássicos como os da bacia do Rio Mississippi nos Estados Unidos. Estes distritos podem apresentar centenas de depósitos individuais, em geral pequenos, nos quais os teores combinados de Pb+Zn raramente excedem 10% e os valores de Zn/(Zn+Pb) estão entre 0,5 e 1,0, com média de 0,8 (Sangster, 1990).

A maioria dos depósitos, segundo Leach & Sangster (1993) são encontrados principalmente em rochas dolomíticas cambro-ordovicianas, devono-carboníferas e triássicas, e, raramente, em rochas proterozóicas. Porém, como em relação a quase todas as características geológicas de depósitos deste tipo, existem exceções também quanto as idades, como o depósito de Bushy na África do Sul, do Proterozóico Inferior (2,55G.a) (Martini, *et al.*, 1995).

A mineralogia, em geral, é simples, predominando esfalerita, galena, pirita, marcassita, dolomita, calcita e quartzo. Minerais de cobre não são normalmente constituintes dos minérios e o conteúdo de prata nos minerais geralmente é baixo.

A associação entre mineralizações MVT e rochas dolomíticas pode ser utilizada como guia de exploração, entretanto, a relação entre os processos de dolomitização e de mineralização pode ser bastante diversa e complexa. As sequências carbonáticas afetadas maciçamente por dolomitização podem indicar migração de grandes volumes de fluidos, refletindo a presença de condutos favoráveis em larga escala, criação de porosidade ou *ground preparation*, ou ainda, alteração hidrotermal pelos fluidos mineralizantes (Savard, 1996). Associadamente à dolomitização pode ocorrer brechagem, dissolução da rocha hospedeira e cristalização de feldspato e argilas, sendo que, em geral, a silicificação é mínima (Leach & Sangster, 1993).

Em distritos bem estudados, como o de Upper Mississippi Valley e o de Illinois-Kentucky, estudos paragenéticos detalhados (Heyl, 1983, em Spirakis & Heyl, 1995) indicam que, antecedendo a mineralização ocorre, inicialmente, dissolução dos carbonatos, seguida por precipitação de calcita ou dolomita e repetições episódicas de dissolução/precipitação durante o estágio principal de mineralização.

Mudanças químicas e mineralógicas nos minerais da fração argila, como o decréscimo do índice de cristalinidade e passagem de illita para illita-smectita, podem resultar da atividade hidrotermal que acompanha a mineralização, como observado no depósito de Biuck, no Viburnum Trend (Panno & Moore, 1994).

→ As texturas do minério são extremamente variadas, sendo que sulfetos cimentando brechas de colapso, sedimentos internos preenchendo cavidades, zonas *trash* (zonas de acumulação de material insolúvel) e estruturas tipo "*snow-on-roof*" são consideradas características diagnósticas de depósitos tipo *Mississippi Valley*, sendo frequentemente relacionadas a *paleokarsts* (Ohle, 1985, Laznicka, 1988, Sangster, 1988; Leach & Sangster, 1993, Qing & Mountjoy, 1994).

Texturas tipo zebra (Beales & Hardy, 1980), comuns neste tipo de depósito, caracterizam-se por uma simetria bilateral com repetição de sulfetos ou minerais de ganga na forma III-II-I-II-III, onde I, II e III representam diferentes fases minerais ou diferentes gerações de um mesmo mineral. Estas texturas têm sido atribuídas à substituição da rocha encaixante (Beales & Hardy, 1980, Sass-Gustkiewicz, 1982) ou preenchimentos de cavidades produzidas por fraturamento e alargamento por soluções hidrotermais (Wallace *et al.*, 1994) (**Figura 06**).

Os controles de mineralização são dados por feições indicativas da migração dos fluidos mineralizantes, como transições calcários/dolomitos, brechas de colapso, recifes, falhas e topografia peculiar do embasamento (Leach & Sangster, 1993).

Figura 06 -Esquemas de texturas em zebra descritas em depósitos tipo MVT, extraídos de Wallace *et al.*, (1994)

Os parâmetros mais consistentes do modelo genético são obtidos através de inclusões fluidas como temperaturas variáveis entre 70°e 220°C e salinidade de 10-30 wt% (com Cl, Na, Ca, K e Mg) (Leach & Sangster, 1993). Caracteristicamente, depósitos que apresentam temperaturas de homogeneização de inclusões fluidas entre 70° e 120°C não apresentam equilíbrio isotópico entre sulfetos coexistentes o que ocorre em alguns tipos ricos em Zn, com temperaturas acima de 200°C. Como consequência, os mecanismos de deposição dos minérios podem não ser os mesmos para todos os tipos de depósitos MVT (Ohmoto, 1986).

Isótopos de Pb tem indicado rochas do embasamento como possível fonte para os metais, enquanto isótopos de S indicam como fonte provável do enxofre os sulfatos da água do mar.

Outras características, tais como, o mecanismo e a dinâmica do fluxo de fluidos, o quimismo do fluido mineralizante (incluindo pH), o mecanismo de precipitação dos minérios, o papel da matéria orgânica, o estado de oxidação do enxofre e os processos de formação das brechas que hospedam o minério (Leach & Sangster, 1993), ainda não são bem conhecidas, representando os pontos mais controversos relacionados à gênese dos depósitos *Mississippi Valley-Type*, como sumariados a seguir:

■ Ambiente Geotectônico e Modelos de Geração dos Fluidos Hidrotermais

Embora poucos parâmetros sejam comuns a todos os depósitos do tipo *Mississippi Valley*, um mesmo distrito apresenta características comuns, como assembléias minerais semelhantes e um tipo de controle de mineralização específico, o que representa, segundo Ohle (1959), Sverjenski (1986), Anderson & Macqueen (1988), Bethke & Marshak (1990), e Cristensen *et al.* (1995), ocorrência de eventos mineralizantes relacionados à movimentação de fluidos continentais metalíferos em escala regional.

Esta movimentação de fluidos pode estar relacionada à compactação, segundo modelos distintos, tais como o de fluxo contínuo lateral ao longo da bacia (Jackson & Beales, 1976) e fluxo episódico relacionado à rápida sedimentação e liberação rápida e periódica de fluidos, proposto por Cathles & Smith, (1983).

Outros autores, como Garven (1985), Bethke (1986) e Bethke & Marshak (1990), Sverjenski & Garven (1992), Garven *et al.* (1993) e Ge & Garven (1994), relacionaram a deposição simultânea em áreas extensas com grandes sistemas hidrotermais fósseis, nos quais a migração dos fluidos seria dirigida por processos relacionados à tectônica de placas. Este modelo de fluxo de fluidos dirigido por gravidade é, segundo Plumlee *et al.* (1994, 1995) o que melhor explica o sistema hidrológico regional, a relação dos depósitos com plataformas carbonáticas relativamente indeformadas em *foreland thrust belts* (em geral em flancos de bacias ou arcos nas bordas da bacia sedimentar) e a raridade de depósitos MVT em ambientes extensionais ou em bacias intracratônicas (Kesler *et al.*, 1994, Leach & Sangster, 1993).

Este modelo implica no aquecimento das rochas hospedeiras simultaneamente à formação da mineralização, através da migração de salmouras quentes dirigidas pelos soerguimentos orogenéticos, o que pode causar segundo Henry *et al.* (1992) alteração de matéria orgânica e a geração de betume e gases, como constatado no *Viburnum Trend*, Southeast Missouri, que podem exercer papel importante na deposição do minério. Sangster *et al.* (1994), entretanto, ao compararem termalmente as mineralizações dos distritos da América do Norte e suas rochas encaixantes através de inclusões fluidas e do índice de alteração de

cores em conodontes, consideraram que apenas em alguns distritos, como os de Pine Point e Southeast Missouri, a mineralização e as rochas hospedeiras estavam em equilíbrio termal.

Alguns distritos como Upper Mississippi Valley, Polaris e Central Tennessee apresentaram anomalias positivas, isto é, mineralização formada em temperaturas maiores que as rochas encaixantes, e outros, tais como Newfoundland e Robb Lake, anomalias negativas, que foram relacionadas por Sangster *et al.* (1994), com soterramento tectônico (anomalias negativas) e com a canalização de salmouras por condutos controlados estruturalmente (anomalias positivas).

Clendenin (1991), Clendenin (1993), Clendenin *et al.* (1994) e Vearncombe *et al.* (1995) também consideram que o papel de estruturas, como falhas, na determinação do fluxo dos fluidos pode ser maior que o esperado nos modelos preexistentes e que a hidrodinâmica na zona de falha pode não ser compatível com os modelos de aquífero contínuo e fluxo linear classicamente propostos (Jackson & Beales, 1976), implicando em modificações no modelo de fluxo dirigido por gravidade, por envolver a compartimentação do fluxo de fluidos.

Bredehoeft *et al.* (1992), Clendenin (1993) e Clendenin *et al.* (1994) consideram que a circulação vertical ao longo das falhas, juntamente com a diferença de permeabilidade dos litotipos induzem à dispersão lateral de fluidos, e são importantes mecanismos atuantes no paleoaquífero. Falhas ativas podem aumentar a velocidade do fluxo e reduzir a perda de calor por condução, como seria o caso de estruturas em flor positivas em pequena escala, associadas a domínio transpressivo, consideradas como um dos controles da mineralização do *Viburnum Trend*, Southeast Missouri, USA (Clendenin, 1993). Tais estruturas atuam como drenos para que os fluidos sejam movimentados verticalmente ao longo de falhas transcorrentes.

A reativação de falhas também seria, segundo Vearncombe *et al.* (1995), um parâmetro adicional no modelamento do fluxo do fluido e na determinação do regime hidrológico responsável pela formação dos depósitos MVT.

Desta forma, a posição do paleoaquífero e o contexto geotectônico refletem um controle em primeira ordem na migração dos fluidos, mas os distritos geograficamente distintos indicam a existência de outros controles, que podem estar interrelacionados, possibilitando a migração dos fluidos mineralizantes (Leach & Sangster, 1993, Clendenin, 1991, Vearncombe *et al.*, 1995).

■ Processos de Formação das Brechas

O processo mineralizante principal dos depósitos *Mississippi Valley* é o preenchimento de espaços vazios em brechas carbonáticas, produzidas por dissolução e colapso, e freqüentemente relacionadas a *paleokarsts* (Figura 07) (Ohle, 1959; 1980; 1985; Rouvier, 1971; Quinlan, 1972; Collins & Smith, 1972; Bernard, 1973; Olson, 1977; 1984; Rhodes *et al.*, 1984; Sangster, 1988; Laznicka, 1988; Tschauder *et al.*, 1990a, b; Qing & Mountjoy, 1994; Leach & Sangster, 1993; Martini *et al.*, 1995).

A importância dos *paleokarsts* tem sido enfatizada nas últimas décadas por inúmeros autores, tais como Rhodes *et al.* (1984), que consideram que a **melhor mineralização do tipo *Mississippi Valley* coincide com o carst melhor desenvolvido.**

As evidências da existência de *paleokarsts* são: remoção dos carbonatos da rocha hospedeira como evidenciado por adelgaçamento do horizonte mineralizado, fragmentos de carbonatos rolados a dezenas de metros de sua posição estratigráfica original e similaridade dos depósitos MVT com feições de sistemas de cavernas atuais, tal como a distribuição espacial das brechas formando reticulado interconectado (Ohle, 1985).

Modelos diferentes existem para a relação temporal entre carstificação e a mineralização, como o de Bernard (1973), que considera que a mineralização ocorre como parte do sistema cárstico, que apresenta nas zonas menos profundas percolação permanente de águas meteóricas em estado de alta oxidação, e na sua zona mais profunda, circulação lenta, águas estagnadas, pH básico e sedimentação química, constituindo um ambiente microeoxínico que possibilita a redução de sulfatos, a formação de H₂S e da mineralização.

O modelo de carst hidrotermal (Bogacz *et al.*, 1970; Sass-Gustkiewicz *et al.*, 1982), também apresenta a formação do minério e do carst como essencialmente simultâneas e parte de um mesmo processo.

O modelo de carst meteórico apresenta a formação das brechas de colapso como anterior à mineralização, que representa um evento posterior e separado (Sangster, 1988). A formação das brechas, neste caso, pode estar relacionada com colapso induzido por gravidade, compressão tectônica e brechação química (Ohle, 1985). No último caso, salmouras muito reativas, podem recrystalizar o calcário, "apagando" as estruturas da brecha, que são visíveis apenas com catodoluminescência (*ghost breccias*).

Segundo Qing & Mountjoy (1994) e Spirakis & Heyl (1995a, b) a origem dos fluidos ácidos responsáveis pela dissolução dos carbonatos podem ser resultantes de redução termoquímica de sulfatos, da alteração termal de matéria orgânica e do resfriamento de salmouras hidrotermais ricas em CO_2 .

$$2 \text{CaSO}_4 + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CH}_4 = \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{Ca}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{S} + 2 \text{H}^+$$

$$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} + 2\text{H}^+$$

Como a dissolução carbonática pode se estender muito além da zona mineralizada, outros mecanismos podem ser necessários para explicá-la, como a formação de ácidos orgânicos por aquecimento de matéria orgânica no sítio da mineralização (Qing & Mountjoy, 1994, Spirakis & Heyl, 1995), que pode causar precipitação carbonática, enquanto durar o efeito tampão estabelecido pela associação de CO₂ e ácidos orgânicos, e extensiva dissolução, com a perda do efeito tampão causada pela degradação dos ácidos orgânicos com o calor. Sem este efeito, a adição de CO₂ abaixa o pH, causando a dissolução.

■ Fonte de enxofre

Os depósitos tipo *Mississippi Valley* apresentam características isotópicas ($\delta^{34}\text{S}$) muito variadas, no entanto incompatíveis com origem ígnea e consistente com fontes crustais como matéria orgânica com enxofre, reservatório de gases com H₂S, evaporitos, salmouras bacinais, água do mar conatada e sulfetos diagenéticos preexistentes (Heyl *et al.*, 1974).

Cada distrito pode ter uma $\delta^{34}\text{S}$ característica, sugerindo fonte de S e mecanismo de produção diferenciado (Leach & Sangster, 1993).

Sulfatos da água do mar, são considerados uma das principais fontes de H₂S nestes depósitos, porém, fracionamento isotópico pode acompanhar as transformações envolvendo sulfatos.

O processo de liberação do H₂S a partir da maturação de organismos com S como constituinte menor (**S orgânico**), ocorre sem muito fracionamento isotópico. Este H₂S pode ser redepositado nos mesmos sedimentos como sulfetos na presença de fluidos hidrotermais quentes, com metais (Skinner, 1967). Entretanto, o enxofre nos sulfetos de muitos depósitos (Spirakis, 1986, Spirakis & Heyl, 1995) é isotopicamente mais pesado que o esperado para o do enxofre orgânico, representando evidências contrárias a esta hipótese para estes depósitos.

A redução de sulfatos presentes em níveis evaporíticos, como gipso e anhidrita, reduzidos sem ação de bactérias catalizadoras, com quebra de matéria orgânica ou alteração de minerais de ferro pode também gerar H₂S. Vários autores consideram que os evaporitos são importantes como fonte de S de depósitos **MVT**, mesmo quando distais (Sasaki & Krouse, 1969, Ghazban *et al.*, 1990, Arne *et al.*, 1991, Hill, 1995). Tompkins *et al.* (1994a, b) consideram evaporitos como fonte *in situ* de S, devido à semelhança dos valores de $\delta^{34}\text{S}$ de três gerações de esfalerita e à composição isotópica de evaporitos do depósito de Cadjebut na Austrália.

A presença local de evaporitos relacionados à circulação restrita, no entanto, pode ser responsável por variações nos valores de $\delta^{34}\text{S}$ entre depósitos do mesmo distrito, visto que estes depósitos são isotopicamente mais pesados em comparação com os sulfatos da água do mar, porque a redução do sulfato causa a precipitação de sulfetos mais leves, enquanto o sulfato remanescente torna-se mais pesado (Sangster, 1979).

A **hidratação de pirita** diagenética pré-existente pode gerar H₂S com $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ igual ao da pirita. Comumente, sulfetos diagenéticos podem ter uma origem biogênica e as razões isotópicas de **sulfetos biogênicos** dependem dos valores isotópicos dos sulfatos da água do mar, do efeito cinético isotópico associado à redução de sulfato por bactérias e do sistema ser aberto ou fechado, com respeito a sulfetos/sulfatos. Existem variações para períodos geológicos distintos em relação a sulfetos biogênicos: Fanerozóico (-60 a 20‰), Cambriano a devoniano (30‰, muito positivo devido à presença de pirita diagenética em algumas unidades estratigráficas), Arqueano (0 ± 5‰) (Ohmoto, 1986).

Intervalos restritos de $\delta^{34}\text{S}$ em um distrito podem ser considerados como devidos a uma única fonte de S ou múltiplas bem homogeneizadas, como o exemplo dos depósitos da região central dos Apalaches, que apresentam como fonte única de S a água do mar trapeada durante formação das hospedeiras e preservada como fluidos conatados ou formacionais (Appold *et al.*, 1995).

Intervalos grandes de $\delta^{34}\text{S}$ são relacionados com mistura de S de fontes diferentes, fracionamento isotópico em função das espécies minerais, desequilíbrio, efeitos cinéticos entre os pares minerais, temperatura e ambiente químico.

■ Transporte de enxofre e Mecanismos de Precipitação dos Sulfetos

a) Modelos de mistura de fluidos enriquecidos em H₂S e metais (*mixing models*)

Segundo este modelo (Beales & Jackson, 1966, Anderson, 1975), o transporte de metais e S em soluções separadas é necessário devido à baixa solubilidade dos metais em presença de S reduzido. A mistura das duas soluções é o mecanismo que favorece a precipitação dos sulfetos.

As evidências de misturas de fluidos incluem estudos de inclusões fluidas, com diferentes razões de Ca e Na, no East Tennessee e Pine Point (Haynes & Kesler, 1987) e com diferentes salinidades no Viburnum Trend, Southeast Missouri (Rowan & Leach, 1989, Brannon *et al.*, 1991), que sugerem, segundo Plumlee *et al.* (1994), mistura de fluidos de aquíferos distintos controlada por mudanças bruscas de fácies, recifes algais, feições cársticas e falhas. Na região central dos Apalaches, os valores de $\delta^{34}\text{S}$, apesar de próximos, apresentam uma tendência regional, indicando decréscimo das razões isotópicas com o tempo, o que pode também estar associado à mistura de salmouras metalíferas oxidantes tectonicamente dirigidas com fluidos formacionais com S em estado de oxidação variável (Appold *et al.*, 1995).

McLimans *et al.* (1980), Sverjenski (1986) Spirakis & Heyl (1995) apresentam como argumentos contrários à aplicação deste modelo no Upper Mississippi Valley a estratigrafia da esfalerita, que evidencia a presença de níveis de espessura micrométrica com cor e conteúdo de Fe distintos, correlacionáveis por distâncias de vários kilômetros, indicando condições homogêneas em áreas muito extensas, o que segundo os autores, seria incompatível com mistura de fluidos. Os valores de $\delta^{34}\text{S}$ muito uniformes nos vários estágios de mineralização presentes em extensas áreas do distrito também indicam segundo Ohmoto (1986), transporte de metais e S no mesmo fluido.

Bandas de iguais valores de isótopos de Pb em galenas traçados por mais de 200m no Viburnum Trend, Southeast Missouri, são incompatíveis segundo Sverjenski (1981a) com mistura de fluidos por representarem também uniformidade em grandes áreas.

A correlação entre altos valores de $\delta^{34}\text{S}$ com Pb menos radiogênico e baixos valores de $\delta^{34}\text{S}$ com valores de Pb mais radiogênicos em galenas do Viburnum Trend, Southeast Missouri, também tem sido relacionada com transporte de S e metais na mesma solução (Sverjenski, 1981a, Crocetti & Holland, 1989, Spirakis & Heyl, 1995). Tal correlação, entretanto, também tem sido atribuída à mistura de dois tipos de rochas cada uma com características distintas de isótopos de Pb e S, fontes de ambos, metais e enxofre reduzido (Ohmoto, 1986).

b) Modelos com transporte de metais e S no mesmo fluido hidrotermal

b1) Modelos de redução de sulfato e de espécies parcialmente oxidadas de S

Devido à baixa solubilidade dos metais na presença de S reduzido, o transporte destes elementos na mesma solução é associado ao transporte de sulfato, que ao ser reduzido no sítio de deposição, possibilita a precipitação dos sulfetos (Anderson, 1983, Barton, 1967, Macqueen & Powell, 1983) ou ao transporte do enxofre como espécie parcialmente oxidada, como o tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) (Spirakis, 1983, Kucha & Viane, 1993, Spirakis & Heyl, 1995).

O maior problema relacionado à redução de sulfato, por matéria orgânica, em geral presente em grandes quantidades nos depósitos MVT, é a cinética muito lenta da reação (Ohmoto & Lagasa, 1982; Spirakis, 1986; Spirakis & Heyl, 1995) no intervalo de temperaturas de formação dos depósitos *Mississippi Valley* (80° e 220°C, Ohmoto, 1986; com média entre 100° a 160°C, Roedder, 1967).

A presença de texturas indicativas de precipitação e dissolução de sulfetos no Viburnum Trend, Southeast Missouri (Sverjenski, 1981a) requer um mecanismo de precipitação facilmente reversível, e as considerações termodinâmicas relativas à redução de sulfatos indicam que esta não é reversível.

Espécies de S parcialmente oxidadas no entanto, são rapidamente reduzidas por matéria orgânica nas temperaturas de formação do minério (Pryor, 1962 em Spirakis & Heyl, 1995) e devido à cinética da reação, é facilmente reversível. Evidências geológicas de que espécies de S parcialmente oxidadas podem estar envolvidas na gênese dos depósitos MVT relacionam-se com a detecção de inclusões de minerais de S parcialmente oxidado em esfaleritas de depósitos da Bélgica e Polônia (Kucha & Viane, 1993).

b2) Modelo do enxofre reduzido:

Segundo este modelo (Anderson, 1973; Helgeson, 1970; Sverjenski, 1981a) o enxofre reduzido e os metais base podem ser transportados juntos no mesmo fluido, sendo que mudanças de pH, decréscimo da temperatura e diluição ou a combinação destes fatores são responsáveis pela precipitação dos sulfetos.

Durante as últimas décadas, em alguns distritos clássicos bem estudados este modelo tem sido aplicado, tais como o Upper Mississippi Valley e o Viburnum Trend, Southeast Missouri (Ohmoto & Rye, 1979, Sverjenski, 1981a), por apresentarem evidências de

homogeneidade dos fluidos mineralizantes em grandes áreas, além de feições que sugerem episódios de precipitação e dissolução, incompatíveis com os modelos de mistura de fluidos ou de redução dos sulfatos.

Alguns autores consideram que neste modelo uma parte do S pode ser localmente derivado, ou seja, nem todo S reduzido teria sido transportado pelos fluidos metalíferos (Anderson, 1983; Ohmoto, 1986; Anderson & Garven, 1987). Skinner (1967) sugere que o aquecimento de matéria orgânica no sítio de deposição pode liberar S. Entretanto, o enxofre nos sulfetos de muitos depósitos (Spirakis, 1986; Spirakis & Heyl, 1995) é isotopicamente mais pesado que o enxofre orgânico, representando evidências contrárias a essa hipótese. Os evaporitos podem representar outras fontes *in situ* de enxofre, como consideram Tompkins *et al.* (1994a), devido à similaridade dos valores de $\delta^{34}\text{S}$ de três gerações de esfalerita e à composição isotópica de evaporitos no depósito de Cadjebut, Austrália.

Os modelos existentes apresentam inúmeros pontos fortes e fracos e, aparentemente, o fato de um modelo ser adequado para determinado distrito não o torna compatível com todos os depósitos do tipo *Mississippi Valley* segundo Svarjenski (1986). Ohmoto (1986) sugere que, em consequência das características isotópicas bastante distintas entre depósitos de distritos diferentes, os mecanismos de deposição dos minérios não podem ser os mesmos para todos os tipos de depósitos MVT.

Particularidades podem estar envolvidas em cada distrito, que podem ser muito complexas para serem decifradas por modelos simplistas, como considera Clendenin (1995).

Devido a isto, alternativas propostas recentemente, apresentam modelos híbridos envolvendo mais variáveis, como vários paleoaquíferos com diferentes características e a sobreposição de diferentes processos de deposição do minério, tal como a mistura de fluidos e as modificações físico-químicas nos fluidos (Goldhaber *et al.*, 1995).

Outros autores, entretanto, consideram que um modelo específico pode ser consistente com todos os depósitos tipo MVT, como o modelo de redução de espécies de S parcialmente oxidadas através de reação com matéria orgânica no sítio de mineralização (Spirakis & Heyl, 1995). Porém, o desconhecimento quase total do complicado sistema químico envolvendo estas espécies tornam necessários ainda o desenvolvimento de novas linhas de pesquisa para a comprovação desta hipótese.

2.1.2 Depósitos tipo Sedimentar-Exalativo (SEDEX):

■ Características Gerais

Os depósitos estratiformes de sulfetos maciços de Pb-Zn associados a rochas sedimentares não eram designados por um nome específico até o final da década de 70. Neste período, estudos independentes sugeriram uma fonte "exalativa" para estas mineralizações (Sato, 1977; Hodgson & Lydon, 1977; Klau & Large, 1980; Large, 1980; Russell *et al.*, 1981) que passaram a ser designadas como "submarinas-exalativas", com o sentido de depósitos de sulfetos formados no assoalho oceânico a partir de descargas hidrotermais.

Este termo, de conotação ampla, apesar de ter sido utilizado inicialmente para os depósitos de Pb-Zn de Rammelsberg e Meggen (Alemanha) por Schneiderhohn (1944, em Morganti, 1977), inclui necessariamente os depósitos vulcanogênicos. A denominação "sedimentar-exalativa" (Morganti, 1977) e sua forma contraída SEDEX (Carne & Cathro, 1982) excluem tanto os depósitos vulcanogênicos como os sedimentares epigenéticos (Tipo *Mississippi Valley*), sendo amplamente adotada em trabalhos mais recentes.

Os depósitos SEDEX incluem os maiores depósitos de Pb-Zn do mundo, como Mount Isa, McArthur River e Sullivan, proterozóicos, considerados como sendo corpos de minério gigantes, além de depósitos fanerozóicos menores como, Rammelberg e Meggen (Alemanha), Tom, Jason, Cirque (Canadá), Lady Loretta (Austrália) (Goodfellow *et al.*, 1993). Representam mais de 50% das reservas de Zn e Pb do mundo e contribuem com mais de 25% da produção mundial.

Este tipo de mineralização ocorre como corpos de sulfetos estratiformes, lenticulares ou tabulares de poucos metros a quilômetros de extensão, em geral associados a disseminações, veios e *stockwork*, que ocorrem abaixo do minério estratiforme ou nas suas adjacências, e que podem representar o complexo de escape do sistema hidrotermal exalativo. Associam-se a folhelhos, siltitos, calcários, dolomitos com altas concentrações de matéria orgânica e pirita diagenética, que evidenciam persistência de baixa energia, e a conglomerados e brechas autoclásticas, comumente com fragmentos de recifes e esteiras algais que representam influxos de alta energia para bacias restritas de terceira ordem (Large, 1980, 1983).

Os depósitos do tipo SEDEX podem ser divididos em fácies, tais como, **minério bandado**, **fácies distal-sedimentar**, **complexo de escape** (*vent complex*), **zona de alimentação** (*feeder pipe*) (Goodfellow *et al.*, 1993) e **inalitos** (*inhalites*) (McClay, 1991). A mineralização em um depósito individual pode estar predominantemente associada a uma destas fácies (Figura 08).

A fácies de **minério bandado**, estratiforme, contém a grande parte das reservas do minério, representando, segundo McClay (1991), a mineralização SEDEX típica, com minerais hidrotermais finamente laminados, tais como, pirita, pirrotita, esfalerita, galena, *chert*, calcita, ankerita, siderita e carbonatos de bário intercalados à rocha hospedeira.

A fácies **distal-sedimentar**, também tabular, apresenta maior proporção de sulfetos de ferro em relação aos sulfetos básicos, associados aos componentes mais móveis, estáveis ou oxidados da fácies do minério bandado, como barita, *chert* e hematita.

O **complexo de escape** apresenta grande heterogeneidade com zonas de sulfetos maciços, veios irregulares e/ou disseminações de sulfetos mais densos (pirrotita, pirita, calcopirita, esfalerita rica em ferro) maciços, grossos, zonados, brechados e coloformes com ankerita, siderita e *chert* associados. Pode apresentar contato discordante com as fácies distais-sedimentares. Nesta fácies os fluidos hidrotermais reagem com os sedimentos hospedeiros provocando a substituição de minerais de baixa temperatura por minerais de alta temperatura (Turner, 1990; McClay, 1991; Goodfellow *et al.*, 1993). A ausência desta fácies em alguns depósitos pode ser devida à sua não preservação pelos processos geológicos.

Figura 08 - Secção Norte-Sul da zona mineralizada do depósito de Tom West, Canadá, mostrando a relação espacial entre fácies sedimentares-exalativas e *vent facies*, (*vent complex* e *feeder pipe*). A distância entre as sondagens TU - 70 e TS-83 é de 160m e entre as sondagens TS-83 e TS-86 é de 125m. (Goodfellow & Rhodes, 1990 em Goodfellow *et al.*, 1993).

Na **zona de alimentação** ocorre a reação entre fluidos hidrotermais e sedimentos encaixantes. A extensão da alteração e mineralização depende da composição dos fluidos,

pressão hidrostática e profundidade da água. Geralmente a assembléia de alteração é constituída por quartzo, muscovita, clorita, ankerita, siderita, turmalina, pirita, pirrotita, galena, calcopirrita, tetraedrita e arsenopirita. A zona de alimentação relaciona-se à zona de falha sinsedimentar, associando-se a brechas de falha e mudanças bruscas de fácies (Goodfellow *et al.*, 1993).

Os **inalitos** são depositados abaixo da interface sedimento-água por infiltração de salmouras na pilha de sedimentos, e podem ser estratiformes, finamente bandados com as rochas sedimentares hospedeiras e apresentar substituição de silicatos, carbonatos e evaporitos por sulfetos, comumente grossos devido a crescimento diagenético (McClay, 1991).

As texturas sedimentares, como bandamentos gradacionais e laminações cruzadas, a ocorrência do complexo de escape abaixo da fácies bandada e a zonação assimétrica dos sulfetos podem indicar que a maior parte dos sulfetos foram depositados como sedimentos no assoalho oceânico (Goodfellow *et al.*, 1993).

As alterações hidrotermais consistem em silicificação, carbonatização (principalmente substituição por siderita e ankerita), sericitização e turmalinização. Cloritização e albitização, em geral, pós-datam a mineralização. Em alguns depósitos em New Brunswick (Canadá) cálculos de balanço de massa indicam um aumento de 300% de SiO₂ na zona de alimentação acompanhado de enriquecimento em S, FeO, MgO, MnO, CaO, P₂O₅, F, Cl, Y, Cu, Co, Cr, Ni, ETRL e Eu (Lentz & Goodfellow, 1996). Segundo estes autores, esta intensa silicificação implicou em aumento de 100% da massa, o que é consistente com alteração no paleo-assoalho oceânico, em decorrência de resfriamento do fluido hidrotermal, da diminuição da pressão litostática ou de ebulição do fluido nos níveis superiores do *stockwork*.

Halos de alteração ocorrem principalmente no complexo de escape, onde podem ser caracterizados pelo aumento das razões dolomita/calcita e feldspato potássico/albita como no depósito de McArthur, Austrália (Gustafson & Williams, 1981) e do conteúdo de Mn e Zn em até 2 Km ao redor da mineralização, nos depósitos de Meggen (Alemanha) e McArthur (Large, 1983).

A alteração pervasiva nas rochas hospedeiras e a presença de minerais hidrotermais em níveis estratigráficos superiores indicam que a descarga hidrotermal continuou, na maioria dos depósitos, após a formação do corpo principal de minério.

As fácies estratiformes mostram zonação radial de texturas hidrotermais ao redor do centro de descarga, refletindo mudanças do espaço aberto preenchido e texturas de substituição nos complexos de escape. Zonação lateral é acompanhada de diminuição da espessura do corpo e aumento da razão Zn/Pb, Pb/Ag, Cu/(Zn+Pb), Fe/Zn, Ba/Zn e SiO₂/Zn, a partir do complexo de escape.

Os ambientes tectono-estratigráficos destes depósitos são associados a margens continentais tipo Atlântico e as bacias formadas por *rifts* intracontinentais, que atingiram ou não o estágio de formação de crosta basáltica, o que resulta em composições de fluidos hidrotermais e reações na zona hidrotermal altamente variáveis (Klau & Large, 1980; Large, 1980; 1983, Goodfellow *et al.*, 1993).

Segundo Force *et al.* (1992) os eventos termais relacionados aos *rifts* podem causar movimentação das salmouras metalíferas, entretanto, as altas taxas de sedimentação características destas bacias representam um dos fatores desfavoráveis à formação de depósitos singenéticos. Segundo Goodfellow *et al.* (1993) estão mais frequentemente relacionados a reativações pós-*rift* de estruturas extensionais, e não aos estágios iniciais de rifteamento.

A análise de algumas destas bacias, através da aplicação de modelos de subsidência, indicam que quebras na curva de subsidência marcam períodos importantes na história da bacia, representando mudanças no estilo tectônico e/ou episódios anômalos, que podem ser relacionados aos períodos de mineralização (Maynard & Klein, 1995). Em relação a alguns depósitos SEDEX, como Rammelberg e Meggen, na Alemanha, a análise com base na comparação entre idade e espessura dos estratos hospedeiros mostrou que a mineralização corresponde a breves períodos de aumento da razão de subsidência. Neste caso, o estágio *rift* de abertura da bacia foi marcado por subsidência mecânica rápida seguida por um período de subsidência termal mais lenta. A fase de subsidência termal foi interrompida por dois episódios de renovação de subsidência mecânica resultante de eventos tensionais, que reativam antigas falhas, elevando a temperatura e introduzindo metais na bacia de deposição.

■ Ambiente de Formação

O posicionamento de sistemas hidrotermais é controlado pelos processos tectônicos, porém, a deposição e a preservação da mineralização do tipo SEDEX dependem largamente do ambiente sedimentar no sítio de descarga hidrotermal (Maynard, 1992, Goodfellow *et al.*, 1993, Goodfellow & Peter, 1996).

A paleo-latitude é a chave da formação de evaporitos em *rifts* continentais, que exercem importante controle na salinidade dos fluidos mineralizantes, e na capacidade destes de transportar metais e devido a isto, os depósitos SEDEX fanerozóicos ocorrem a latitude próxima a 30° do Equador e os proterozóicos em latitudes tropicais/subtropicais.

Large (1980, 1983) considera que o ambiente das sequências mineralizadas é compatível com bacias de terceira ordem, com predominância de condições de baixa energia, que podem ocorrer em profundidades d'água variáveis. Em águas rasas, porém, pode haver ebulição na zona de alimentação dos fluidos, resultando na precipitação de fases menos solúveis como veios e stockwork e formação de zonas de alteração rica em sílica.

Este pode ser o caso do depósito de Mount Isa, para o qual Muir (1983) descreve no ambiente euxínico relacionado à fácies de supramaré com episódios de emergência, a predominância de condições evaporíticas e associação com estromatólitos, como evidenciado pela presença de crostas litificadas, *teepes*, pisóides e pseudomorfos de anhidrita. A presença de minerais como a shortita (carbonato de sódio) no depósito metamorfizado de Dugald River no Norte da Austrália, evidencia, segundo Muir (1983), condições hipersalinas em ambiente lacustrino alcalino continental, devido a ausência deste mineral em sequências marinhas.

Brongerma-Sanders (1992) e Goodfellow *et al.* (1993) consideram, entretanto, que algumas das feições descritas por Muir (1983) podem ser associadas a descargas hidrotermais em grandes profundidades em bacias anóxicas marinhas, tal como a presença de estromatólitos, que não indicariam a profundidade de deposição da sequência.

Maynard (1992) também relaciona os depósitos de Meggen (Alemanha) e os de Selwyn Basin (Canadá) a ambiente marinho profundo, que estaria, entretanto, usualmente justaposto à fácies carbonáticas de águas rasas por falhas *sin-rift*.

Embora não haja consenso a respeito da profundidade da coluna d'água, a predominância de condições anóxicas é descrita para quase todos os depósitos do tipo SEDEX (Large, 1983; Muir, 1983; Goodfellow & Jonasson, 1984; Goodfellow, 1987; McClay, 1991; Maynard, 1992; Maynard, 1995; Whitehead *et al.*, 1990; Whitehead *et al.*, 1992; Turner, 1992;).

A distribuição temporal e espacial de condições euxínicas em oceanos estratificados, além de representarem grande potencialidade para a preservação dos depósitos estratiformes, são considerados por Turner (1992) como um controle de primeira ordem na formação desses depósitos, vinculados a períodos de anoxia global, e na inexistência ou escassez de depósitos SEDEX em determinados períodos geológicos (Goodfellow *et al.*, 1993; Goodfellow & Peter, 1996).

Como a formação dos depósitos requer a coincidência de condições euxínicas com sistemas hidrotermais metalíferos associados a rifteamentos, a probabilidade de ocorrência destes fatores é maior em períodos nos quais as condições euxínicas tiveram longa duração (Proterozóico e Paleozóico Inferior) em relação aos períodos Mesozóico e Cenozóico, nos quais estas condições foram curtas (Turner, 1992).

Alguns critérios tem sido utilizados para o reconhecimento de paleoambientes euxínicos como a ausência de bioturbação em sequências fanerozóicas (Rhoads & Morse, 1971), o conteúdo de Ce em material biogênico (Wright *et al.*, 1987), razões S/C_{org} maiores que 0,13 nos sedimentos (Goldhaber & Kaplan, 1974, Leventhal, 1983), conteúdo menor que 200 ppm de Mn, razões δS^{34} de pirita associadas a folhelhos negros e de sulfatos evaporíticos (Claypool *et al.*, 1980; Goodfellow & Jonasson, 1984) e δC^{13} de carbonatos.

A razão S/C_{org} é controlada pelo fracionamento de matéria orgânica, entrada de sulfato no sistema e pela disponibilidade de Fe²⁺ para fixar H₂S como sulfeto biogênico (Whithead *et al.*, 1992; Goodfellow & Peter, 1996) e foi utilizada conjuntamente com isótopos estáveis nos depósitos de McArthur River (Williams, 1978), Selwyn Basin (Goodfellow, 1987) e Brunswick N°12 (Goodfellow & Peter, 1996), para caracterizar condições anóxicas.

Os valores altamente positivos de $\delta^{34}S$ da pirita e da barita nas sequências encaixantes dos depósitos indicam mudanças na química redox do oceano e evidenciam períodos de águas anóxicas em bacias marinhas restritas (Goodfellow & Jonasson, 1984; Turner, 1992), nos quais predomina a redução bacteriana de sulfato para sulfeto, que envolve a remoção de enxofre isotopicamente leve do sistema durante a sedimentação da pirita, resultando em aumento de $\delta^{34}S$ de pirita biogênica (Goodfellow *et al.*, 1993). As razões $\delta^{34}S$ da pirita, em alguns depósitos

como McArthur River (Smith & Croxford, 1973) e Lady Loretta (Carr & Smith, 1977), tornam-se isotopicamente mais pesadas em níveis estratigráficos superiores indicando condições estratificadas.

As razões $\delta^{34}\text{S}$ da barita coincide com a tendência para sulfatos evaporíticos marinhos e com a deposição de folhelhos negros e *chert* carbonoso, relacionados aos períodos anóxicos (Goodfellow & Jonasson, 1984).

Em carbonatos marinhos os valores de $\delta^{13}\text{C}$ exibem *trends* seculares globais ($\delta^{13}\text{C} = -0,8$ a $+2,0$ ‰ para carbonatos marinhos fanerozóicos e $\delta^{13}\text{C} = -12$ a -5 ‰ para proterozóicos) e os valores altamente negativos ($-18,7$ a $-14,9$ ‰) observados em carbonatos associados ao depósito de Sudbury (Canadá) podem estar associados a condições que impossibilitaram a mistura com quantidades significativas de carbonatos de mar aberto. Whitehead *et al.* (1990, 1992) associam a formação destes carbonatos com a redução de matéria orgânica, isotopicamente pesada, em bacia anóxica

Em alguns depósitos como o de Rammelsberg (Alemanha), porém, não existem evidências de bacia restrita, como uma tendência definida pelos valores de $\delta^{34}\text{S}$ da pirita e os valores de $\delta^{34}\text{S}$ distribuem-se em um intervalo amplo de valores que podem estar relacionados a diferentes microambientes no sítio de formação biogênica (Large, 1983).

■ Fonte de enxofre e mecanismos de precipitação

Dois modelos são propostos para explicar as razões isotópicas observadas nos depósitos SEDEX, em geral altamente positivas com amplos intervalos de variação:

a) Modelo de estágio único

Segundo alguns autores a formação dos sulfetos ocorre a partir da incorporação de H_2S biogênico da coluna de água reduzida (Goodfellow & Jonasson, 1984, Goodfellow, 1987), através da redução bacteriana progressiva de sulfato em bacias anóxicas fechadas ou semi-fechadas.

Nestes ambientes, bactérias anaeróbicas do gênero *Desulfovibrio* podem ter estado presentes, de modo análogo ao observado em ambientes anóxicos modernos (Chambers & Trudinger, 1979, Trudinger, 1992). Estas bactérias oxidam a matéria orgânica e reduzem o sulfato, através da reação unidirecional:

A composição isotópica de sulfetos biogênicos é determinada por efeitos cinéticos, pela natureza aberta ou fechada do sistema em relação a SO_4 e H_2S e pela composição isotópica da água do mar (Goodfellow & Peter, 1996), tornando-se, em geral, altamente positiva (Trudinger, 1992).

A precipitação dos sulfetos é decorrência da mistura de salmouras metalíferas nos níveis anóxicos, enriquecidos em S reduzido (Large, 1983, McClay, 1991). As evidências apontadas pelos autores para uma origem biogênica para o H_2S formador dos sulfetos de Zn e Pb incluem a similaridade dos valores de $\delta^{34}\text{S}$ destes sulfetos e da pirita biogênica em alguns depósitos, e a conseqüente relação da mineralização com a **curva de variação isotópica global**, indicando que a maioria do enxofre dos sulfetos foi derivado do sulfato presente na água do mar, reduzido nos episódios de anoxia global (Turner, 1992; Goodfellow *et al.*, 1993; Goodfellow & Peter, 1996).

Muitos autores, entretanto, apontam diferenças entre os valores de $\delta^{34}\text{S}$ de pirita e os de esfalerita e galena, como no depósito de Mount Isa (Muir, 1981), considerando apenas o enxofre constituinte da pirita diagenética como de origem biogênica.

b) Modelo em dois estágios

Segundo este modelo parte do H_2S é derivado da pirita biogênica presente nos sedimentos e liberado na zona de reação no assoalho oceânico, e parte das salmouras hidrotermais ricas em metais com algum conteúdo de enxofre (Large, 1983; Ohmoto, 1986; Ohmoto *et al.*, 1992). Entre as evidências favoráveis para este modelo estão incluídas as considerações a seguir:

- Os valores de $\delta^{34}\text{S}$ entre minerais individuais de um mesmo depósito são muito variados, formando *trends* e intervalos contrastantes também entre os depósitos, como observado por Large (1983). Embora a grande variação de $\delta^{34}\text{S}$ na pirita seja típica de redução bacteriana de sulfato, o autor considera que parte do enxofre que formou os demais sulfetos (esfalerita, galena, pirrotita) pode ter sido introduzido pela mesma solução hidrotermal que transportou os metais, causando a variação isotópica. A

origem do enxofre hidrotermal seria a água do mar e o processo de redução, inorgânico, a altas temperaturas (>200°C) durante circulação convectiva.

- As altas razões de $\delta^{34}\text{S}$ (15 e 40‰) dos sulfetos (principalmente da esfalerita e da galena) na Selwyn Basin (Canadá), são consideradas, segundo Ohmoto (1996) como decorrência da introdução de fluidos hidrotermais com H_2S isotopicamente pesado, ao invés de representar uma origem biogênica, como considerado no modelo de estágio único (Goodfellow, 1987). Ohmoto (1986, 1992) considera que uma origem biogênica implicaria em curvas seculares paralelas para a pirita e a barita de um mesmo depósito, o que, em geral, não se verifica.

- As intercalações de sulfetos hidrotermais com razões $\delta^{34}\text{S}$ baixas e sulfetos diagenéticos, de origem biogênica com razões isotópicas altas, observadas nos depósitos sedimentares exalativos de Sudbury (Canadá), evidenciam, segundo Whitehead *et al.* (1990, 1992) pulsos periódicos de descarga de fluidos hidrotermais.

- As razões isotópicas $\delta^{34}\text{S}$ para sulfetos das fácies de minério bandado, no depósito de Brunswick N°12 (Canadá), são menores que dos sulfetos do complexo de escape. Isto reflete, segundo Goodfellow & Peter (1996), a adição de S isotopicamente pesado, formado por redução inorgânica a partir dos sulfatos da água do mar.

Todos estes autores consideram que o enxofre presente na pirita é de origem biogênica, o que também contribui para a liberação de parte do H_2S formador da mineralização. Alguns autores, entretanto, consideram que a pirita de alguns depósitos como, McArthur (Norte da Austrália), não resulta apenas da atividade das bactérias sulfato-redutoras, como tem sido generalizado, mas de uma combinação de processos biológicos e não biológicos (Donnelly & Crick, 1992). A pirita primária pode ter sido substituída por sulfetos de ferro formados hidrotermalmente, particularmente nos períodos em que SO_4 no oceano era baixo, como no Proterozóico Inferior. Outras evidências de que parte do enxofre da pirita é hidrotermal são dadas segundo estes autores, pela distribuição similar de $\delta^{34}\text{S}$ da pirita e de esfalerita e galena em Rammelsberg (Alemanha), onde não há predominância de condições euxínicas, favoráveis à ação das bactérias.

■ Modelos para geração do sistema hidrotermal

Para a formação dos depósitos SEDEX é necessária uma descarga de grande volume de fluidos hidrotermais metalíferos. Como dados de inclusões fluidas são limitados, devido à raridade das inclusões primárias que podem ser estudadas em função de seus pequenos tamanhos, ao tamanho ou à recristalização sofrida, as principais informações sobre os fluidos hidrotermais são dadas por isótopos de Pb, Sr, H e O, que indicam origem crustal siálica para os fluidos.

Como os metais podem substituir os elementos essenciais na estrutura cristalina de minerais constituintes das rochas (Zn pode substituir o Fe e o Mn e o Pb pode substituir o K) a liberação destes metais para o sistema requer processos capazes de quebrar ou recristalizar os minerais, como alterações hidrotermais ou reações metamórficas.

Reações metassomáticas, que incluem a maior parte das alterações hidrotermais, resultam em mudanças significativas da composição química da rocha total, por serem dirigidas pelo desequilíbrio químico entre fluido e rocha, necessitando de grandes volumes de fluido para alteração de um pequeno volume de rocha. Cálculos de Lydon (1983) e Lydon (1986 em Goodfellow *et al.*, 1993), entretanto, mostram que reações metassomáticas podem produzir somente concentrações muito baixas de metais, insuficientes para a formação de depósitos SEDEX. Em contrapartida, reações metamórficas, dirigidas por desequilíbrios mineral-mineral, requerem baixa razão fluido-rocha e apresentam, segundo Lydon (1983) capacidade de gerar fluidos com milhares de partes por milhão de metais.

Goodfellow *et al.* (1993) considera que como a assembléia mineral que compõe a crosta cristalina siálica pode ser estável em grandes intervalos de pressão e temperatura, apenas uma sequência sedimentar soterrada e metamorfisada pode preencher as condições necessárias para geração de grandes concentrações de metais que pode decorrer de:

1. Compactação de sedimentos argilosos com evaporitos. O metamorfismo termal nestas sequências pode ser dirigido por aumento na temperatura com a profundidade de soterramento, possibilitando o carreamento dos metais durante reações de desidratação.

2. Reações metamórficas em sequências sedimentares com águas de formação altamente salinas, dirigidas pelo calor proveniente de corpos magmáticos. A principal diferença em relação à hipótese anterior é a necessidade de menores profundidades para condições de

temperaturas semelhantes ou maiores. Neste modelo a convecção produz um diápiro de fluidos quentes e salinos em equilíbrio gravitacional com águas mais frias e salinas ao redor.

3. Liberação de metais a partir de óxidos que recobrem minerais em *red beds* de sequências de *rifts* intracontinentais.

Estas sequências *sin-rifts* apresentam, segundo Lydon (1983), condições ideais para explicar o fluxo e descarga dos fluidos hidrotermais no assoalho oceânico. Segundo seu modelo de aquífero estratal, as sequências *sin-rifts*, quando capeadas por folhelhos, podem representar reservatórios geotermiais, visto que as camadas impermeáveis podem retardar a desidratação das sequências mais arenosas e provocar geopressurização do reservatório. A descarga dos fluidos ocorre quando este capeamento é rompido por falhamentos extensionais.

O modelo matemático de Cathles & Smith (1983) apresenta estas descargas como episódicas, coincidentes com movimentos tectônicos, dirigidos pelo mecanismo de bombeamento sísmico (*seismic pumping*) (Sibson *et al.*, 1975). Este mecanismo pressupõe que durante o aumento de *stress* ao longo de planos de falhas ocorre dilatação nas rochas adjacentes e migração dos fluidos para estas zonas de baixa pressão. Porém, quando ocorre a ruptura estes fluidos são expelidos ao longo do plano de falha, o que pode explicar a associação espacial dos depósitos com falhamentos.

Estes modelos representam modelos de reservatório estático, diferindo do modelo de Russel *et al.* (1991) e Russel (1983) que assume que células convectivas formam-se ao longo de falhamentos extensionais, envolvendo água do mar aquecida que reage com rochas sílicas ao longo da trajetória do fluxo.

2.1.3 Depósitos Tipo IRISH

■ Características Gerais

Os depósitos de Zn-Pb (Ba-Ag) hospedados em sequências carbonáticas transgressivas carboníferas da Irlanda apresentam inúmeras diferenças em relação aos depósitos do tipo *Mississippi Valley* ou SEDEX, e constituem um tipo específico de mineralização, segundo Russell, (1968); Russell (1978); Hitzman & Large (1986) e Hitzman (1995).

A maioria dos depósitos associam-se a micritos, calcarenitos e siltitos do Grupo Navan (depósito de Navan) ou a biomicritos e calcarenitos do Waulsortian Limestone (depósitos de Silvermines e Tynagh), representando um importante controle estratigráfico.

Todos os depósitos maiores ocorrem ao longo ou adjacentes a falhas normais, o que também representa um forte controle estrutural. A distribuição dos sulfetos é controlada por fraturas de extensão, falhas secundárias e zonas de brechas sub-paralelas às falhas. Em consequência, a geometria dos corpos é *stratabound*, em geral na forma de lentes e *pods* com até 30 m de espessura próximo às falhas, ou como lentes centimétricas em partes periféricas. Além de lentes de sulfeto maciço, ocorrem disseminações e preenchimento de fraturas e cavidades, como sedimentos internos em estruturas geopetais.

A alteração hidrotermal, em geral, anterior à mineralização e resulta em pelo menos dois estágios de dolomitização. O primeiro, posterior à cimentação nas rochas carbonáticas, pode ter um importante controle no posicionamento dos corpos de minério formados posteriormente, e o segundo, relacionado à mineralização, resulta na formação de veios finos e brechas constituídas por zonas do calcário remanescente e zonas de dolomita grossa (Hitzman, 1995). A silicificação, em geral, não é significativa, mas pode ocorrer em alguns depósitos como em Tynagh, associada a óxidos de ferro e resultar em zonas de formações ferríferas estratiformes e *stratabound* anteriores à mineralização (Derry *et al.*, 1965; Boast *et al.*, 1981).

A mineralização é constituída principalmente por esfalerita e galena, sendo que sulfetos de ferro podem ser volumetricamente importantes em alguns depósitos. Barita, tennantita, calcopirita, sulfossais são constituintes menores, e a ganga é constituída por calcita, dolomita e quartzo.

As texturas são variadas e os sulfetos ocorrem como massas anhedrais, cristais euhédricos, disseminações, preenchimento de poros, intercrescimentos com dolomita e massas coloformes.

Ocorre grande variação na química mineral da esfalerita que pode ter dominância de Zn ou apresentar forte enriquecimento em Cd, Fe ou Ag (Hitzman, 1995).

Todos os depósitos **IRISH** apresentam sequências paragenéticas similares, segundo Hitzman (1995), descritas como: (1) formação de dolomita anterior aos sulfetos; (2) deposição

de sulfetos de ferro; (3) precipitação de esfalerita; (4) deposição de esfalerita conjuntamente com galena, sulfetos de ferro, cobre e de arsênio; (5) precipitação de calcita tardia.

Recentemente, depósitos existentes em outras localidades tem sido considerados como similares aos depósitos tipo IRISH, como a mineralização de Zn-Pb da península Port au Port em Newfoundland (Canadá), o que pode estar relacionado, segundo Dix & Edwards (1996), a uma instabilidade tectônica regional durante o final do Mississipiense, responsável por um sistema de falhas paleohemisférico que relaciona a parte leste do Canadá à Irlanda.

■ *Timing da mineralização*

Segundo Sangster (1990) o *timing* de mineralizações hospedadas em rochas carbonáticas é quase sempre de difícil definição. Os depósitos tipo IRISH podem exemplificar bem esta problemática, visto que apesar da mineralização ser considerada como contemporânea à sequência hospedeira, ela é variavelmente relacionada a um tipo de gênese semelhante a dos depósitos MVT ou SEDEX (Lewis *et al.*, 1995).

Dix & Edwards (1996) consideram que a ênfase a uma origem singenética foi devida principalmente, aos trabalhos iniciais realizados nestes depósitos, mas que, mais recentemente, a proposta de uma origem epigenética tem se tornado mais aceita devido ao aumento de estudos nos depósitos individuais, com integração de dados estruturais, petrográficos e geoquímicos (incluindo atributos das rochas hospedeiras e da mineralização).

Os trabalhos que defendem uma origem singenética ou sin-diagenética para estes depósitos apresentam diferentes enfoques. Riedel (1980) descreve diversas estruturas do minério no depósito de Tynagh, tais como bandamentos de sulfetos em corpos estratiformes, estruturas algais e de colapso mineralizadas e texturas framboidais em pirita, esfalerita e galena, consideradas como de origem sedimentar ou diagenética. No depósito de Silvermines, (Barrett, 1975 em Larter *et al.*, 1981) também descreve a presença de falhas e brechas sin-deposicionais mineralizadas.

Alguns autores, tais como Derry *et al.* (1965); Larter *et al.* (1981) e Von Bitter *et al.* (1990), descrevem a presença de estruturas interpretadas como condutos para formação de sulfetos exalativos como tubos de pirita no depósito de Silvermines, similares a chaminés encontradas em sistemas hidrotermais modernos, como os do leste do Pacífico.

Estudos de isótopos de enxofre podem embasar, segundo Graham (1970, em Coomer & Robinson, 1976), Coomer & Robinson (1976), Taylor (1984) e Samson & Russell (1987), a proposta de uma origem singenética para os corpos estratiformes, formados a partir da interação de fluidos metalíferos canalizados por falhas com o H₂S proveniente, principalmente, da redução bacteriogênica de sulfatos da água do mar, com razões isotópicas características do Carbonífero Inferior, ou seja, de mesma idade que a sequência hospedeira.

No entanto, segundo Banks & Russel (1992) os depósitos tipo IRISH, apesar de terem a mesma idade e de terem sido precipitados por fluidos similares, como demonstram estudos de inclusões fluidas, podem apresentar diferentes estilos de mineralização. A mineralização em Silvermines é considerada como singenética (Taylor, 1984), enquanto em Tynagh, a presença de sulfetos sin-sedimentares constitui menos de 1% da mineralização (Clifford *et al.*, 1986), que é representada principalmente por veios, fraturas preenchidas e substituições nas rochas carbonáticas, sendo, portanto, de caráter epigenético.

Banks & Russel (1992) consideram que esta diferença de estilo não é função do processo mineralizante, mas da localização destes processos. Outros autores como LeHuray *et al.*, (1987) consideram que o estilo de mineralização (singenético, sindiagenético, epigenético) não representa um aspecto fundamental destes depósitos, mas reflete o regime de tensão local e as condições físico-químicas existentes.

Hitzman (1995), no entanto, considera que os depósitos tipo IRISH são epigenéticos devido à falta de oxidação dos sulfetos que seriam esperados se soluções hidrotermais ricas em metais fossem exaladas em ambiente intramaré, predominante no Grupo Navan, ou em oceano oxigenado, como no Waulsortian Limestone. Outros fatores desfavoráveis seriam, segundo o autor, a ausência de mudanças ambientais nas rochas hospedeiras, que deveriam ser esperadas se fluidos quentes chegassem no assoalho oceânico, e a sequência paragenética observada nestes depósitos, com sulfetos e barita substituindo fases minerais sedimentares, diagenéticos e hidrotermais.

■ Fonte de Enxofre e dos Metais

Os valores de $\delta^{34}\text{S}$ dos sulfetos destes depósitos indicam provavelmente duas fontes de S (Coomer & Robinson, 1976; Boast *et al.*, 1981; Caulfield *et al.*, 1986, Hitzman, 1995): os sulfatos da água do mar e enxofre hidrotermal.

A fonte predominante pode ser compatível com enxofre derivado da redução bacteriogênica de sulfatos da água do mar, embora Hitzman (1995) considere que, devido à temperatura de formação de esfalerita e galena nestes depósitos, superior a 200°C e muito elevada para processos biológicos, um mecanismo de redução inorgânica possa ter operado.

A assinatura isotópica de sulfetos de ferro formados inicialmente na sequência deposicional, de grande parte dos sulfetos dos corpos estratiformes e da barita de corpos estratiformes e de veios, apresenta um componente de enxofre leve, compatível com esta fonte. Os valores isotópicos da barita são consistentes com os valores do sulfato da água do mar no Carbonífero, que representa a idade das sequência hospedeira.

Na península Port au Port, a origem do enxofre reduzido deveu-se à redução de sulfato proveniente de evaporitos, que ocorreu em ambiente relativamente fechado, como indica o aumento das razões $\delta^{34}\text{S}$ relacionado à sucessão paragenética (Dix & Edwards, 1996).

Uma segunda fonte, inicialmente proposta por Coomer & Robinson (1976), seria uma contribuição de enxofre a partir de um processo de lixiviação hidrotermal de sulfetos diagenéticos pré-existentes em sequências do embasamento, com razões isotópicas mais positivas, como mostra a Tabela 03.

DEPÓSITO	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}(\text{‰})$ HIDROTHERMAL	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}(\text{‰})$ TOTAL	FONTE DOS DADOS
Silvermines	-8.5 a +7.0	-45 a +10	Coomer & Robinson (1976), Boyce <i>et al.</i> (1983)
Tynagh	0 a +11.4	-31 a +11.4	Boast <i>et al.</i> (1981)
Keel	-11.0 a +1.0	-14 a + 1.0	Caulfield <i>et al.</i> (1986)
Ballinalack	-15 a 0	-42 a 0	Caulfield <i>et al.</i> (1986)
Tatestown	-4 a +14.4	-24 a +14.4	Caulfield <i>et al.</i> (1986)
Navan	0 a +14.1	-38 a +14.0	Anderson <i>et al.</i> (1986, 1987) em Anderson <i>et al.</i> (1989)

Tabela 03 - Intervalo total de $\delta^{34}\text{S}$ e os atribuídos a uma origem hidrotermal de alguns depósitos de Zn-Pb do tipo IRISH.

A utilização de isótopos de Pb objetivando a determinação da origem dos metais nestes sistemas também levanta questões sobre a origem deste S hidrotermal, que pode ter sido transportado conjuntamente com os metais no mesmo fluido, segundo Russel (1968, 1978).

As razões isotópicas de Pb são homogêneas em depósitos individuais mas variam entre os depósitos (Boast *et al.*, 1981; LeHuray *et al.*, 1987), o que pode ser correlacionado com a posição geográfica por definir uma tendência com Pb mais radiogênico a NW e menos radiogênico a SW. A explicação proposta para esta tendência pode ser a derivação local dos metais, a partir do embasamento logo abaixo do depósito, que reflete a ocorrência de gnaisses a noroeste e e uma sequência supracrustal a sudoeste (LeHuray *et al.*, 1987; Hitzman, 1995).

Os sulfetos diagenéticos desta sequência supracrustal apresentam, segundo Anderson *et al.* (1989), assinaturas isotópicas ($\delta^{34}\text{S}$) similares à dos sulfetos nos depósitos tipo IRISH, sendo consistente com derivação desta fonte. Estes autores descrevem ainda uma grande diferença entre $\delta^{34}\text{S}$ em pirita diagenética de áreas diferentes, o que pode indicar heterogeneidade geográfica da fonte do enxofre hidrotermal, resultando em assinaturas isotópicas distintas nos depósitos IRISH. Estas assinaturas refletem, segundo os autores, ambientes deposicionais distintos na sequência do embasamento que afetaram a disponibilidade de SO_4 , de Fe reativo e de matéria orgânica que influenciam o fracionamento dos isótopos de enxofre.

■ Modelos para geração do sistema hidrotermal

Alguns dos modelos utilizados para explicar a geração dos fluidos e do próprio sistema hidrotermal nos depósitos tipo IRISH são baseados em modelos hidrológicos feitos para os depósitos tipo *Mississippi Valley* ou SEDEX, implicando em um tipo de gênese semelhante à daqueles tipos de depósitos (**Figura 09**). Desta forma, a definição do *timing* da mineralização está fortemente relacionada à interpretação do sistema de fluxo de fluidos que gerou o depósito (Lewis *et al.* 1995).

a) Compactação

Este modelo de Lydon (1983), baseado nos modelos de Jackson & Beales (1967) e Cathles & Smith (1983), propõe como mecanismo de geração dos fluidos, a compactação, que seria responsável pela expulsão periódica de águas formacionais da bacia ao longo de falhas através do mecanismo de bombeamento sísmico (Sibson *et al.*, 1975).

Alguns autores como Bethke (1985, 1986), LeHuray *et al.* (1987) e Bethke & Marshak (1990) consideram, entretanto, que exceto em bacias com grande razão de subsidência, o volume de fluidos gerados pela compactação não seriam suficientes para a formação de grandes corpos de minério.

Hitzman (1995) acredita que devido às espessuras das sequências carboníferas da Irlanda, (menores de 2 Km) este modelo não pode ser aplicável aos depósitos tipo IRISH.

Lewis *et al.* (1995) também consideram que as salmouras conatadas não podem ser o único tipo de fluido envolvido e nem a compactação o único mecanismo de geração do sistema hidrotermal, devido a necessidade de grande volume de fluidos, implicando em recirculação dos mesmos através da mesma massa de rocha, segundo cálculos de balanço de massa, o que poderia implicar, inclusive, na perda da capacidade de remoção dos metais depois da primeira passagem do fluido.

b) Bombeamento sísmico (*Seismic pumping*)

O mecanismo de bombeamento sísmico (Sibson *et al.*, 1975) envolve a expulsão periódica de fluidos através de estruturas extensionais e foi aplicado, inicialmente, por Boast *et al.* (1981) ao depósito de Tynagh, considerando não somente a participação de fluidos conatados.

Este modelo, segundo LeHuray *et al.* (1987) é compatível com o controle local verificado por isótopos de Pb assim como com evidências de mecanismos controlados por falhas ou fraturas, presentes em inúmeros depósitos, como Navan que ocorre na intersecção de dois sistemas de falhas ortogonais (Downing & Ashton, 1985).

LeHuray *et al.* (1987) consideram que este mecanismo pode ser responsável por mineralizações em regimes extensionais, possibilitando a exalação de fluidos para a superfície, resultando em depósitos singenéticos ou epigenéticos, quando ocorrer predominância de espaços abertos na sequência.

Dados referentes ao índice de alteração de conodontes em rochas hospedeiras da mineralização em Port au Port, Newfoundland, Canadá (Sangster *et al.*, 1994 e Dix & Edwards, 1996) indicam a presença de uma anomalia positiva, que pode estar relacionada ao aquecimento devido ao influxo de fluidos mineralizantes ao longo de condutos estruturais, sendo consistente com um curto tempo de residência dos fluidos quentes e também com o controle por falhas e fraturas.

c) Convecção profunda

O modelo de convecção profunda de Russell (1978, 1986) implica em uma origem sedimentar exalativa, singenética, para os depósitos e foi desenvolvido, em grande parte, através do estudo de depósitos tipo IRISH.

Este modelo propõe que o calor relacionado com esforços extensionais produz convecção da água do mar, criando células convectivas de até 20 Km ao redor de zonas de falhas normais, que possibilitariam a descarga do sistema hidrotermal. O aumento progressivo na profundidade da célula eleva a temperatura do sistema.

Este modelo foi utilizado por Boyce *et al.* (1983) para os depósitos IRISH, apresentando como um ponto positivo uma explicação para a variabilidade geográfica dos isótopos de chumbo e a compatibilidade com a origem dos metais a partir do embasamento (LeHuray *et al.*, 1987). O aprofundamento do sistema convectivo com o tempo, entretanto, poderia estar refletido em mudanças nas razões isotópicas de Pb, o que no entanto não é verificado, visto que

para um mesmo depósito estas razões apresentam grande homogeneidade (LeHuray *et al.*, 1987).

Lewis *et al.* (1995) consideram que fluidos atingindo profundidades de 10Km podem facilmente atingir temperaturas de 250°C. Entretanto, se o sistema convectivo tiver uma grande extensão lateral necessitará se aprofundar até grandes profundidades na crosta, o que parece ser insustentável. Em vista disto, sugerem, com base na avaliação dos demais modelos através de cálculos de balanço de massa, que o sistema mais viável para a formação dos depósitos de Pb e Zn tipo IRISH, envolve uma série de sistemas convectivos locais na crosta superior, constituído por pequenas células convectivas que atingiriam no máximo 8 a 12 Km.

A maior objeção ao modelo, apresentada por Hitzman (1995), é a dificuldade de circulação da água do mar a grandes profundidades através das rochas do embasamento litificadas.

d) Topografia ou gravidade

O modelo do fluxo de fluidos dirigido por topografia ou gravidade relacionado à tectônica de placas foi proposto por Garven (1985), Garven & Freeze (1984) e Leach & Rowan (1986) para os depósitos MVT, relacionados, em geral, a regimes compressivos que favorecem estilos epigenéticos de mineralização (LeHuray *et al.*, 1987).

Sua aplicação nos depósitos tipo IRISH poderia explicar a existência de dolomitização regional e os dados obtidos através de isótopos de Pb. Entretanto, como observa Hitzman (1995), o ambiente de soterramento raso em bacias marginais, como nos depósitos da Irlanda dificilmente resultaria em temperaturas maiores que 200 °C, sendo necessário um grande gradiente geotermal ao longo da trajetória de fluxo ou condutividade hidráulica, que poderia estar relacionado a convecção profunda e compactação (Figura 09).

Lewis *et al.* (1995) considera que este modelo apenas seria possível se houvesse um grande gradiente regional ou a combinação de um aquífero e um aquífero, o que, no entanto, representam condições inexistentes na região.

Figura 09 - Figuras esquemáticas apresentando alguns dos modelos de geração do sistema hidrotermal em depósitos tipo IRISH. A - Modelo de expulsão de fluidos, derivados da bacia local, devido a compactação (Lydon, 1986). B - Modelo de convecção profunda de Russell (1978, 1986) que pressupõe circulação profunda de água do mar na crosta, dirigida por calor gerado por extensão crustal. C - Modelo de fluxo de fluidos representados por águas meteóricas dirigidas pela gravidade e por esforços compressivos (Hitzman, 1995).

■ Geoquímica dos fluidos hidrotermais e mecanismos de precipitação.

Estudos de inclusões fluidas realizados em Silvermines (Samson & Russell, 1987) e Tynagh (Banks & Russell, 1992) sugerem que a mineralização nos depósitos resultam da mistura de dois fluidos no sítio de deposição do minério, o que é consistente com evidências isotópicas obtidas por Coomer & Robinson, (1976); Boast *et al.*, (1981) e Caulfield *et al.* (1986) que mostram, através da utilização de isótopos de enxofre, que fluidos hidrotermais foram exalados através de falhas e interagiram com enxofre reduzido derivado a partir de sulfatos da água do mar ou de evaporitos.

Os fluidos envolvidos representam uma solução metalífera hidrotermal, saturada em sílica, com salinidade de 12 Wt% NaCl e temperatura aproximada de 250°C e o outro, uma salmoura densa contendo sulfatos e enxofre reduzido biogenicamente, com as seguintes características: salinidade de 21 a 25 Wt% NaCl, taxa significativa de CaCl₂ em adição ao NaCl e baixa temperatura (Samson & Russell, 1987; Banks & Russell, 1992).

A presença destes dois fluidos é evidenciada por inclusões fluidas primárias, em esfalerita relacionada à falha principal de Tynagh, do fluido metalífero de mais alta temperatura e por inclusões secundárias do fluido mais salino. Inclusões fluidas em barita situada abaixo da chaminé não indicam mistura de fluidos, indicando que o fluido de menor salinidade, que carrou a maior parte dos metais, foi expelido depois da deposição da barita e, provavelmente, contribuiu para a formação de inúmeras pequenas chaminés (Banks & Russell, 1992).

O fluido metalífero resulta da circulação profunda da água do mar carbonífera, por vários quilômetros na crosta, possibilitando a extração de metais do embasamento. O outro fluido, altamente salino, predomina na interface água do mar-sedimento em pequenas bacias controladas por falhas e alimentadas por evaporitos (Boyce *et al.*, 1983).

A mistura de fluidos ocorreu, em decorrência da convecção que movimenta grandes quantidades de fluidos no sítio de mineralização, na zona de falha e nos horizontes de mineralização epigenética, sendo a maior causa de deposição do minério (Banks & Russell, 1992), e a causa da dissolução de calcita e dolomita e precipitação de dolomita (Hitzman, 1995).

Segundo Samson & Russell (1987) a exalação dos fluidos metalíferos em áreas com predominância de salmoura com dispersão restrita inibiu a oxidação e alteração da assembléia precipitada.

As razões isotópicas de S indicam que houve variação de temperatura durante a deposição dos sulfetos, o que pode ser explicado pelo aquecimento da água do mar durante a convecção (Boast *et al.*, 1981). A ausência de silicificação generalizada e falta de evidência de separação de fases ou ebulição indica que não houve mudança rápida de temperatura durante a mistura dos fluidos.

2.1.4 Relações Entre os Modelos Genéticos

Todos os modelos genéticos existentes para depósitos de Pb-Zn em rochas carbonáticas (MVT, SEDEX ou IRISH) apresentam uma grande diversidade de atributos (Tabela 04), que podem representar segundo Leach & Sangster (1993) uma consequência das diversas condições físico-químicas existentes nos níveis crustais mais rasos, aos quais associam-se esses tipos de depósitos. Algumas destas diferenças refletem-se na composição dos fluidos mineralizantes, controlada pelo regime geotermal sob o qual ocorrem as reações fluido-rocha, e relacionadas aos vários contextos geotectônicos.

Assim, em depósitos tipo SEDEX o quimismo dos fluidos mineralizantes e demais características, serão bastante distintos em depósitos associados a sistemas hidrotermais de alta temperaturas, em *rifts* oceânicos magmaticamente ativos, a exemplo de Sullivan e Mount Isa, e depósitos associados a sistemas hidrotermais de baixa temperatura, relacionados a reativações de *rifts* continentais abortados, com menor atividade ígnea, tais como Tom, Jason, Mc Arthur River, Meggen. Leach & Sangster (1993) consideram os depósitos tipo IRISH como parte deste último conjunto.

As características dos depósitos tipo IRISH são transicionais entre os depósitos SEDEX e os MVT (Ohmoto, 1986) e atestam, segundo Hutchinson (1982) uma possível relação genética entre estes tipos de depósitos, que teriam como principal diferença o escape dos fluidos para o assoalho oceânico nos SEDEX e a canalização destes mesmos fluidos para fraturas, poros, armadilhas estratigráficas, como recifes, ou feições cársticas nos MVT.

De modo análogo, a associação espacial de alguns depósitos MVT com margens de *rifts*

de bacias anóxicas, a sobreposição temporal de depósitos SEDEX e MVT verificada por Sangster (1990), as razões do conteúdo metalífero similares e altos valores de $\delta^{34}\text{S}$ nos sulfetos de depósitos MVT (Ohmoto & Rye, 1979), podem ser relacionados com o modelo de formação cogenética (Figura 10) proposta por Leach & Sangster (1993).

Este modelo, aplicável apenas a depósitos tipo MVT formados logo após a deposição dos carbonatos plataformais, pode explicar um dos pontos controversos da origem destes depósitos, como a origem do S, que seria em parte proveniente da coluna de água reduzida na margem da bacia controlada por rifteamento e, em parte, proveniente dos complexos de recifes para os quais migram os fluidos da bacia através de estruturas extensionais reativadas.

Segundo Le Huray *et al.* (1987) a comparação dos depósitos tipo IRISH com os depósitos MVT e SEDEX permite concluir que o estilo de mineralização (singenético, sindiagenético ou epigenético) não é um aspecto fundamental na formação destes depósitos mas reflete o regime de *stress* local e as condições físico-químicas existentes. Assim, em regimes extensionais o processo de bombeamento sísmico (*seismic pumping*) pode canalizar fluidos até à superfície através de falhas, fraturas ou de poros, resultando em estilos variados de mineralização. Em regime compressivo pode haver inibição de exalações até à superfície, ausência de feições dilatacionais e o favorecimento de estilos epigenéticos de mineralização através do confinamento desta a espaços abertos preexistentes, como nos depósitos tipo MVT (Figura 10).

Hutchinson (1982) considera possível que em um mesmo distrito parte do fluido escape para o assoalho oceânico e parte seja canalizado produzindo um *puzzling* de complexas relações, complicadas ainda mais pela presença de auto-brechas sedimentares ou carstificação durante breves regressões marinhas em ambientes rasos, resultando em uma origem exalativa-diagenética combinada.

Os depósitos singenéticos, como os SEDEX, comumente apresentam feições relacionadas ao metamorfismo pós-deposicional sofrido, possibilitando mudanças texturais, mineralógicas e morfológicas complexas, que podem obscurecer a origem primária, visto que a maioria dos sulfetos recristalizam-se em condições de baixo grau metamórfico e são propícios ao desenvolvimento de clivagem por solução sob pressão e remobilização dos sulfetos mais dúcteis, como galena e pirita (Barton & Skinner, 1979; Barton, 1982; McClay, 1983, 1991).

Em relação à depósitos em rochas metamorfisadas, a possibilidade de origem sin-deposicional é considerada por Hutchinson (1982) como mais plausível que a hipótese de substituição em larga escala. Este é, porém, mais um dos pontos controversos sobre a gênese destes depósitos.

Marshall & Gilligan (1987, 1993) e Gilligan & Marshall (1987) consideram que a remobilização por processos mecânicos tem sido associada com o conceito simplista de que o precursor seria a mineralização exalativa estratiforme, o que não teria, segundo os autores, justificativas. Assim, os conceitos de remobilização da mineralização pré-tectônica (pré- S_1) tem sido sobreposto ao de mobilização sin-tectônica (sin- S_1), característico de depósitos SEDEX. Marshall & Gilligan (1993) atribuem isto à existência de feições não diagnósticas, mas compatíveis com os dois modelos como a presença de clivagem imposta à mineralização, que pode ser considerada, segundo o contexto de deformação progressiva de Ramsay (1967), como desenvolvida após a mineralização pré-tectônica ou como resultante de desenvolvimento concorrente e progressivo da mineralização e da clivagem (ambos desenvolvidos na S_n) ou, ainda, do colocação da mineralização no início do desenvolvimento da S_n e desenvolvimento posterior da clivagem.

Alguns autores (Aerden, 1991; McClay, 1991; Marshall & Gilligan, 1993; Aerden, 1994) consideram, com base na geologia estrutural, que algumas mineralizações consideradas classicamente do tipo SEDEX, como os depósitos de Mount Isa e Elura, na Austrália, são exemplos de mobilizações sin-tectônicas (sin- D_3).

A separação destes dois tipos de depósitos depende segundo Marshall & Gilligan (1987, 1993) e Gilligan & Marshall (1987) da análise geométrica e cinemática do minério e das rochas encaixantes em todas as escalas de observação, visto que nos casos de remobilização a geometria resultante da geometria precursora.

Modelos genéticos para depósitos de Pb-Zn em seqüências sedimentares

Figura 10- **A**- modelo proposto por Ohmoto (1986) para os depósitos tipo *Mississippi Valley*, **B** - bloco diagrama do *rift* da margem continental do noroeste do Canadá mostrando relações entre fácies sin e pós-*rift*, seqüências plataformais, magmatismo, atividade hidrotermal e condições anóxicas (Goodfellow, 1985), que possibilitam a formação de mineralizações tipo SEDEX, **C**- Modelo de formação cogenética para mineralizações SEDEX e MVT de Leach & Sangster (1993), envolvendo a mistura de fluidos metalíferos com águas anóxicas no assoalho oceânico (SEDEX) e com carbonatos de recifes, permeáveis (MVT).

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS DEPÓSITOS DE Pb-Zn EM ROCHAS SEDIMENTARES			
	MISSISSIPPI VALLEY	IRISH	SEDEX (<i>Sedimentar-exalativo</i>)
HOSPEDEIRAS	Dolomito, raramente calcários e arenitos	Rochas carbonáticas, não argilosas	Folhelhos, siltitos, calcários, dolomito, conglomerado
MINERALIZAÇÃO	Epigenética e <i>stratabound</i>	Epigenética (?), <i>stratabound</i>	Singenética, estratiforme e <i>stratabound</i>
MORFOLOGIA	Zonas de brechas e de substituição maciça concordantes e discordantes, irregulares.	Lentes e <i>pods</i> semi-concordantes com o bandamento das hospedeiras; veios	Lentes tabulares (minério bandado e sedimentar distal); veios, disseminações (complexo de escape)
CONTROLES	Transições calcários/dolomitos, brechas de colapso, falhas e a topografia do embasamento	Estrutural (falhas normais) e estratigráfico	Intersecções de falhas normais e transcorrentes, paleogeografia
ATIVIDADE ÍGNEA	Não associada à mineralização	Contemporânea (tufitos)	Associação espacial e/ou temporal (rochas basálticas toleíticas e alcalinas)
AMBIENTE	Marinho pouco profundo, flancos de bacia	Ambiente marinho raso /bacinal	Lacustre (águas rasas) ou bacias marinhas restritas
CONTEXTO GEOTECTÔNICA	Bacias de <i>foreland</i> (plataformas indeformadas)	Bacias marginais	<i>Rifts</i> oceânicos ativos e <i>rifts</i> continentais reativados
MINERALOGIA	sp, gn, py, mc, dol, cc e qtzo.	sp, gn, py, mc, bt, cpy, sulf, dol, cc, qtzo	sp, gn, py, po, cc, ank, sid, Ba carb, hm, mg, <i>chert</i> , bt
TEXTURAS/ ESTRUTURAS	<i>Snow-on-roof</i> , texturas em zebra, texturas de preenchimento de espaços vazios em brechas de colapso por sulfetos coloidais a grossos	Substituição da hospedeira por sulfetos finos, coloidais e preenchimento de cavidades por sulfetos finos a grossos, bem cristalizados	Sedimentares: bandamentos composicionais (níveis de sulfetos intercalados à hospedeira), laminações cruzadas. Metamórficas: recristalização, mobilização por dissolução sob pressão, transposição
ALTERAÇÕES HIDROTÉRMICAS	Dolomitização e brechiação, dissolução da hospedeira, cristalização de feldspatos e argilas	Pré-mineralização: dolomitização, silicificação. Sin-mineralização: dolomitização	Sin-mineralização: silicificação, sericitização, substituição por siderita e ankerita, turmalinização
TEMPERATURA	70-200°C	120-280°C	Menores que 350°C
SALINIDADE	10-30 wt% NaCl	10-24 wt% NaCl	08-28 wt% NaCl
ORIGEM DO S	Água do mar, evaporitos, matéria orgânica com S, gases com H ₂ S, sulfetos	Sulfatos da água do mar e hidrotermal	Sulfatos da água do mar reduzidos biogenicamente e H ₂ S introduzido no sistema por hidrotermalismo
ISÓTOPOS DE Pb	Fontes crustais p/ metais (embasamento)	Embamento logo abaixo dos depósitos	Embamento/ sequências sedimentares derivadas
GERAÇÃO DO SISTEMA HIDROTÉRMAL	Compactação; fluxo contínuo ou fluxo episódico ou gravidade (tectônica de placas)	Convecção profunda dirigida por extensão	Convecção profunda ou geopressurização do reservatório hidrotermal ou bombeamento sísmico.
MECANISMOS DE PRECIPITAÇÃO	Mistura de fluidos; transporte no mesmo fluido de metais e S (S reduzido, oxidado ou parcialmente reduzido) e mudanças físico-químicas	Mistura de fluidos e aumento de pH associado à dissolução dos carbonatos.	Mistura de fluidos (descarga hidrotermal de fluidos metalíferos no assoalho oceânico e mistura com coluna de água reduzida com H ₂ S)

Abreviações: sp = esfalerita; gn = galena; py= pirita; po = pirrotita; cpy = calcopirita; mc = marcassita; dol = dolomita; cc = calcita; qtzo = quartzo, tenn = tenntannita, bt = barita; sulf. = sulfossais de Pb-Cu-Ag-As; ank = ankerita; sid = siderita; hm = hematita, mg = magnetita, Ba carb. = carbonatos de bário

Tabela 04 - Principais características dos depósitos de Pb-Zn tipo Mississippi Valley, IRISH e SEDEX em rochas sedimentares.

2.2 GEOLOGIA REGIONAL E CONTEXTO GEOTECTÔNICO

As unidades aflorantes a NNW de Minas Gerais estão inseridas na **Faixa Brasília**, que representa um extenso sistema de dobramentos neoproterozóicos edificadas na margem oeste do Cráton do São Francisco (Almeida, 1967) na porção oriental da Província Tocantins. Representam o segmento mais meridional da faixa (zona externa), segundo compartimentação tectônica proposta por Fuck (1994), e caracterizada por extensas descontinuidades longitudinais, com vergência para o cráton (Figura 11).

Segundo zonação tectônica da Faixa Brasília proposta por Dardenne (1978b), a área em estudo está inserida na **Zona de Vazante**, constituída pela sequência de metassedimentos argilo-dolomíticos da Formação Vazante (Dardenne, 1978a, 1979). Esta zona separa-se, através de falhas inversas, da **Zona de Unai**, a leste, que compreende ocorrências do Grupo Paranoá e ocorrências locais do Grupo Bambuí e da **Zona de Paracatu**, a oeste, com filitos sericíticos e cloríticos da Formação Paracatu (Almeida, 1968) e extensas exposições do Grupo Canastra caracterizadas por *nappes* e cavalgamentos (Dardenne, 1981, Fuck *et al.*, 1993).

A Faixa Brasília constitui-se em uma faixa crítica de grande instabilidade, representando uma zona de fraqueza crustal que sofreu sucessivas reativações em diferentes ciclos orogenéticos (Marini *et al.*, op.cit.).

A subsidência das sucessivas bacias desenvolvidas na faixa deu-se segundo a orientação de um mesmo eixo, que pode representar segundo Marini *et al.* (op.cit.) uma herança de um primeiro evento orogenético importante de idade arqueana. Esta característica associada a outras presentes em quase toda Faixa Brasília, tais como, falhas retilíneas sub-paralelas e escalonadas com mergulhos entre 60°- 65°, rejeitos individuais de cada falha excedendo 1000 m e alternâncias de blocos lineares e longos assemelham-se às descritas por Milanoski (1978, em Marini *et al.*, 1981) para *rifts* intracontinentais.

A presença de sedimentação associada a uma fase *sin-rift* na faixa tem sido relacionada por alguns autores (Freitas-Silva & Dardenne, 1992b; Almeida, 1993; Pedrosa-Soares *et al.*, 1994) às sequências do Grupo Canastra.

Este grupo e a **Formação Vazante**, individualizada por Dardenne (1978a, 1979), são considerados correspondentes laterais (Dardenne, 1978a, 1979; Fuck *et al.*, 1993), com deposição sincrônica, separadas por um paleo-alto estrutural (Paleoalto Canastra, Campos-Neto, 1984a) gerado em consequência da intensificação dos esforços extensivos. Sobre o paleo-alto foram edificados recifes de barreiras que possibilitaram a instalação de um ambiente restrito, que acolheu os depósitos argilo-carbonatados e siliciclásticos da Formação Vazante (Fuck *et al.*, 1993).

Segundo Almeida (1993) e Fuck (1994) os metassedimentos da Formação Vazante são típicos de margem continental passiva, e teriam sido depositada provavelmente na borda da bacia com acentuada subsidência localizada (Dardenne, 1981, Marini *et al.*, 1981), como indica a grande espessura dos sedimentos da Faixa Vazante-Paracatu (> 2500 m) em relação às demais unidades proterozóicas.

Com a inversão do sentido dos esforços atuantes na região, no final do Proterozóico Superior, iniciou-se a compressão da Faixa Brasília. Falhas normais passaram a atuar como inversas ou de empurrão, com esforços orientados de W para E, e as áreas mais subsidentes, como a Faixa Vazante-Paracatu, sofreram esforços compressivos mais intensos, sendo conseqüentemente dobradas e metamorfizadas mais intensamente, ainda na Fácies dos Xistos Verdes (Marini *et al.*, op.cit.).

2.2.1 A Idade da Formação Vazante

Vários autores consideram a Formação Vazante uma unidade mais antiga que o Grupo Bambuí, (Dardenne, 1978a, 1979, 1981; Freitas-Silva & Dardenne, 1992a; Da Rocha Araujo *et al.*, 1992, Misi *et al.*, 1993, Pedrosa-Soares *et al.*, 1994, Freitas-Silva & Dardenne, 1997) correlacionável ao Grupo Paranoá, principalmente devido à existência de estromatólitos colunares do tipo *Conophyton* na Formação Vazante e no Grupo Paranoá, não conhecidos no Grupo Bambuí (Marini *et al.*, 1984a, b).

A idade desta formação, no entanto, não é consensual.

As idades relativas baseadas no conteúdo fóssilífero fornecem amplos intervalos, tais como os de: *Conophyton Cyndricus Maslov* (Moeri, 1972; idades entre 1650 e 950 Ma), *Conophyton metula Kirichenko* (Cloud & Dardenne, 1973, Dardenne & Campos Neto, 1976, Dardenne, 1979, idades entre 1350 e 950 Ma); e *Baicala* (Dardenne & Campos Neto, 1976, idades entre 1350 e 60 Ma), que indicam contudo uma idade mínima de **950 Ma**.

FAIXA BRASÍLIA

Figura 11- Mapa geológico da Faixa Brasília, adaptado de Schobbenhaus *et al.* (1981) por Fuck *et al.* (1984).

Iyer *et al.* (1993) determinaram, na região Vazante-Paracatu, idades através do modelo $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (em galenas) variáveis entre **600 e 750 Ma**. Estes valores são semelhantes àqueles obtidos pelos métodos K-Ar (biotitas), Rb-Sr (rocha total) e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (galenas) para o Grupo Bambuí (600 e 650 Ma), consideradas correspondentes ao último evento metamórfico que afetou o grupo (Amaral & Kawashita, 1967, Amaral, 1966, 1968a; Almeida & Hasui, 1969, Hasui & Almeida, 1970). Estas idades diferem, no entanto, da datação de Cassedane & Lasserre (1969), através do método $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em galenas do próprio depósito de Vazante (**810 ± 35 Ma**) e da idade de **1200 M.a** obtida através da composição isotópica de chumbo em galenas do minério primário de Morro Agudo (Freitas-Silva & Dardenne, 1997). Estes últimos autores consideram ainda que a datação de galenas remobilizadas do mesmo depósito indicam que a remobilização relaciona-se com a Orogenia Brasileira, por volta de 680 M.a, estando de acordo com as idades K/Ar e Rb/Sr obtidas anteriormente.

2.2.2 Divisão Litoestratigráfica:

As sequências aflorantes na região de Vazante e Paracatu foram tradicionalmente incorporadas ao Grupo Bambuí (Branco & Costa, 1961, Braun, 1968; Barbosa, 1965; Costa *et al.*, 1970), previamente denominado de Série São Francisco (Derby, 1880) e Série Bambuí (Ritmann, 1917, em Braun, 1968). As primeiras tentativas de estabelecer uma divisão estratigráfica para o Grupo Bambuí, segundo Costa & Branco (1960) e Barbosa (1965), compreendem os trabalhos de Derby (1906), Freiberg (1932), Barbosa & Oppenheim (1932) e Miranda (1952) e foram dificultadas devido à existência de diferentes padrões de deformação em um mesmo nível estratigráfico e de falhas inversas que duplicam sequências e justapõem níveis estratigráficos distintos, como aponta Braun (1968).

	Costa & Branco, 1960		Barbosa, 1965	Braun, 1968		Litologia	Coluna
	FORMAÇÃO	MEMBRO	FORMAÇÃO	FORMAÇÃO	FÁCIES		
G R U P O B A M B U Í	RIO PARAOPEBA	Serra da Saudade	TRÊS MARIAS	TRÊS MARIAS		Arcólios, siltitos micáceos, grauvacas, arenitos arcólios, lentes de calcários argilosos
		Três Marias				Conglomerado Lagunar	
		Lagoa Jacaré	LAGOA JACARÉ	PARAOPEBA	Lagoa Jacaré	Conglomerado Sambura
		Sa. Sta. Helena	SERRA GINETA		Sa. Sta. Helena	Rochas pelíticas e carbonáticas, margas, arenitos e siltitos	
	SETE LAGOAS		SETE LAGOAS		Sete Lagoas	Conglomerado Carrancas
	CARRANCAS		PARANOÁ	PARANOÁ		Quartzitos com intercalações de filtos e metasiltitos
			SAMBURÁ			Conglomerado São Miguel	

Figura 12- Divisões estratigráficas propostas para o Grupo Bambuí na década de 60, que antecederam a individualização da sequência de Vazante como Formação.

Até 1968, o posicionamento estratigráfico da sequência argilo-carbonática de Vazante era considerado segundo a divisão de Costa & Branco (1960) (Figura 12), ainda que não de forma consensual, como relacionado à Formação Rio Paraopeba, Membro Lagoa do Jacaré (Cassedane, 1968a), à Formação Sete Lagoas (Amaral, 1968a,b) ou à Formação Carrancas (Oliveira, 1967).

Braun (1968) dividiu o Grupo Bambuí em três formações: Três Marias (Costa & Branco, 1960), Paraopeba (Costa & Branco, 1960), que engloba os Membros Lagoa Jacaré, Serra de Santa Helena e a Formação Sete Lagoas de Costa & Branco (1960), e Formação Paranoá (Andrade Ramos, 1965 em Braun, 1968).

As sequências de Vazante e Paracatu foram então relacionadas por este autor à Formação Paraopeba, subdividida por Dardenne (1976) nas unidades A, B, C. Posteriormente, Madalosso & Valle (1978) distinguem cinco fácies na unidade B, conforme Figura 13. A denominação de Formação Paraopeba prevaleceu até 1978, quando Dardenne individualizou a Formação Vazante, subdividindo-a nos Membros Morro do Calcário, Serra do Poço Verde e Serra do

Garrote, mantendo a correlação tradicional com o Grupo Bambuí.

Madalosso (1979) subdividiu a Formação Vazante em fácies que correspondem às estudadas recentemente por Freitas-Silva & Dardenne (1992a) na região de Paracatú (Figura 13), que tem segundo estes autores, mostrado abrangência regional e que são apresentadas a seguir:

- **Fácies Serra do Garrote:** sequência de ardósias de coloração verde com intercalações de metassiltitos, ardósias negras, carbonosas e lentes de fosforitos e dolomitos com conglomerados basais.
- **Fácies Morro do Calcário:** fácies de recifes de barreira com estruturação típica, apresentando no centro dolomitos maciços e laminados com esteiras de microrganismos e estromatólitos colunares, e nas bordas dos recifes, fácies de retrabalhamento com dolarenitos e doloruditos. Estruturas primárias comumente presentes são: oólitos, pisólitos, oncólitos e pelóides. Processos de dolomitização ocorreram durante a diagênese precoce.
- **Fácies Serra do Velosinho:** filitos carbonosos ritmicamente bandados com bandas de metaargilitos carbonosos e lentes dolomíticas na base.
- **Fácies Serra da Lapa:** subdividida em três subfácies; basal, constituída de quartzo sericita filitos, metassiltitos e filitos carbonosos; média, com doloruditos, dolarenitos e dolomitos maciços e superior com quartzo-sericita filitos, margas e calcários impuros.
- **Fácies Serra do Landim:** calcita-clorita quartzo filito com gradações para margas e lentes de calcários impuros. No topo da sequência ocorrem intercalações lenticulares de quartzitos e *metachert*.

A fácies Serra do Landim sugere contato gradacional com a fácies basal da Formação Paracatu (Almeida, 1968) segundo Freitas-Silva & Dardenne (1992a).

A sequência litoestratigráfica da **Formação Vazante** segundo Dardenne (1981) não permite uma correlação segura com a estratigrafia clássica do Grupo Bambuí, por apresentar litoestratigrafia e litofácies distintas daquele grupo, além de uma maior espessura (2500m), podendo ser considerada uma unidade mais antiga, como propõem Freitas-Silva & Dardenne (1992a) ao correlacioná-la conjuntamente com a Formação Paracatu (Almeida, 1968), aos Grupos Paranoá e Canastra, seus correspondentes laterais.

2.2.3 Ambientes de Sedimentação

Segundo Cassedane (1968a), Madalosso & Valle (1978), Madalosso (1979, 1980a), Pedrosa-Soares *et al.* (1994) a sedimentação da Formação Vazante ocorreu entre recifes e paleo-altos, em um ambiente restrito com características de golfo representando a Formação Paracatu uma variação mais confinada deste ambiente.

Os metassedimentos da Formação Vazante representam segundo Campos Neto (1979) uma sequência regressiva depositada em fácies sublitorânea a litorânea, em ambiente marinho agitado e oxigenado.

Madalosso & Valle (1978), Madalosso (1979, 1980a) e Dardenne (1981) consideram a existência de uma barreira recifal na direção N-S, com mar aberto a leste e ambiente lagunar a oeste da barreira. O desenvolvimento do recife de barreiras ocorreu em águas rasas, quentes, sobre ação de ondas, como indica segundo Cassedane (1968b) a presença de *Collenias*, oncólitos, dolomitos com algas e dolomitos algais laminados (esteiras algálicas).

Madalosso & Valle (1978) consideram que a leste da barreira de recifes, o ambiente era sublitorâneo, abaixo do domínio de influência das ondas, com águas calmas possibilitando a deposição de ardósias da unidade correspondente à Fácies Serra do Garrote (Madalosso, 1979) em condições redutoras, sujeitas a agitação periódica com movimentos de subsidência bruscos e repetidos, acompanhadas por curtas invasões de terrígenos, que representariam segundo Cassedane, (1968) e Dardenne, (1981) breves episódios transgressivos, evidenciando instabilidade tectônica também responsável pela formação de brechas intraformacionais e conglomerados.

Braun, 1968	Almeida, 1968	Dardenne, 1976		Madalosso & Valle, 1978			Dardenne, 1978		Madalosso, 1979		Rigobello <i>et al.</i> , 1988			
Formação	Formação	Formação	Unidade	Formação	Unidade	Fácies	Formação	Membro	Formação	Fácies	Formação	Membro	Fácies	
P A R A O P E B A	PARA-CATÚ	P A R A O P E B A	A	P A R A O P E B A	A		PARA-CATÚ		PARA-CATÚ		PARA-CATÚ			
	P A R A O P E B A		B		B	dolomítica-grafítica-arenosa-siltica	V A Z A N T E	Morro do Calcário	V A Z A N T E	Morro Agudo	L A P A		Serra do Landim	
						carbonato-filito				Serra do Landim			Serra da Lapa	
						dolomito carbonoso-metarrinito				Serra da Lapa			Serra do Velosinho	
						filito carbonoso				Serra do Velosinho Superior			Cercado	
						filitosa-arenosa carbonática		Serra do Velosinho Inferior						
						Recife		Serra do Poço Verde		V A Z A N T E	Morro do Calcário	Pamplona	Superior	
													Médio	
								Serra do Garrote			Serra do Garrote	Serra do Garrote		Superior
														Inferior

Figura 13 - Quadro comparativo das divisões estratigráficas propostas para a Faixa Vazante-Unai, adaptado a partir do quadro estratigráfico elaborado por Madalosso, 1979.

Estes sedimentos argilosos, localmente, envolveram os recifes.

A oeste dos recifes, a ocorrência de uma extensa laguna possibilitou o estabelecimento de condições mais restritas e um pouco mais profundas e a deposição de sedimentos clásticos-carbonatados em ambiente de planície de maré e canais de maré (Madalosso & Valle, 1978, Madalosso, 1979), como indicam gretas de contração, laminação cruzada planar, marcas de onda e estruturas *flaser*, presentes na Fácies Serra do Velosinho (Madalosso, 1979) e parte basal do Membro Morro do Calcário (Dardenne, 1978) segundo Campos Neto (1979), Campos Neto (1984), Dardenne (1981).

Da Rocha Araujo *et al.* (1992), entretanto, consideram a geometria e o ambiente paleogeográfico um pouco diferentes (Figura 14), apresentando a oeste dos recifes uma grande bacia marinha aberta para o sul e sudoeste.

Figura 14 - Reconstrução hipotética do contexto paleogeográfico no qual inserem-se os recifes estromatolíticos da Formação Vazante (Da Rocha Araujo *et al.*, 1992)

Em uma primeira fase regressiva ocorreu exposição e litificação do recife, e segundo Madalosso & Valle (1978) uma fase de microcarstificação, com desenvolvimento de vênulas de quartzo e dolomita branca. Com uma pequena elevação do nível do mar, ocorreu a erosão do recife, submetido à ação de ondas e correntes resultando em formação de brechas e dolarenitos de *back-reef* e *fore-reef* (fácies de talus) em ambiente recifal litorâneo e de laguna (Madalosso & Valle, 1978; Dardenne, 1981).

As rápidas variações de microfácies indicam segundo Cassedane (1968) instabilidade tectônica e Madalosso & Valle (1978) relacionam estes períodos a episódios curtos de regressão e transgressão, que resultaram na destruição da vida algal na região, que torna-se ausente durante a deposição da Fácies Serra do Landim (Madalosso, 1979), de ambiente lagunar, localmente restrito e salino, como indica a presença de gipsita (Madalosso & Valle, 1978).

2.2.4 Diagênese

Aspectos diagenéticos, como neomorfismo, cimentação, dolomitização, silicificação e dedolomitização das rochas carbonáticas da Formação Vazante, foram estudados principalmente na região de Paracatú (Madalosso, 1979, 1980b).

Neomorfismo precoce, associado à atividade de algas verdes e azuis é descrito por Campos Neto (1979). Madalosso (1980b) também refere-se ao neomorfismo, considerando-o responsável pela presença de textura pseudoesparítica em praticamente todas as rochas carbonáticas, embora não o posicione temporalmente em relação aos demais eventos diagenéticos.

Madalosso (1980b) considera que a cimentação inicial dos recifes ocorreu, parcialmente, em condições submarinas (cimento fibroso) e vadosas (cimentação do tipo travertino), sendo seguida pela cimentação eogênica representada por duas gerações de cimento dolomítico (*dog-tooth* e mosaico), constituindo o principal processo de litificação dos carbonatos.

Segundo Cassedane (1968a, b), Dardenne (1974), Campos Neto (1979), Madalosso (1980b), Freitas-Silva & Dardenne (1992a) a dolomitização foi em grande parte penecontemporânea à sedimentação, em consequência de condições próximas às necessárias para deposição de evaporitos, semelhantes às de ambiente supralitorâneo e de associações do

tipo *sabkha*. Em litotipos associados a barreira recifal, no entanto, as condições de dolomitização podem ter sido estabelecidas após a cimentação e prevalecido mesmo após a litificação, resultando no preenchimento de dolomita em fraturas abertas. A silificação ocorreu em duas fases, uma anterior à dolomitização e outra, de maior importância, após (Madalosso, 1980b). O último evento diagenético foi a dedolomitização (Madalosso, 1980b). Amaral (1968), entretanto, considera que o processo de dolomitização relaciona-se apenas ao metassomatismo na zona da falha, devido às altas razões Sr^{87}/Sr^{86} ($0,747 \pm 0,005$ e $0,722 \pm 0,002$) obtidas para amostras de dolomitos, sugerindo remobilização de Sr a partir de rochas pré-existentes.

2.2.5 Geologia Estrutural

A Formação Vazante, localizada na zona externa da Faixa Brasília, formada em ambiente de margem passiva, foi afetada segundo Almeida (1993) pelo sistema de *nappes* resultantes da compressão que sucedeu a extensão formadora das bacias e que teve reflexo no desenvolvimento das áreas pericratônicas. A fase compressional apresenta características direcionais segundo Alkimin *et al.* (1989) sendo relacionada à tectônica transpressiva.

Segundo Valente (1993) esta tectônica transpressiva proterozóica desenvolveu uma extensa zona de cisalhamento com sistemas transcorrentes sinistrais rúpteis-dúcteis e rúpteis de direção N50/60NW, e *nappes* com vergência para E.

A foliação milonítica relacionada ao sistema de *nappes* responde pela estruturação em leque imbricado do setor externo da Faixa (Campo Neto, 1984b), e caracteriza segundo Freitas-Silva & Dardenne (1992b) a fase principal de deformação (S_2) de um único evento orogenético responsável pela evolução estrutural das Formações Vazante e Paracatu (Evento de Deformação Principal D_1), com posteriores reativações epirogênicas do Paleozóico ao Quaternário (Eventos de Deformação Secundária, Freitas-Silva & Dardenne, *op.cit.*).

O Evento de Deformação Principal D_1 compreende, segundo estes autores, seis fases de deformação com superposições temporais e espaciais em regime dúctil-rúptil.

A primeira fase (F_1) é representada por clivagem de fluxo ($S_1//S_0$), formada em resposta ao cisalhamento por fluxo estratal. A F_2 representa a principal fase de deformação, responsável pela formação da clivagem S_2 , correspondente à foliação tipo S de milonitos S-C, de *trend* geral N10W/ 10-30 SW, foliação milonítica S_{2m} do tipo C de atitude N10W/ 15SW e dobras B_2 , isoclinais recumbentes, intrafoliais com eixos N-10E. O pico da segunda fase de deformação resultou em empurrões (E_2), com estruturação original tipo *duplex*, e transporte tectônico de WSW para ENE.

A fase F_3 é representada por dobras em *chevron* (B_3), com eixo B_3 NS/horizontal e foliação plano axial NS/60-85W, restritas às proximidades das barreiras de recifes, que atuaram como anteparo rígido para a geração de dobras por deslizamento flexural. As fases F_4 e F_5 , resultantes da acomodação da deformação, são representadas por *kink bands* sinistrais com eixo N20W/ horizontais. A fase F_6 corresponderia a estruturas extensivas e falhamento normal, resultantes de cisalhamento puro de direções N25W e N65E. A cronologia relativa de fraturas associadas a esta fase é NS- EW - SW - NE.

2.3 TRABALHOS ANTERIORES REALIZADOS NA MINA DE VAZANTE

Segundo Amaral (1968a) nas proximidades de Vazante, no Morro das Minas, faiscadores de ouro trabalhavam desde a década de 1930, embora sem muito êxito. A mineralização de Zn-Pb foi, no entanto, descoberta em 1952, quando o Sr. Angelo Custódio Solis, fazendeiro e prospector amador, encontrou hemimorfita em escavações na Serra do Poço Verde. Em 1954, o Engenheiro Alberto Inchausti Velasco, passou contrato de opção sobre parte da jazida para a Companhia Níquel Tocantins, incorporada posteriormente à Companhia Mineira de Metais do Grupo Votorantim, que atualmente explora o minério de zinco através de mina a céu aberto e de lavra subterrânea.

Os primeiros estudos realizados na área são os realizados por Moraes (1955), que apresentou o primeiro relatório sobre os trabalhos de prospecção na Serra do Poço Verde e por Moore (1956), que realizou relatório referível ao convênio DNPM-USGS.

Gomes (1957), Guimarães (1962), Branco (1962) e Carvalho *et al.* (1962) efetuaram os primeiros estudos abordando a gênese das mineralizações de Zn-Pb de Vazante, sendo que estes últimos executaram, para o DNPM, os primeiros levantamentos aerofotogeológicos e geofísicos e estudos mineralógicos.

Posteriormente, (Amaral, 1966, 1968a, b, c) realizou estudos mineralógicos, estruturais e isotópicos (isótopos de Pb em galenas e determinação de razões Sr^{87}/Sr^{86} em rochas dolomíticas) e abordou os possíveis processos genéticos responsáveis pela mineralização de Vazante, o que representa uma importante contribuição para a compreensão da gênese do depósito.

Nascimento & Chem (1976), Moraes (1976), Leal *et al.* (1978) conduziram trabalhos de prospecção na área utilizando, no caso dos primeiros autores, sensoriamento remoto.

Thorman & Nahass (1979) elaboraram o mapa base da região de Vazante para o estudo geoquímico piloto da fase inicial do Projeto Bambuí (CPRM/DNPM) além de efetuarem estudos sobre a geologia estrutural do depósito.

Pesquisas sobre a evolução paleoambiental, litoestratigrafia das rochas encaixantes da mineralização, ocorrência de estromatólitos na área e as possíveis relações entre a sedimentação e a mineralização foram realizadas por Cassedane (1966a, 1966b, 1968a, 1968b, 1969, 1973), Cloud & Dardenne (1973), Dardenne (1972a,b, 1974), Dardenne *et al.*, (1971a,b), Couto & Pinheiro (1978) e Campos Neto (1979, 1984a).

Dantas (1986) e Rigobello *et al.* (1988) apresentaram dados relativos às mineralizações, incluindo informações obtidas ao longo dos anos de atividade de lavra.

Pinho (1990), Pinho *et al.* (1989, 1990) e Magalhães *et al.* (1994) enfocam a geologia estrutural na área da Mina de Vazante, sendo que os últimos autores a utilizam como base para estudos geotécnicos relacionados à estabilidade dos realces e pilares subterrâneos.

Monteiro *et al.* (1996) efetuaram estudos petrográficos nas diferentes associações de minério e apresentam considerações sobre a gênese do minério willemítico e dos corpos de sulfeto. Alain Blot (1997, com. verbal.) conduz estudos de quimismo mineral em cloritas e óxidos de ferro de *gossans* da área da Mina de Vazante.

Iyer *et al.* (1992, 1993), Thorman & Hitzman (1996), Misi *et al.* (1996, 1997) e Freitas-Silva e Dardenne (1997) realizaram estudos isotópicos (chumbo em galenas e enxofre em sulfetos) e abordam a evolução metalogenética dos depósitos de Vazante e Morro Agudo (Formação Vazante).

As contribuições dadas por esses trabalhos estão sintetizadas nos tópicos a seguir apresentados:

2.3.1- Aspectos litoestratigráficos e paleoambientais

Estudos efetuados na área da Mina de Vazante por Thorman & Nahass (1979) resultaram na individualização de três unidades atribuídas, então, à Formação Paraopeba (Braun, 1968), denominadas de Unidade A, que compreende filitos micáceos com lentes de quartzitos, Unidade B, com calcários dolomíticos maciços a bandados com estromatólitos do tipo *Collenia* e intercalações de margas, folhelhos e siltitos e Unidade C, com siltitos, margas, arenitos e intercalações de calcários dolomíticos (Figura 15).

Estas unidades (A, B e C) podem ser correlacionáveis respectivamente às Fácies Serra da Lapa, Morro do Calcáreo e Serra do Garrote (Madalosso, 1979) da Formação Vazante (Dardenne, 1978a, 1979) e, segundo Rigobello *et al.* (1988) apresentam *status* de formação.

A proposta estratigráfica de Rigobello *et al.* (1988) para a **Formação Vazante**, é em si, uma redefinição da unidade proposta por Dardenne (1978, 1979) restringida à sequência predominantemente dolomítica de Madalosso (1979, Fácies Morro do Calcário) ou à Unidade B de Thorman & Nahass (1979). Os Membros Serra do Garrote, basal em relação à sequência dolomítica, e os membros superiores (Dardenne, 1979) foram individualizados por Rigobello *et al.* (1988) na categoria de formação.

A sequência dolomítica (Formação Vazante, Rigobello *et al.*, 1988) foi subdividida nos membros **Morro do Pinheiro**, basal, e **Pamplona** (Figura 15).

O **Membro Morro do Pinheiro** é constituído por duas fácies:

- **Fácies Inferior:** compreende dolomitos cinza claro e rosado maciço ou com laminações algais planas e onduladas (*algalmat*) e níveis subordinados de dolarenitos, por vezes oncolíticos, brechas lamelares e lentes de estromatólitos colunares. Espessura aproximada 500 m.
- **Fácies Superior:** com dolomitos cinza médio a escuros com *bird eyes* e laminações planas e convolutas, provavelmente de origem algal. Ocorrem níveis subordinados dolarenitos, brechas lamelares e folhelhos carbonosos com pirita. Espessura aproximada de 300m.

O **Membro Pamplona** é constituído por:

- **Fácies Inferior:** com folhelhos carbonáticos, metapelitos carbonáticos xistosos (ardósias), carbonosos cinza claro, lilás e esverdeado intercalado a níveis dolomíticos finos, cinza-claros a rosado com laminações algais planas e convolutas, às vezes sublitográficas. Espessura aproximada 500m.
- **Fácies Média:** com dolomitos cinza-claro a rosado com estromatólitos colunares, raras lentes de folhelho preto. Espessura aproximada de 200m.
- **Fácies Superior:** com dolomitos estromatolíticos (bióstromos) róseo a cinza claro, com laminação algal convexa e níveis de dolarenitos finos a grossos cinza claro a róseo, doloruditos e brechas lenticulares constituídas por fragmentos centimétricos de dolomitos estromatolíticos em matriz dolomítica avermelhadas.

Afloram na área da Mina de Vazante rochas da Fácies Superior do Membro Morro do Pinheiro e as Fácies Média e Inferior do Membro Pamplona (Rigobello *et al.* 1988) (Figura 16), que resultam segundo Cassedane (1966a, 1968a, b, 1973 e Dardenne, 1974) de sedimentação em ambiente de águas rasas e quentes com instabilidade do fundo durante a sedimentação como indicam interrupções periódicas no crescimento vertical dos estromatólitos (Dardenne, 1972).

Estas fácies podem corresponder às estudadas por Dardenne (1974) na região de Vazante, que associa os litotipos característicos do Membro Morro do Pinheiro, principalmente da Fácies Superior, ao ambiente sublitorâneo de águas calmas, mais profundas e possivelmente redutoras (devido à presença de ardósias e folhelho preto carbonoso com pirita) e do Membro Pamplona a ambiente sublitorâneo de águas rasas e litorâneo oxidante.

2.3.2 - Geologia estrutural

Os primeiros estudos na área da Mina de Vazante com enfoque estrutural foram realizados por Amaral (1968a, 1968b) que considerou os falhamentos existentes como relacionados (ou reativados) ao **tectonismo cretáceo** devido à existência de paralelismo entre o sistemas existentes em Vazante e os desenvolvidos naquele período, ao caráter frouxo da brecha de falha e à existência de mineralizações de Pb e Zn, como as de Itacarambi, norte de Minas Gerais, relacionadas a falhamentos que afetaram os arenitos cretáceos da Formação Urucaia.

Thorman & Nahass (1979), no entanto, consideram que todas as estruturas presentes na área formaram-se durante o Brasileiro, e associam-se a quatro fases de dobramentos (F₁ a F₄). **Falhas de baixo ângulo** e falhas paralelas ao bandamento relacionadas à mineralização desenvolveram-se antes ou simultaneamente a F₁, F₂, F₃, e foram dobradas pela F₄.

Figura 15- Coluna estratigráfica proposta para a Formação Vazante na Região de Paracatú (I, Freitas-Silva & Dardenne, 1992) e para a sequência na área da MINA DE VAZANTE (II, divisão da Formação Paraopeba, Grupo Bambuí, Thorman & Nahass, 1979) e (III, Formação Vazante, restrita à sequência predominantemente dolomítica, Rigobello *et al.*, 1988).

MAPA GEOLÓGICO DO DISTRITO DE VAZANTE -MG

Companhia Mineira de Metais (1985)

Figura 16 - Mapa geológico da área da Mina de Vazante, Vazante (MG).

Dantas (1986) considera que o desenvolvimento da Falha de Vazante, de idade brasileira, foi antecedido por metamorfismo regional no fácies do xisto verde, relacionado ao desenvolvimento de xistosidade paralela ao bandamento, visível nos metapelitos. Este autor caracteriza a Falha de Vazante como uma **falha de empurrão** com atitude geral N56E/55NW com vergência para leste, responsável pelo desenvolvimento de uma espessa zona brechada e de dobras de arrasto com eixo NE (D₁). Estariam associadas a esta estrutura principal, falhas curvilíneas normais e inversas que definem a lenticularização dos corpos de minério willemítico. Dantas (1986) considera ainda que a mudança do esforço principal para NW possibilitou a formação de dobras D₂ com eixos NW e formação de fraturas.

Os estudos de Pinho *et al.* (1989, 1990) e Pinho (1990) mostram concordância com trabalhos de caráter regional, relacionando a Zona da Falha de Vazante, rúptil-dúctil, a uma longa história de reativações sucessivas durante o Ciclo Brasileiro. As deformações segundo Pinho (1990), inicialmente de caráter extensivo relacionadas à reativação de antiga zona de fraqueza, movimentaram antigos blocos do embasamento e geraram altos paleogeográficos, foram seguidas por esforços compressionais, que mascararam as estruturas anteriores, e resultaram no encurtamento tectônico da bacia.

Pinho *et al.* (1989, 1990) e Pinho (op.cit.) relacionam a abertura e fechamento da bacia com um único ciclo tectônico. Estes autores consideram a existência de quatro fases de deformação, sendo três delas relacionadas a cisalhamento simples de caráter rúptil-dúctil e a quarta associada ao alívio da compressão.

A primeira fase relaciona-se à abertura da bacia e é caracterizada por tectônica extensional sin-deposicional (rifteamento crustal) desenvolvida através da reativação de antiga zona de fraqueza, dando origem a *grabens* e *horsts*. Movimentação normal, deslizamentos horizontais e duas gerações de fraturas tipo Riedel (R e P) são relacionadas a esta fase.

O fechamento da bacia, associado à segunda fase de deformação, é produto de compressão na direção NW-SE originando **movimentação transcorrente sinistral**, à qual relaciona-se a Falha de Vazante, com superfícies anastomosadas N50E/50NW. O sistema transcorrente compreende os domínios transpressivo, com falhas inversas e dobramentos, e transtrativo, com falhas normais e fraturas de tração. A convergência de falhas geradas em ambiente transpressivo gera estruturas em flor positivas e, em ambiente transtrativo estruturas em flor negativas.

A terceira fase relaciona-se à compressão final, consubstanciada em empurrões de alto ângulo e a quarta ao alívio da compressão, responsável pelo desenvolvimento de falhas normais e fraturas paralelas e perpendiculares ao acamamento e à Falha de Vazante.

Na **Figura 17**, Pinho (1990) relaciona as estruturas mapeadas pela Cia. Mineira de Metais na Mina Subterrânea, ao desenvolvimento da movimentação transcorrente. Outros autores como Magalhães *et al.* (1994) consideram que a estruturação geral observada na mina subterrânea deve-se, no entanto, a movimentação **transcorrente dextral**, compatível com o transporte regional de massas de W pra E.

Figura 17 - Perfis nos quais observa-se estruturas oriundas das diversas situações estruturais ocorridas durante o desenvolvimento da movimentação transcorrente. (A)- brechação generalizada, gerada durante a movimentação direcional; (B) - falhas inversas e (D) arqueamentos geradas durante transpressão; (E)- falhas normais relacionadas à transtração; (G) - estruturas rúpteis dúcteis "S e C", observadas em todos os tipos de falhas citados (Pinho, 1990).

2.3.3 - Características das Mineralizações

■ Mineralização primária

As mineralizações estão associadas a uma grande falha N50E/60NW (Falha de Vazante) e às brechas de falha associadas (Carvalho *et al.*, 1962, Guimarães, 1962, Amaral, 1968a, Thorman & Nahass, 1979, Rigobello *et al.*, 1988, Pinho, 1990, Pinho *et al.*, 1989, 1990) e ocorrem como estreitas faixas deformadas.

A **mineralização primária** ocorre como vênulas paralelas à falha e exibe espessamentos e contrações (Amaral, 1968 a, b). É regida por controles estruturais (zona de falha e fraturas associadas), litológicos e estratigráficos (mudanças de fácies de folhelhos carbonosos do Membro Morro do Pinheiro para dolomitos de origem algal do Membro Pamplona (Dardenne, 1976, Rigobello *et al.*, 1988) que representam o topo de um ciclo regressivo, e paleoambientais (águas rasas, indicadas pela presença de algas do tipo *Collenia* com passagem lateral de fácies de recife para *back-reef*; Cassedane, 1966a, 1968, 1969; Monseur & Pel, 1973).

Os minerais de minério primário são esfalerita e galena, e os minerais de ganga são, segundo Amaral (1968a, b), hematita (frequentemente cisalhada), dolomita e quartzo.

Ocorre alteração nas paredes, envolvendo silicificação e dolomitização dos calcários, porém o zoneamento do minério ainda é pouco conhecido (Amaral, 1968a, b).

Dantas (1986) descreve ainda grande concentração de veios paralelos ao bandamento de dolomita branca, siderita, *chert* e jaspes relacionados às rochas cataclásticas associadas à zona de falha.

■ Mineralização secundária

Rigobello *et al.* (1988) denomina os dois tipos de minérios existentes em Vazante de **minério willemítico e calamínico**.

O **minério calamínico** (Rigobello *et al.*, 1988), denominado por Amaral (1968a) de “brecha de folhelho” por ocorrer principalmente associado a brechas de colapso constituídas por fragmentos angulares de ardósias e dolomitos em matriz constituída por material terroso originado da decomposição de dolomitos (Dantas, 1986). Localiza-se sempre a leste do corpo de minério willemítico, nas suas proximidades.

As brechas de colapso representam, segundo Dantas (1986) e Pinho (1990), estruturas cársticas paralelas a fraturamentos de direção NE e subordinadamente NW, estando a mineralização de calamina associada à carstificação.

O minério é terroso e os minerais de minério mais comuns são **hemimorfita** (calamina, $\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e hidrozincolita que podem ocorrer associados a smithsonita (ZnCO_3) e piromorfita (Amaral, 1968a, b).

O **minério willemítico** aflora, com espessura variável entre 1 e 10 m, sob a forma de blocos deslocados por falhas transversais de pequeno rejeito, no segmento sul da mina ao longo de 2500 m na direção N50E, e no segmento norte ocorre, com espessura de 2 a 15 m, em subsuperfície ao longo de 1500 m na direção N50E. Os segmentos sul e norte são separados por falha transversal. As fases de deformação que afetaram as rochas encaixantes afetam a mineralização willemítica e estruturam a atual geometria lenticular dos corpos de minério (Rigobello *et al.*, 1988).

A **willemita** (Zn_2SiO_4) ocorre associada à hematita, e é cortada por pequenas concentrações de esfalerita, galena, cerussita e calcosita, considerados por Rigobello *et al.*, (1988) como formados em uma fase posterior de mineralização.

Amaral (1968a, b) denomina este minério de “minério hematítico”, e cita a coexistência de outros minerais como prata e cobre nativos, calcosina (Cu_2S), covelina (CuS), acantita (Ag_2S), zincita (ZnO), cuprita (Cu_2O), cerussita (PbCO_3), malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), auricalcita ($2(\text{Zn,Cu})\text{CO}_3 \cdot 3(\text{Zn,Cu})(\text{OH})_2$), hidrozincolita ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$), brochantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), linarita ($\text{PbCu}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$) e piromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)\text{Cl}$). Este autor estabeleceu através de estudos das relações texturais em lâminas delgadas e polidas associações paragenéticas.

2.3.4 - Considerações sobre a gênese das mineralizações

As primeiras considerações sobre a gênese da mineralização primária incluem as proposições de Guimarães (1962) e Carvalho *et al.* (1962), que consideram esta mineralização como de origem hidrotermal, relacionada ao diastrofismo caledoniano.

A gênese desta mineralização tem sido, ainda, relacionada aos modelos genéticos de depósitos de Zn-Pb, tais como:

■ **Depósito Singenético Sedimentar** ou **sedimentar - exalativo (SEDEX)**: proposto, inicialmente, por Cassedane (1966a, b, 1968a, b, 1973) com base nos elevados teores de metais em calcários estromatolíticos e coralíferos e na associação das mineralizações com “falhas-vivas”, e, posteriormente, por Cloud & Dardenne (1973) e Couto *et al.* (1978) baseados nos controles estratigráficos e paleoambientais.

Dentro do modelo proposto por Cassedane (1966a, b, 1968a, b, 1973) os metais provêm de estromatólitos e *Collenias* com altos teores de metais, principalmente de Pb. O depósito seria originalmente estratiforme, singenético, relacionado a microfácies bioclásticas, oolíticas, criptocristalinas e de supramaré em associações de *reef* e *back reef* (Monseur & Pel. 1973) e uma atividade hidrotermal tardi-Bambuú teria sido responsável pela migração posterior e concentração dos elementos na zona da falha (Cassedane, 1968).

Segundo Freitas-Silva & Dardenne (1997), as razões isotópicas (Pb/Pb) obtidas em galenas do minério primário de Morro Agudo (Formação Vazante), com base no modelo da plumbotectônica representam idade concordante (1200 M.a) com a inferida para a sequência hospedeira através das associações estromatolíticas. Desta forma, a mineralização primária seria do tipo **sedimentar exalativa**, remobilizada durante o Brasiliano como indicam as composições isotópicas de chumbo de galenas remobilizadas dos depósitos de Vazante e Morro Agudo, que sugerem fonte a partir da própria bacia e idades entre 1000 e 1200 M.a., indicando que o minério remobilizado foi formado por volta de 680 M.a.

As mineralizações existentes no Grupo Bambuí seriam, segundo estes autores, relacionadas a um evento mineralizante distinto, tardi- a -pós Brasiliano (450-550 M.a) caracterizado pela introdução de chumbo radiogênico e intensiva percolação de fluidos regionais.

Segundo Misi *et al.* (1997) os depósitos de Morro Agudo-Vazante, assim como os de Boquira, Canoas-Perau e Nova Redenção-Irecê, relacionam-se a tectônica extensional e/ou reativação de estruturas antigas do embasamento e estão relacionados à história diagenética das rochas hospedeiras, tendo sido o chumbo derivado de rochas do embasamento e/ou da pilha sedimentar e o enxofre originado, predominantemente, a partir da água do mar.

Misi *et al.* (1996) consideram que o depósito de Morro Agudo pode ser interpretado como um subtipo do modelo **SEDEX**, de acordo com estudos de isótopos de chumbo e enxofre, que indicam que a falha que condiciona a mineralização pode ter sido a zona de alimentação, apesar da ausência de magmatismo contemporâneo e da associação com rochas carbonáticas. Diferem fundamentalmente do modelo de Freitas-Silva & Dardenne (1997), entretanto, ao considerarem a idade da mineralização primária e das rochas encaixantes como de aproximadamente 600 M.a (Misi *et al.*, 1996), idade considerada como da remobilização do minério pré-existente por aqueles autores.

A ocorrência de remobilização dos sulfetos primários preexistentes (esfalerita e galena) também foi proposta por Dardenne (1979) e Thorman & Nahass (1979), devido à associação da mineralização com a zona de falha. Segundo estes últimos autores, o depósito de Vazante poderia corresponder a um depósito de sulfeto maciço singenético (SEDEX) ou *Mississippi Valley* porém, falhado e metamorfizado.

Thorman & Nahass (1979) consideram também a possibilidade de que a formação da mineralização primária estaria vinculada a falhas de baixo ângulo (*step bedding plane*), que posteriormente, foram dobradas.

Outros autores como Pinho (1990) e Thorman & Hitzman (1996) propõem a relação da mineralização com falhamentos extensionais, relacionados à fase de abertura da bacia responsável por geração de fraturas R e P, preenchidas por sulfetos (Pinho, 1990) ou que ocorreram durante ou após a deposição da Formação Vazante, anterior à deformação Brasileira (Thorman & Hitzman, 1996).

■ **Depósito Tipo Mississippi Valley (MVT):** proposto por Amaral (1968a, 1968b) que assim justifica a classificação: inexistência de rochas ígneas, presença de mineralogia simples, associação paragenética indicativa de baixas temperaturas de formação, associação com estruturas positivas, ausência ou raridade de pirita e outros sulfetos de ferro e pequena frequência da associação de galena e esfalerita com barita e fluorita.

Amaral (1968a, 1968b), com base em isótopos de Pb, considera que as concentrações anômalas de Pb e Zn, resultam de remobilização de rochas pelíticas e tem uma relação direta com o processo de dolomitização metassomática na zona da falha, relacionada ou reativada durante o Cretáceo.

Dardenne (1976, 1979), Nascimento & Chem (1976) e Leal *et al.*, (1978) consideram a mineralização como sendo do tipo MVT, devido à sua associação com mudança de fácies e Rigobello *et al.* (1988), devido à associação com carbonatos de águas marinhas rasas, em borda de bacia ou altos-fundos, discordâncias e com a proximidade da interfície calcário-dolomito.

Iyer *et al.* (1992, 1993) também consideram o depósito como do tipo *Mississippi Valley*, com base em estudos isotópicos (Pb e S) em galenas amostradas na região de Vazante-Paracatú. As razões isotópicas obtidas por estes autores para estes depósitos são interpretadas juntamente com razões obtidas em galenas de depósitos do Grupo Bambuí, sem distinções.

Através da análise dos dados obtidos a partir de isótopos de Pb, estes autores concluíram que a fonte do Pb da galena pode ter sido as rochas do embasamento de idade transamazônica (1850±150 Ma), com separação e concentração do Pb no Ciclo Brasileiro (650±50 Ma). A grande variação nos dados de $\delta^{34}\text{S}$ (18 a 27.5‰) observados e a falta de correlação com os obtidos por isótopos de Pb, implicam, segundo Iyer *et al.* (1992, 1993), em diferentes fontes para metais e enxofre. A presença de sulfetos isotopicamente pesados pode indicar, ainda, geração por redução dos sulfatos da água do mar contemporânea.

Misi *et al.* (1996), entretanto, obtiveram temperatura ao redor de 250°C, a partir de razões $\delta^{34}\text{S}$ em par cogenético de esfalerita e galena da Mina de Vazante, considerada muito mais alta que as verificadas normalmente em depósitos do tipo *Mississippi Valley*.

A origem do **minério willemítico** e a relação deste com os corpos de sulfeto também é bastante controversa, sendo atribuída a:

- **alteração supérgena** a partir do minério primário representado por esfalerita e galena (Amaral, 1968a, b)
- **origem singenética-sedimentar:** Couto *et al.* (1978) propõe para uma primeira geração de willemita resultante de oxidação sin sedimentar de sulfetos também singenéticos, seguido de formação supérgena destes minerais em associações mais complexas, seguindo o modelo proposto por Beurlen (1973, 1974)
- **origem hidrotermal** relacionada ao vulcanismo básico-alcalino cretáceo (Guimarães, 1962, Carvalho *et al.*, 1962, Rigobello *et al.*, 1988).
- **origem hidrotermal** vinculada à significativa **silicificação** relacionada à Falha de Vazante conforme Pinho (1990), Pinho *et al.* (1989, 1990) e Monteiro *et al.* (1996). Pinho (op.cit.), Pinho *et al.* (op.cit.) consideram que este processo ocorreu durante a fase de fechamento da bacia, marcada por esforços compressivos responsáveis pela movimentação transcorrente levógiara. Monteiro *et al.* (1996) consideram que a formação da willemita, pode ter resultado da reação $2\text{ZnS} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{ZnSiO}_4 + \text{S}_2$, que limita o campo de estabilidade da mesma a condições de baixa fugacidade de S_2 e não a baixas temperaturas, o que reforça a idéia de que a esfalerita pode ser oxidada em ambiente hidrotermal, e não apenas em condições supérgenas.

A **mineralização de hemimorfita** (calamina) é consensualmente supérgena e está relacionada a brechas de colapso que representam, segundo Dantas (1986) e Pinho (op.cit.), estruturas cársticas paralelas aos fraturamentos de direção NE.

3 ASPECTOS RELACIONADOS À ESTRUTURAÇÃO DO DEPÓSITO

Os metassedimentos da Formação Vazante, metamorfisados no Fácies xisto verde, constituem sequências homoclinais com direção geral N50/15NW e apresentam estruturas sedimentares e diagenéticas bem preservadas, além do desenvolvimento de foliação S_1 , sub-paralela à laminação algal dos metadolomitos e à estratificação dos metapelitos.

Esta sequência é cortada por uma zona de cisalhamento de direção geral N50/50NW, definida por Pinho (1990) como transcorrente levógira, que apresenta caráter rúptil-dúctil, e é caracterizada por geometria anastomosada com *network* de zonas de alta deformação, representadas por um sistema complexo de intersecção de falhas C, R, R' e P, que contornam zonas menos deformadas (Prancha 01)

Nas proximidades da zona de falha, os litotipos da Formação Vazante apresentam desenvolvimento de foliação milonítica, dobras de arrasto, *boudinage* e podem estar variavelmente alterados hidrotermalmente.

Figura 18 - Perfis levantados no Bloco Norte da Mina Subterrânea, nos níveis 570 (GV- N2-W-75 e GV-R1102) e 500 (GV-W100). (A) e (B) são perfis paralelos que apresentam a mesma estruturação com justaposição de pacotes de ardósias intercalados a metadolomitos do Membro Pamplona. Os metadolomitos brechados são cortados por inúmeros veios de dolomita e siderita, perpendiculares e sub-paralelos ao bandamento, sendo deslocados por falhas sub-horizontais. Corpos de mineralização willemítica estão condicionados por estruturas extensionais T e planos C, R e P. Sulfetos ocorrem associados a hematita, jaspe e siderita em estruturas semelhantes a "estruturas em flor". (C) representa o mesmo perfil (B) a maiores profundidades (nível 500) e mostra a estruturação em leque presente principalmente no Bloco Norte da Mina de Vazante, que pode representar um domínio transpressivo.

Várias gerações de veios hidrotermais constituídos por siderita, dolomita e hematita estão presentes na zona de cisalhamento (Figura 18). Muitos preenchem fraturas paralelas e normais ao bandamento original dos metadolomitos ou na direção dos planos C e P (correspondendo a veios centrais e oblíquos, segundo designação de Hodgson, 1989), enquanto outros representam veios extensionais (*extension gash veins*) e concentram-se nas partes menos

■ Prancha 01 -Aspectos relacionados à Falha de Vazante

Foto A - Vista da Mina a céu aberto, mostrando a abertura da cava na direção geral da zona de cisalhamento. Foto B - Plano de falha de direção N50E/65NW, que representa a direção dos planos C. Foto C - Pacote de ardósias intercaladas a metadolomitos do Membro Pamplona, dobrados. Veios de dolomita branca esparítica sub-paralelos ao bandamento original também apresentam-se dobrados (VZ-56, N-570 /GV-R11-02). Foto D - Feições estruturais presentes na Mina Subterrânea (N588) mostrando imbricamento de metadolomitos brechados e mineralização willemítica (cinza, canto esquerdo inferior). Hematita, clorita e argilo-múnerais concentram-se nos planos de falha. Foto E - Contato entre mineralização willemítica, limitado por estruturas extensionais (T), e metadolomitos brechados (VZ-88, Nível 588).

deformadas, limitadas por planos de cisalhamento C e P. Estruturas rúpteis sub-paralelas ao bandamento, denominadas de deslocamentos interestratais por Pinho (1990), e falhas normais e inversas cortam as várias gerações de veios.

As texturas presentes nos veios, tais como bandamento crustiforme, podem indicar preenchimento de espaços abertos ou solução sob pressão, e são comumente associadas a fraturamentos originados por alta pressão de fluidos.

Caracteristicamente, associam-se à zona de falha brechas formadas por infiltração de cimentos químicos e cataclase, que estão imbricadas tectonicamente às mineralizações.

Os corpos de mineralização willemítica são estruturalmente controlados por planos de cisalhamento, produzidos por dilatação dos planos C e P, representados no diagrama de roseta (**Figura 19C-2**) construído a partir de levantamentos estruturais em vários níveis da Mina Subterrânea. Fraturas de extensão em domínios entre falhas e estruturas geradas pela combinação de extensão e fraturas oblíquas de cisalhamento (**Figura 18 e 19**) também representam controles importantes em alguns trechos da zona mineralizada, como apresentado na **Figura 19A e B**. Localmente, as mineralizações associam-se a estruturas em forma de leque, possíveis estruturas em flor, relacionadas a domínios transpressivos, descritos no depósito por Pinho (1990), que caracterizam a estruturação presente na parte norte da mina, como apresentado na **Figura 18**.

Os corpos de mineralização sulfetada, no entanto, não apresentam controle estrutural tão forte, embora muitos corpos estejam orientados segundo a direção dos planos C (**Figura 19C-4**).

O desenvolvimento da zona de falha imprime às mineralizações feições indicativas de deformações rúpteis-dúcteis, tais como dissolução sob pressão, recristalização, estiramento e orientação de silicatos, incluindo a willemita, e rúpteis, como cataclase. Os sulfetos apresentam indicações de remobilização mecânica por fluxo cataclástico, recuperação dinâmica e recristalização, que pode ocorrer em condições de temperaturas relativamente baixas, visto que sulfetos atravessam a transição rúptil-dúctil na ordem de 100 a 200°C (Marshall & Gilligan, 1993). Comumente cristais fraturados de willemita apresentam galena em microfraturas e podem constituir as fases rígidas de brechas com matriz mais dúctil, constituída por galena e localmente, por esfalerita. As relações texturais entre willemita e os sulfetos podem indicar simples preenchimento de fraturas a corrosão das paredes da fratura e substituição do mineral deformado rúptilmente, o que tem sido descrito em relação a fases sulfetadas (Vokes, 1969, Marshall & Gilligan, 1989, Vokes & Craig, 1993).

A vinculação da mineralização com a zona de cisalhamento pode refletir tanto o re-equilíbrio mecânico e químico através da **remobilização** de mineralização pré-existente como a **colocação sin-tectônica** da mineralização.

A dilatação é parte integrante da deformação e do metamorfismo, e podem resultar em sistemas de veios e colocação da mineralização. Neste caso, os fluidos metamórficos têm importante papel na modificação textural de minérios. No entanto, os corpos sulfetados não apresentam um rígido controle estrutural, o que pode refletir, em parte, a geometria precursora e a remobilização parcial de corpos de sulfetos pré-existentes para a zona de cisalhamento.

Segundo Marshall & Gilligan, (1993), a discriminação entre remobilização de mineralização singenética e mobilização sin-tectônica (meta-hidrotermal) deve ser feita com base em dados geométricos, cinemáticos e paragenéticos em todas as escalas. Mineralizações SEDEX comumente apresentam evidências de deformações devido ao ciclo de extensão-contracção responsável pelo desenvolvimento e fechamento da bacia sedimentar, no entanto, podem ter formação inicial exalativa concordante singenética, subexalativa discordante epigenética e inalativa, tardi-diagenética, concordante ou discordante, o que pode resultar em geometrias muito distintas.

No caso de remobilização de mineralização pré-existente, o metamorfismo pode resultar em potencial para remobilização mecânica devido a desidratação da sequência sedimentar,

O CONTROLE ESTRUTURAL DAS MINERALIZAÇÕES

Figura 19 - (A) Planta geológica do trecho entre as galerias GV500/S-W100 e GV500/N-W050 do nível 500 da Mina Subterrânea, confeccionada pela Cia. Mineira de Metais, (B) interpretação das estruturas maiores condicionantes das mineralizações (C, R, R', P e T) e (C) diagramas de roseta apresentando em 1 - direções de planos de falha e fraturas que constituem a zona de cisalhamento. As principais famílias representam planos C, P, T e R, 2 - controles da mineralização willemítica (planos C, P e S), 3- direções dos veios paralelos a P e T e 4- limites dos corpos de sulfetos, indicando associação com planos C.

desenvolvimento de solução sob pressão e mudanças mineralógicas e texturais na assembléia silicática que aumentam o contraste de comportamento de silicatos e sulfetos. O aumento da pressão de fluidos aumenta o hidrofraturamento e possibilita a formação de sistemas de veios e o desenvolvimento da zona de cisalhamento resulta na remobilização dos fluidos em sua direção. A presença de fluidos residuais pode ser responsável pela formação de veios tardios, resultando em relações estruturais complexas (Marshall & Giligan, 1993).

No depósito de Vazante indicações da existência de uma estruturação anterior ao desenvolvimento da zona de cisalhamento é representada por foliação definida pela distribuição preferencial de sulfetos, porém, as relações pré-deformacionais ainda devem ser melhor definidas para a discriminação entre remobilização e colocação sin-tectônica da mineralização.

A formação da mineralização willemítica, no entanto, pode estar vinculada ao desenvolvimento da zona de cisalhamento o que resulta no forte controle estrutural e na deformação, principalmente rúptil, imposta a esta mineralização.

4 CARACTERIZAÇÃO DA SEQUÊNCIA HOSPEDEIRA E DAS MINERALIZAÇÕES

Na área da Mina de Vazante, os litotipos que compõem a sequência hospedeira da mineralização podem ser relacionados a duas fácies distintas (Figura 20), justapostas na zona de falha.

Figura 20- Perfil esquemático construído a partir da integração dos dados obtidos através de sondagens do perfil no 11.500 da área do Sucuri.

A fácies superior, caracterizada por significativa contribuição terrígena, é constituída por metadolomitos róseos, bege e cinza com laminações algais e pelóides, que gradam para margas e intercalam-se a sequências metapelíticas, com ardósias e sericita filito finos. A sequência basal, em relação à zona mineralizada, caracteriza-se por maior quantidade de matéria orgânica e presença de grafita; sendo constituída por metadolomitos escuros e metamargas grafitosas que gradam para folhelhos pretos carbonosos com leitos de pirita.

Estas diferentes fácies correspondem basicamente às **Fácies Superior do Membro Morro do Pinheiro** (basal) e a **Fácies Inferior do Membro Pamplona**, segundo as divisões apresentadas nos mapas detalhados da Mina de Vazante, confeccionados pelo *staff* da Cia. Mineira de Metais, e as divisões estratigráficas da Formação Vazante, propostas por Rigobello *et al.*, 1988, que serão aqui adotadas.

Corpos de **rocha metabásica**, em geral de pequenas dimensões (até 10m de espessura),

descritos inicialmente como diques de diabásio alcalino por Rigobello *et al.* (1988), apresentam paragênese mineral indicativa de metamorfismo no **fácies xisto verde** e encontram-se variavelmente milonitizadas. Encontram-se imbricados tectonicamente com litotipos tanto da Fácies Superior do Membro Morro do Pinheiro como com litotipos do Membro Pamplona, próximo ou na zona de falha, o que dificulta seu posicionamento estratigráfico. O perfil apresentado na **Figura 20**, confeccionado a partir da integração dos dados obtidos através de sondagens, mostra que em alguns casos as rochas metabásicas podem apresentar associação espacial com metamargas. Os litotipos em contato tectônico com estas rochas apresentam evidências de metassomatismo, caracterizado pelo aparecimento de serpentina, talco e clorita em metadolomitos e talco, clorita e apatita em amostras da mineralização willemítica.

Na Mina Subterrânea, onde concentraram-se os estudos, a maioria das unidades presentes reflete o desenvolvimento da Zona de Falha, apresentando evidências de superimposição de processos, tais como, brechamento hidráulico, formação de brechas por introdução de cimentos químicos e cataclase.

Embora litotipos das duas fácies apresentem forte brechação na zona de falha, os metadolomitos do Membro Pamplona parecem ser os mais afetados pela tectônica rúptil-dúctil, enquanto os litotipos do Membro Morro do Pinheiro apresentam evidências de deformações rúpteis mais intensas no contato com a Falha de Vazante.

Os corpos mineralizados ocorrem na zona de falha, em geral apresentando rígido controle estrutural.

A caracterização destas unidades, apresentada a seguir, representa a integração dos estudos petrográficos de luz transmitida e refletida, utilizando-se técnicas auxiliares, como a coloração seletiva e a catodoluminescência. Dados de **quimismo mineral**, quando existentes, serão apresentados conjuntamente aos dados petrográficos.

4.1 SEQUÊNCIA HOSPEDEIRA - Formação Vazante

4.1.1 Membro Morro do Pinheiro:

■ Metadolomitos, metamargas, folhelhos da Fácies Superior - (FVmps)

Esta fácies é constituída por metadolomitos cinza escuro com matéria orgânica que apresentam intercalações de folhelhos carbonosos e gradações para metamargas.

Nos metadolomitos o processo de dolomitização preservou parcialmente as texturas originais destas rochas, constituídas, inicialmente, essencialmente por micrito, sendo equivalentes a micrito, segundo a classificações de Folk (1959), ou *mudstone*, segundo a classificação de Dunham (1962), com base em critérios texturais. Estes litotipos apresentam matéria orgânica e em alguns casos, intraclastos e pelóides (pequenas formas circulares e elípticas micritizadas), por vezes cimentados concentricamente, que constituem menos de 10% da rocha.

Podem apresentar "*stromatactis*", que são estruturas geopetais com a base plana e topo irregular, com cimento esparítico acicular (ou fibroso) disposto concêntricamente nas bordas e cimento em mosaico incolor no centro. Cimentação microestalactítica associa-se a sedimentos internos, formados na base destas estruturas. Nestes casos podem ser denominados de dismicritos, segundo a designação de Folk (1959), por ser este o termo genérico para micritos com cavidades preenchidas por esparita independentemente da origem (Flügel, 1982) (**Prancha 02-A**).

A formação de cimentação estalactítica, associada a sedimentos internos, presente nos litotipos deste membro apresentam-se, em geral, brechados. A fragmentação é acompanhada de pouco retrabalhamento, o que origina brechas com fragmentos angulosos, cimentados por cimento fibroradial, castanho fortemente pleocróico. A formação de dolomita incolor a castanha, esparítica, ocorre em substituição seletiva do cimento e fragmentos da brecha, gerando pseudobrechas.

A acumulação de lama carbonática, ocasionando formação dos micritos pode ocorrer em ambientes de baixa energia, onde há ausência de fortes correntes, sendo comum em depósitos intermaré e supramaré, ou lagunas com águas rasa (Greensmith, 1989), embora lamitos associados a sequências de recifes possam ocorrer em ambientes de mais alta energia (MacIntyre, 1977 em Harris *et al.*, 1985). A presença de intraclastos podem representar períodos curtos de energia mais alta.

A presença de *stromatactis* pode ser decorrência de escape de água de estruturas pré-existentes, escape de gás durante a dissecação ou da atividade de algas, segundo Flügel (1982) e Greensmith (1989), que consideram estas estruturas características de ambiente intermaré/submaré ou da transição inter/supramaré, segundo (Greensmith, 1989). A cimentação na zona intermaré ocorre onde o decréscimo de CO₂ por degaseificação devido ao bombeamento da maré forma *beachrock* (Hanor, 1978), e pode ser micrítica ou fibrosa com mineralogia variada (Harris *et al.*, 1985; Purser & Schroeder, 1986).

Segundo (Kendall, 1985) a cimentação fibrosa radiaxial (constituída por cristais alongados com extinção ondulante) pode ter origem marinha primária e a formação de brechas com este tipo de cimento pode estar relacionada à cimentação em fácies *fore-reef*, no qual a cimentação pode ocorrer associada à sedimentação marinha devido à comunicação com o mar e litificação na zona inter-supramaré com retrabalhamento (Krebs, 1969, Aissaoui, 1988, Liu & Rigby, 1992).

Os sedimentos internos limitados por superfícies estalactíticas, presentes em *stromatactis*, em amostras mais deformadas, são truncados por veios e falhas com *chert*, carbonatos e clorita, que precedem e pós-datam os estilólitos. A cataclase pode resultar em brechamento das estruturas pré-existentes.

O ambiente associado à zona de inter-supramaré pode favorecer a dolomitização seletiva no início da diagênese assim como a mistura de água do mar com águas meteóricas. A associação de dolomita a estilólitos representa uma segunda geração de dolomita, associada à compactação.

Estes metadolomitos apresentam intercalações de metamargas, filitos e folhelhos carbonosos. Os folhelhos apresentam intercalações de níveis mais carbonáticos e pelíticos finos com sericita, quartzo e flogopita e concentrações de matéria orgânica. A pirita ocorre neste litotipo disseminada preferencialmente nos níveis mais pelíticos, podendo ser autigênica, apresentando-se estirada devido ao desenvolvimento da foliação milonítica sub-paralela à laminação. Uma segunda geração de pirita euhédrica, sin-tectônica desenvolvem-se em alguns níveis. Estes litotipos apresentam superfícies estilolíticas com concentração de matéria orgânica e *chert*, que resultam de esforços compressivos e dissolução carbonática.

A associação destes folhelhos com ambientes de águas rasas, compatíveis com a zona de inter-supramaré e com lagunas rasas pode ser explicada pela associação com *algal mats* que consistem em superfícies coesivas de filamentos de cianobactérias de poucos milímetros de espessura formadas sobre laminações mais antigas (Bauld, 1981, 1984) e atuam como uma membrana ecológica, causando mudanças nos parâmetros ambientais abruptamente, como o aumento da concentração de H₂S. Acima dos *algal mats* a água é usualmente oxigenada, mas logo abaixo a decomposição de matéria orgânica produz abundante H₂S, que pode ser responsável, segundo Schieber (1990), pela formação de folhelhos com pirita em ambientes de águas rasas, abundantes durante o Proterozóico Médio.

■ Rochas alteradas hidrotermalmente, recristalizadas e brechadas

Os metadolomitos desta fácies apresentam evidências de processos de alteração nas proximidades da falha, que caracterizam-se, nas zonas menos deformadas, pela presença de venulações e veios com siderita e Fe-dolomita no centro e dolomita branca esparítica nas bordas, paralelos e oblíquos a S₀.

Na zona de falha os metadolomitos adquirem coloração rósea e aspecto milonítico, preservando, localmente, a coloração cinza em partes mais maciças, ou características transicionais, com a alteração rósea concentrando-se em faixas paralelas à zona de maior deformação alternando-se com a rocha preservada, o que confere aspecto bandado à rocha (Figura 21).

Nas seqüências de lapa em relação à mineralização, os metadolomitos recristalizados apresentam fraturas preenchidas por willemita no centro, e gahnita (espinélio de Zn e Al) de cor azul escura nas bordas (Prancha 02-B). A presença de gahnita ocorre, em geral, em associações metamórficas, mas pode estar associada a hidrotermalismo. Sua formação pode estar relacionada ao excesso de Al₂O₃ liberada pela reação metamórfica de formação da flogopita a partir de dolomita e muscovita.

As brechas presentes na zona de falha apresentam evidências de sobreposição de processos, que resultam de:

1) **Infiltração de cimentos químicos** (*Net veined breccia*, segundo definição de Laznicka, 1988, 1989): estas brechas são constituídas por infiltração de dolomita esparítica

branca e siderita e associam-se a brechamento hidráulico, recristalização e ruptura dos metadolomitos. Nestas brechas fragmentos da rocha original apresentam coloração rósea ou cinza, e são envolvidos por diferentes gerações de cimentos.

Em alguns casos os contatos dos veios podem ter características de estilólitos indicando que após a dilatação pode ter ocorrido movimentos compressoriais na direção oposta.

Os veios sideríticos e dolomíticos podem apresentar nas bordas crescimento crustiforme, com crescimento paralelo às paredes do veio, apresentando sucessivas bandas subparalelas ou aspecto fibroso paralelo à direção de abertura das fraturas.

2) **dissolução, recristalização**: algumas brechas apresentam evidências de dissolução da rocha original e preenchimentos. Em alguns casos apresentam aspecto *cockade* com núcleo de metadolomito cinza preservado e desenvolvimento de cimentação concêntrica.

3) **cataclase**: Algumas brechas apresentam fragmentos de brechas formadas por infiltração de dolomita e siderita, evidenciando um processo superimposto de brechação. A nova brecha pode apresentar fragmentos angulosos, milimétricos a centimétricos, de metadolomito cortados previamente por veios ou de fragmentos das bandas crustiformes cimentados por matriz siderítica e dolomita fina.

Figura 21- Esquema de amostra F-364-3, apresentando a alteração do dolomito recristalizado do Membro Morro do Pinheiro, nas proximidades da Zona de Falha, e a presença de veios dolomíticos e sideríticos truncados por falha.

4) **introdução de dolomita branca e chert** em microfraturas e venulações cordantes com a foliação milonítica. Entrada de dolomita esparítica branca, comum nos estágios prévios de brechação, caracteriza um dos estágios finais de alteração, e pode cortar as demais estruturas.

5) **falhamentos de baixo ângulo**: Falhamentos deslocam veios e representam estágio de deformação essencialmente rúptil.

Outras feições associadas às brechas presentes são representadas pela grande recristalização que dificulta a distinção entre cimento e fragmentos, como ocorre a *ghost breccias* e formação de microbrechas com fragmentos milimétricos e matriz constituída por dolomita rósea.

Algumas das texturas dos veios controladas paralelamente às paredes dos veios (como texturas crustiformes e *cockade*), são típicas segundo Vearcombe (1993) de preenchimentos de espaços abertos em condições inferiores às do Fácies xisto verde em níveis crustais rasos. Nestas condições a pressão hidrostática no sistema hidrotermal predomina, o que pode significar que o preenchimento dos veios é uma consequência direta do evento de fraturamento.

Outras características presentes na zona de alteração destas rochas tais como zonas de maior brechamento paralelas ao bandamento representam, segundo Laznicka (1989), feições essencialmente rúpteis, mostrando coerência com as condições indicadas por texturas de veios.

■ Prancha 02 - Formação Vazante - Características da sequência hospedeira da mineralização - Fotomicrografias em luz transmitida, com analisador.

Foto A - Metadolomito com textura micrítica do Membro Morro do Pinheiro com cimentação esparítica. Observa-se ainda superfícies estilolíticas limitando sedimentação interna e diferentes fases de cimentação: concêntrica ao redor de pelóides constituída por carbonatos castanhos pleocróicos e carbonatos incolores, fibroradial e em mosaico. Venulações e microfalhas cortam estas feições. Lado maior da foto = 0.70 mm. **Foto B** - Metadolomito do Membro Morro do Pinheiro com fraturas preenchidas por willemita (will) e dolomita (dol), no centro, e gahnita (gh) nas bordas. Lado maior da foto = 1.39 mm. **Foto C** - Metadolomito do Membro Pamplona (*pelsparito*) com texturas sedimentares e diagenéticas preservadas, com cavidades preenchidas por cimentos esparíticos em fotomicrografia em luz transmitida, com analisador. Algumas fraturas estão preenchidas com *chert*. Lado maior da foto = 1.39 mm. **Foto D** - Metadolomito do Membro Pamplona mostrando dolomitização associada a planos de falhas relacionados com a deformação na zona de cisalhamento. Lado maior da foto = 0.70 mm. **Foto E** - Sombra de pressão preenchida com calcedônia ao redor de pirita euhédrica, presente em ardósias do Membro Pamplona. Sericita e flogopita concentram-se na foliação milonítica e em planos S-C. Alguns grãos de quartzo, microclínio e plagioclásio detríticos apresentam-se orientados e estirados. Lado maior da foto = 0.345 mm. **Foto F** - Bolsões preservados do metadolomito cinza do Membro Pamplona (micrito) cortados por fraturas preenchidas por willemita fibro-radiada e dolomita esparítica. Superfícies estilolíticas cortam a rocha e as venulações. Lado maior da foto = 1.39 mm.

4.1.2 Membro Pamplona (Fácies Inferior - FVpi)

■ Metadolomitos róseos e cinza, ardósias, sericita filitos e sericita quartzo filitos

Esta fácies caracteriza-se pela maior contribuição pelítica que resulta na formação das ardósias, sericita-filito, sericita-quartzo filito fino, intercalados a metadolomitos cinza, róseo e bege com laminações algais, *tepees* e níveis de brechas intraformacionais. Os metadolomitos podem apresentar textura microesparítica preservada, que pode ser resultante da coalescência de lama carbonática, ou textura pseudoesparítica, muitas vezes resultante de neomorfismo, no entanto, são constituídos essencialmente por dolomita.

Os metadolomitos cinza com laminação algal apresentam pelóides levemente arredondados ou elípticos, dolomitizados e neomorfizados que podem representar, em alguns casos, mais de 10% dos constituintes, sendo então denominadas de pelsparitos, segundo Folk (1959) (Prancha 02-C)

Apresentam minerais detríticos, tais como, quartzo com extinção ondulante, microclina, e plagioclásio, que ocorrem como grãos sub-angulosos a sub arredondados de dimensões máximas de 3mm, evidenciando imaturidade textural e mineralógica. Quartzo, em geral biterminado, feldspato, minerais micáceos (até 10%) podem ser autigênicos.

Podem apresentar *ooids* com núcleos de quartzo recobertos por película de óxido de ferro (hematita) em níveis sub paralelos à laminação algal, associados a intercalação de níveis de *chert* mais puro e níveis de jaspe, associados à cimentação carbonática rítmica.

As cavidades são preenchidas por uma primeira geração de cimento carbonático mais rico em ferro, de cor castanha, tipo *dog tooth*, e uma segunda geração *drusy mosaic*, constituída por carbonato incolor, associado a quartzo ou *chert*, presente no centro de algumas cavidades.

Localmente, apresentam silicificação e preenchimentos de siderita e dolomita branca subparalelos à laminação.

A dolomitização pode ser seletiva e/ou associada a superfícies estilolíticas, paralelas e oblíquas à laminação algal, associada a argilominerais e óxidos de ferro, que podem apresentar orientação e estiramento, ou vinculada a falhas, nas zonas de maior deformação, conjuntamente com sericita e flogopita (Prancha 02-D).

O metadolomito bege, apresentam variações texturais (microesparítica a pseudoesparítica), pelóides e intraclastos micritizados. Podem apresentar quantidades variáveis de minerais detríticos como, quartzo e feldspatos (<5 a 15%) e autigênicos, tais como pirita disseminada e quartzo biterminado (<< 5%).

Cavidades subparalelas à laminação são preenchidos por cimento em mosaico. Em alguns casos podem ocorrer venulações preenchidas com carbonatos pseudoesparíticos originados pela recristalização da matriz ou por neomorfismo, como descrito por Folk (1965) e Misík (1971).

Alguns metadolomitos róseo apresentam textura micrítica e incrustações de grãos, que podem ter origem algal. Apresentam grandes *voids* preenchidos por carbonatos esparíticos ricos em Fe zonados ou não, e quartzo. Algumas amostras apresentam concentração de material insolúvel em crostas irregulares constituídas por material oxidado que truncam a rocha e restringem níveis preenchidos por material micrítico com gradação granulométrica com quartzo detrítico e anhidrita. Pode estar relacionada a crosta tipo "caliche", que trapea material carbonático e detrítico.

As crostas podem estar cortadas por veios com dolomita e quartzo no centro, que, em geral, apresenta extinção ondulante e contatos suturados.

O metadolomito róseo apresenta gradações para ardósias, filitos e metamarga, que podem apresentar coloração verde a roxa, contatos gradacionais, estratificações definidas por níveis com predominância de quartzo, plagioclásio, microclina detríticos e flogopita autigênica/metamórfica e níveis com predominância de carbonatos. Epidoto pode ocorrer nos níveis de concentração de minerais detríticos mais grossos.

A presença de estruturas, tais como, *tepees* e brechas intraformacionais são características de ambiente inter/supramaré, assim como a presença de dolomitização seletiva, que pode ter sido favorecida por condições próximas às evaporíticas, como pode indicar a presença de quartzo biterminado (Grimm, 1962 em Flügel, 1982).

Crostas tipo "caliche" e a presença de silicificação paralela à laminação algal indicam exposição subaérea e inconformidade. Estas crostas associam-se, em geral, a regiões de alta evaporação, como a zona supramaré protegida atrás de lagunas com águas calmas. (Shinn, 1968, Assereto & Kendall, 1977).

A cimentação *dog tooth* e em mosaico é característica de zona freática, e pode ser resultante da entrada de água meteórica na zona supra ou intermaré através do deslocamento de águas marinhas. (Harris *et al.*, 1985).

Minerais detríticos indicam ainda imaturidade textural (devido aos grãos angulosos, pouco retrabalhados) e mineralógica (devido à presença de feldspato), que podem ser associadas a pouco retrabalhamento devido a aportes rápidos e sedimentação condicionada por tectonismo.

A vinculação da formação de dolomita a superfícies estilolíticas e planos de falha pode indicar processos de dolomitização secundários durante a compactação e durante a deformação decorrente do desenvolvimento da zona de falha.

■ Rochas alteradas hidrotermalmente, recrystalizadas e brechadas

Na Zona de Falha, as ardósias, intercaladas aos metadolomitos, apresentam desenvolvimento de sercita e talco segundo a foliação S_1 sub-paralela a S_0 , definida por estratificações e intercalções de material mais carbonático. A formação de talco pode ser resultante de reações metamórficas descritas como:

Clorita, especularita e sercita desenvolvem-se segundo a foliação milonítica, que trunca e transpõe a S_1 .

Estruturas S-C, rotação e estiramento de cristais de quartzo podem ser observados nas partes mais deformadas, que podem apresentar dobras de arrasto e sombras de pressão preenchidas por calcedônia ao redor de cristais euhédricos, autigênicos, de piritita (Prancha 02-E). A flogopita desenvolve-se tanto segundo a foliação milonítica como após o desenvolvimento desta, podendo estar relacionada a reações de descarbonatização, como a apresentada abaixo:

Na zona de maior deformação as ardósias apresentam imbricamento tectônico com outros litotipos e veios com dolomita, siderita e jaspe paralelos à foliação milonítica deslocados por falhas escalonadas, e formação de brechas *in situ*, com fragmentos limitados por estilólitos, com concentração de clorita, chert, carbonatos e flogopita (*estilobrechas*).

Alguns metadolomitos presentes na zona de falha, com texturas sedimentares e diagenéticas ainda preservadas, apresentam veios sideríticos e willemíticos que cortam a rocha, inclusive estilólitos formados previamente e são cortados por estilólitos posteriores, e por veios carbonáticos incolores (Prancha 02-F).

Próximo à falha, microfraturas são preenchidas por *chert* e quartzo microcristalino e ocorre maior concentração de veios com siderita, Fe-dolomita, jaspe, magnetita.

Superfícies estilolíticas concentram matéria orgânica, óxidos, carbonatos, clorita e epidoto e delimitam fragmentos do metadolomito. Dolomitização secundária associa-se a estes estilólitos e a planos de falha.

Os metadolomitos em contato com rochas metabásicas apresentam alteração de cor, de cinza e róseos a brancos, sendo denominados de metadolomitos *bleached*. Podem apresentar formação de calcita em fraturas paralelas à foliação milonítica, que apresenta ainda concentrações de clorita, quartzo e grande quantidade de óxidos de ferro nos planos S-C.

Dolomita esparítica associa-se a planos de fraturas e de falhas nestes litotipos e grandes cristais de dolomita (*saddle dolomite*) preenchem cavidades.

De modo geral, estes litotipos apresentam, além das evidências de milonitização, paragêneses indicativas de metassomatismo, caracterizado pela formação de serpentina, clorita, *chert* e dolomita em veios, que podem ser formados em condições próximas a da fácies dos xistos verdes, com a adição de CO_2 e remoção de magnésio. Este processo provoca a destruição do talco e formação de quartzo e dolomita, segundo a reação 1, ou formação de serpentina segundo a reação abaixo:

O brechamento dos litotipos desta fácies associa-se à infiltração de cimentos químicos

(dolomita esparítica e óxidos), inicialmente paralela à laminação algal, cortados por falhas escalonadas e fraturas preenchidas com quartzo.

Figura 22 - Desenho esquemático da amostra de sondagem F-551-I-18, de metadolomito do Membro Pamplona. Falhas subhorizontais justapõem partes mais brechadas (*net veined breccia* e brechas limitadas por estilólitos) e partes mais preservadas da rocha. Hematita está presente nos planos de falha (especularita), associada a veios sideríticos e de dolomita esparítica branca, posteriores.

Estas brechas podem ser cortadas por várias gerações de veios carbonáticos (dolomita, Fe-dolomita, siderita) (Figura 22) e por veios múltiplos paralelos à direção dos planos C, compostos por hematita, jaspe, willemita, siderita truncadas por falhamentos, semelhantes a estruturas em flor, que justapõem diferentes partes de brechas e metadolomitó preservados.

A Deformação rúptil gera brechas cataclásticas com fragmentos de brechas, hematita proveniente de veios, e fragmentos de willemita (identificados através da utilização de catodoluminescência), cimentados por dolomita branca esparítica.

Falhas de baixo ângulo truncam todas as estruturas anteriores e associam-se a microveios dolomíticos.

Em níveis mais próximos à superfície, na Mina à Céu Aberto, são comuns, ainda, brechas resultantes da dissolução de grandes porções da rocha e preenchimento por quartzo, jaspe, siderita e dolomita rósea com estrutura em *cockade*, caracterizada pela cimentação concêntrica ao redor de fragmentos preservados do dolomito recristalizado. A dolomita nestas brechas apresenta cristais zonados, com crescimento controlado por faces preferenciais, orientadas ao longo do eixo *c* e crescimento perpendicular a da parede do veio (Figura 23).

Figura 23- Desenho esquemático de amostra de dolomito do Membro Pamplona recristalizado e substituído por material de preenchimento (quartzo, dolomita esparítica rósea, siderita e jaspe).

4.1.3 Rocha metabásica

Os corpos de metabasitos encontram-se imbricados tectonicamente aos metadolomitos e às mineralizações na zona de cisalhamento, o que dificulta a definição do posicionamento estratigráfico destes litotipos. (Prancha 03-A)

A metabásica apresenta textura reliquiar ígnea, subofítica (Prancha 03-B) e é constituída predominantemente por plagioclásio, piroxênio, ilmenita (reliquiars) e clinozoizita, epidoto, clorita, talco, sericita, quartzo, titanita, rutilo, leucóxênio e apatita, que constituem uma assembléia metamórfica típica da fácies dos xistos verdes.

Os minerais ígneos reliquiar apresentam forte alteração, que resulta em substituição do plagioclásio por sericita, clinozoizita, clorita e carbonatos, do piroxênio por clorita e da ilmenita, inicialmente zonada, por leucóxênio, rutilo e titanita, indicando introdução, ou pelo menos, transferência de SiO_2 e CaO (Figura 24 e Foto C e D- Prancha 03).

Figura 24 - Imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (elétrons retroespalhados) apresentando substituição da ilmenita por titanita, além da presença de apatita, que representa um acessório comum da rocha metabásica.

Restos de biotita estão presentes, frequentemente cloritizados, e podem indicar potassificação anterior à cloritização relacionada à milonitização da rocha.

A deformação da zona da Falha de Vazante gerou o desenvolvimento de forte foliação milonítica e cloritização, esta caracterizada pela formação de veios de clorita com birrefringência anômala, com estrutura S-C, relacionada à foliação $\text{Sn}+1$, de caráter dúctil-rúptil (Prancha 03-E). Apatita apresenta-se orientada segundo esta foliação.

Figura 25 - Metabásica milonitizada

Microestruturas presentes na rocha metabásica milonitizada. O esquema ao lado apresenta microestruturas presentes na rocha metabásica milonitizada e mostra o desenvolvimento de clorita ao longo dos planos de foliação $\text{Sn}+1$, de natureza dúctil-rúptil, truncados pelo desenvolvimento da foliação $\text{Sn}+2$, responsável pela estruturação em leque. Clorita, carbonatos e óxidos de ferro associam-se a esta foliação.

■ Prancha 03 - Rocha metabásica

Foto A - Contato tectônico entre rocha metabásica milonitizada (à esquerda) e metadolomitos brechados com bolsões constituídos por esfalerita e calcosina (Mina Subterrânea, GVR-II-13, VZ-32). **Foto B** - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, de rocha metabásica apresentando textura subofítica preservada. Os cristais de plagioclásio estão substituídos por sericita e carbonatos e os piroxênios por clorita e epidoto. Lado maior da foto = 5.50 mm. **Foto C** - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, apresentando veios com clorita (com birrefringência anômala) e carbonatização em rocha metabásica milonitizada. Lado maior da foto = 1.39 mm. **Foto D** - Cristais de ilmenita parcialmente substituídos por titanita e leucoxênio apresentados em fotomicrografia em luz transmitida, com analisador. Lado maior da foto = 0.345 mm. **Foto E** - Fotomicrografia em luz refletida apresentando cristais de ilmenita zonados. Lado maior da foto = 1.39 mm.

A carbonatização sobrepõe-se à cloritização e relaciona-se à foliação Sn+2, de caráter rúptil. Localmente veios de clorita são transpostos pela Sn+2. Ocorre destruição da ilmenita e grande concentração de óxidos nos planos da Sn+2 (leucóxênio e hematita) (Figura 25).

Rochas metabásicas em contato tectônico com rochas metadolomíticas exibem metassomatismo caracterizado pela entrada de Mg e carbonatização, que, em geral, relaciona-se à foliação Sn+2 e sobrepõe-se ao desenvolvimento de veios cloríticos e destruição quase completa da ilmenita. Ocorre ainda formação de hematita, por vezes em placas centimétricas observadas nos planos de falha associadas à crisotila.

As associações minerais vinculadas ao metamorfismo no Fácies xisto verde e ao desenvolvimento da zona de cisalhamento estão apresentadas na Tabela abaixo:

Minerais	Desenvolvimento da Falha de Vazante		
	Metamorfismo Fácies dos Xistos Verdes (Sn)	Foliação Sn+1 (dúctil-rúptil)	Foliação Sn+2 (dúctil-rúptil a rúptil)
clorita			
sericita			
biotita			
quartzo			
epidoto			
clinozoizita			
apatita			
carbonatos			
talco			
separentina			
titanita			
rutilo			
leucóxênio			
hematita			
lepidocrocita			
	Cloritização, sericitização, epidotização.	Cloritização	Carbonatização, serpentização, óxidos de ferro

Tabela 05 - Paragêneses minerais desenvolvidas em rocha metabásica durante o metamorfismo da Fácies dos Xistos Verdes e ao desenvolvimento da Falha de Vazante

■ Considerações sobre a química mineral

Algumas fases minerais, como a clorita presente em veios, e óxidos, como o ilmenita, foram analisadas quanto à sua composição química. As análises, obtidas através de microsonda eletrônica, estão apresentadas no Anexo 2, conjuntamente com os cálculos de fórmulas estruturais da clorita, que apresenta composição química de penninita, segundo a nomenclatura proposta por Hey (1954), baseada na relação entre o teor de Si e Fe_2+Fe_3 em sua fórmula estrutural, como apresentado na Figura 26.

O conteúdo de átomos na base de 6 oxigênios de três ilmenitas analisadas e as fórmulas estruturais correspondentes estão apresentadas a seguir.

As duas primeiras fórmulas estruturais calculadas exibem substituições significativas de Fe^{2+} por Ca^{2+} , que não foi analisado, mas que pode estar presente conjuntamente com o Mg^{2+} . O terceiro mineral não denota em sua estrutura a presença de Ca^{2+} , e mesmo parte do teor de Fe_2O_3 pode apresentar-se sob a forma de hematita. O Ti apenas é substituído consideravelmente neste último mineral, que ainda contém Si em sua estrutura.

Figura 26 - Classificação das cloritas da amostra de rocha metabásica VZ-32.

SAMPLE	Si	Al	Ti	Mg	Mn	Fe	Zn	Pb
Ilmenite								
VZ-32-C1-2	0.02	0.01	2.04	0.01	0.00	1.85	0.00	0.00
VZ-32-C1-3	0.03	0.02	2.05	0.03	0.00	1.77	0.00	0.00
VZ-32-C1-4	0.28	0.08	1.58	0.07	0.00	2.09	0.00	0.00

Tabela 06 - Conteúdo dos átomos na base de 6 oxigênios presentes na fórmula estrutural da ilmenita

Fórmula estrutural da ilmenita:

- $\text{Fe}_{1.85} \text{Mg}_{0.01} \text{Ti}_{2.04} \text{Si}_{0.02} \text{Al}_{0.01} \text{O}_6$
- $\text{Fe}_{1.77} \text{Mg}_{0.03} \text{Ti}_{2.05} \text{Si}_{0.03} \text{Al}_{0.02} \text{O}_6$
- $\text{Fe}_{2.09} \text{Mg}_{0.07} \text{Ti}_{1.58} \text{Si}_{0.28} \text{Al}_{0.08} \text{O}_6$

4.2 Estilos de Mineralização

O principal minério explotado na Mina de Vazante, através da lavra subterrânea, é o willemítico, que pode abranger variações composicionais significativas, desde litotipos constituídos predominantemente por willemita (50-70%), dolomita (40 a 10%), quartzo (10%), hematita, zincita e franklinita (10 a 5%), que representa o minério mais rico em zinco, denominado informalmente de "minério carijó", até litotipos com maior predominância de hematita (até 40%) e clorita (até 15%).

Embora sulfetos possam estar ausentes nessas variedades de minérios, transições entre a mineralização constituída predominantemente por esfalerita (>90%) e galena (<10 %) e partes ricas em willemita podem ser observadas em todas as escalas, mesmo microscópicas, e parecem estar vinculadas ao desenvolvimento da Falha de Vazante, que imprime forte deformação às mineralizações.

As características dos corpos constituídos apenas por sulfetos, bastante raros, dos tipos transicionais de minério willemítico (com presença de sulfetos e willemita) e do minério willemítico "tipo carijó" (sem esfalerita) serão descritas com base, principalmente, nos estudos petrográficos em luz transmitida e refletida, porém, dados obtidos através da utilização de catodoluminescência e microscopia eletrônica, serão utilizados de forma integrada, visando a caracterização das mineralizações.

4.2.1 Mineralização sulfetada

Em geral, os corpos sulfetados são de pequenas dimensões (até 10m) e encontram-se imbricados tectonicamente às rochas metadolomíticas e a corpos de minério willemítico. Em alguns casos, ocorrem apenas como pequenos bolsões envolvidos pela mineralização willemítica, sugerindo a substituição dos sulfetos pela willemita (**Prancha 4-A**).

Podem ocorrer como corpos irregulares, alongados segundo a direção dos planos C ou como corpos filonianos, associando-se a veios sideríticos, hematíticos e willemíticos.

Os corpos sulfetados são constituídos essencialmente por esfalerita incolor com pequenas quantidades de galena, e não apresentam sulfetos de ferro, tais como pirita ou pirrotita.

Em todas as amostras estudadas a esfalerita apresenta em luz transmitida cor castanha e em luz refletida exibe reflexões internas branca e amarela, características de esfalerita pobre em ferro. Submetida à catodoluminescência a esfalerita apresenta cor amarela e não mostra evidências de zonamento, características típicas observadas em esfalerita de depósitos tipo *Mississippi Valley*, e que, em geral, resultam de rápida variação de atributos físico químicos do fluido mineralizante e enriquecimento seletivo de elementos traço ativadores (Kulemann & Zeeh, 1995).

A esfalerita apresenta pequenas inclusões de hematita, quartzo e dolomita orientadas e estiradas segundo a foliação milonítica e pode apresentar, também, pequenas inclusões de greenockita. A galena ocorre em pequena quantidade em amostras relativamente indeformadas, em geral, como inclusões arredondadas na esfalerita, o que indica que a formação da esfalerita foi posterior à da galena e dos minerais de ganga associados, como anteriormente descrito por Amaral (1968).

As amostras dos corpos sulfetados podem estar variavelmente deformadas, o que pode ser denunciado pelo estiramento de minerais de ganga, inclusos ou intercalados a esfalerita.

4.2.2 Transições entre a mineralização sulfetada e willemítica

A willemita está presente na maioria das amostras constituídas por sulfetos, sobretudo naquelas onde a deformação imposta pela Falha de Vazante é mais evidente.

Em algumas amostras menos deformadas a formação de willemita ocorre restrita a veios e venulações preenchidas por quartzo (**Prancha 4-B**) com concentrações de galena nas bordas.

Nestes veios a paragênese é caracterizada pela associação **quartzo - barita - smithsonita - willemita - zincita**. O quartzo apresenta extinção ondulante enquanto os cristais de willemita são euhédricos, prismáticos e apresentam inclusões de zincita dispostas segundo as superfícies de crescimento do mineral, visíveis em seções basais (**Prancha 4-C**). A smithsonita, também euhédrica, apresenta-se zonada. Quando submetida à

catodoluminescência (CL), a willemita exibe zonamento interno caracterizado pela alternância de zonas com forte CL verde e azul. O mesmo fenômeno pode ser observado em filetes preenchidos por willemita.

Em algumas amostras a deformação da esfalerita é ressaltada por intercalações de níveis compostos por minerais de ganga (dolomita, quartzo, hematita) estirados e "boudinados" segundo a foliação milonítica (S_n) (Prancha 4-D e E). Estas intercalações podem representar um bandamento original de sulfetos e minerais de ganga, anterior ao desenvolvimento da foliação ou à formação sin-tectônica dos sulfetos em níveis paralelos ao desenvolvimento da foliação milonítica (Figura 27-A).

Esta estruturação é truncada por falhamentos de caráter rúptil-dúctil (S_{n+1}), que apresentam, em alguns casos, estruturação semelhante à de "estruturas em flor", e às quais associam-se estruturas S-C, estas, por sua vez, truncadas por falhas subhorizontais e subverticais, essencialmente rúpteis (Figura 28).

Figura 28 -Esquema apresentando microestruturas presentes na amostra VZ-28, mostrando a orientação da esfalerita segundo a S_n e remobilizações menores segundo estruturas S_{n+1} . Falhas subhorizontais, no esquema, truncam a S_{n+1} .

Significativa silicificação, paralela à foliação milonítica é característica destes litotipos (Prancha 4-F e Figura 27C) e é responsável pela formação de willemita euhédrica, associada à franklinita e dolomita que pode, em alguns microdomínios substituir completamente a esfalerita (Prancha 5-A).

Em muitas amostras a transição da esfalerita para a willemita é marcada pelo desenvolvimento de filmes de galena entre a esfalerita e o quartzo (Figura 29B, C e D) e de formação de franklinita, em cristais euhédricos. (Figura 29-B). A franklinita pode apresentar intercrescimentos de magnetita, e substituição progressiva por hematita, que altera tanto a magnetita como a franklinita (Prancha 5-C).

A dolomita forma-se, em geral, antes da willemita, e apresenta zonamentos que podem ser observados através da catodoluminescência, e são caracterizados por alternância de CL vermelha e ausência de CL. Veios e filetes com dolomita, entretanto, podem cortar todas as demais fases minerais.

Em zonas com maior quantidade de quartzo pode ocorrer uma associação mineral semelhante à encontrada em veios, composta por quartzo, willemita, barita e smithsonita. (Figura 27 A e B).

Uma segunda geração de willemita euhédrica ou fibro-radiada, associada à dolomita, zincita e franklinita, pode desenvolver-se segundo a foliação S_{n+1} , que apresenta concentrações de galena, hematita e mais raramente de esfalerita remobilizada (Prancha 5-B), porém, em muitos casos, as estruturas relacionadas a S_{n+1} truncam cristais de willemita formados previamente (Prancha 4-F).

■ Prancha 04 - Mineralização sulfetada e willemítica

Foto A - Bolsão irregular constituído predominantemente por esfalerita (centro) envolvido por minério willemítico com hematita. O contato entre o minério willemítico e os metadolomitos brechados pode ser observado no canto esquerdo inferior da foto. (Mina Subterrânea - CAB-570/S2). **Foto B** - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, apresentando veios constituídos por quartzo (qtz) e willemita (will) cortando a esfalerita (sp). Lado maior da foto = 5.50 mm. **Foto C** - Detalhe da fotomicrografia anterior, apresentando cristais de willemita (will) euhédricos com zincita (em superfícies de crescimento, visíveis nas secções basais, associados ao quartzo (qtz), próximo a borda do veio. Lado maior da foto = 0.70 mm. **Foto D** - Intercalação de quartzo (qtz), dolomita (dol) e willemita, disposta segundo a foliação milonítica, com a esfalerita (sp) apresentadas em fotomicrografia em luz refletida. Pequenas ripas de hematita (hm) apresentam-se orientadas na esfalerita. Lado maior da foto = 5.50 mm. **Foto E** - Fotomicrografia em luz transmitida, apresentando a intercalação de minerais de ganga (quartzo e dolomita) segundo a foliação milonítica com a esfalerita. Podem ser observadas evidências de deformação da esfalerita, como microdobras e microfalhas oblíquas à foliação milonítica. Lado maior da foto = 5.50 mm. **Foto F** - Fotomicrografia em luz transmitida, apresentando a esfalerita intercalada à dolomita, willemita e quartzo. No centro remobilização da esfalerita segundo direção oblíqua à da foliação milonítica. Lado maior da foto = 5.50 mm.

Figura 27 - A a C- Imagens obtidas através de MEV. (A) Desenvolvimento de willemita segundo a foliação milonítica. (B) Um detalhe de (A) mostrando cristais euhédricos de barita e smithsonita associados a quartzo e willemita. (C) Venulações com quartzo cortando esfalerita, que apresenta pequenas inclusões de greenockita. D e E - Análises de EDS de barita e greenockita, respectivamente.

A deformação essencialmente rúptil-dúctil pode ser responsável por mudanças texturais dos cristais de willemita resultantes de recrystalização. Inicialmente, os cristais fibro-radiados são truncados pelo desenvolvimento das estruturas, e podem ser recrystalizados como cristais menores, compondo agregados granoblásticos. Estas estruturas podem justapor partes constituídas por cristais pouco deformados e partes constituídas por cristais completamente recrystalizados.

Algumas fraturas posteriores ao desenvolvimento da Sn+1 podem ser preenchidas por willemita e esfalerita, esta última muitas vezes, substituindo a primeira.

Em microdomínios estruturais nos quais a deformação é essencialmente rúptil os cristais de willemita apresentam fraturas, inicialmente segundo os planos de clivagem, preenchidas por galena (Prancha 5-D e Figura 29-A). A cataclase pode resultar na formação de brechas constituídas por fragmentos de willemita cimentadas por galena e em muitos casos também por esfalerita (Prancha 5-E). Localmente, a esfalerita recobre parcialmente a willemita, que perde seu hábito fibro-radiado. (Prancha 5-F).

Outro tipo de associação de sulfetos e willemita ocorre na forma de veios e filetes centimétricos de esfalerita, siderita, hematita e willemita que cortam os metadolomitos brechados. A Figura 30 apresenta um exemplo desta associação em escala de amostra de mão.

Figura 30 - Desenho esquemático de testemunho de sondagem, apresentando a relação de veios sideríticos, willemíticos, de esfalerita e de quartzo e calcita, cortando a rocha brechada.

Neste caso, os veios que cortam o metadolomito brechado parecem representar venulação progressiva que pode estar relacionada a processos de *crack-seal*, pelos quais veios distintos preencheram fraturas que abriram sucessivas vezes segundo em uma mesma direção.

O veio a esfalerita corta e engloba partes constituídas por willemita e siderita, intercalações de dolomita orientadas e estiradas e inclusões de hematita, franklinita e galena. A esfalerita pode ser cortada por fraturas preenchidas por dolomita, discordantes em relação à direção dos veios.

As partes constituídas por siderita e willemita podem apresentar inclusões de esfalerita e galena orientadas segundo a direção geral dos veios ou em fraturas discordantes. Nas partes constituídas por willemita ocorrem maiores concentrações de franklinita em cristais maiores, euhédricos, que apresentam-se variavelmente alterados para hematita, e associam-se a fratura preenchida por quartzo e calcita com dolomita nas bordas, que corta todas as demais estruturas (Figura 31).

■ Prancha 05 - Mineralização sulfetada e willemítica

Foto A - Fotomicrografia em luz transmitida, apresentando relações entre esfalerita (sp), dolomita (dol) e willemita (will). Lado maior da foto = 5.50 mm. **Foto B** - Fotomicrografia em luz transmitida com analisador mostrando willemita prismática formada segundo foliação posterior à milonítica, associada a barita (bt) e quartzo (qtz). Lado maior da foto = 5.50 mm. **Foto C** - Fotomicrografia em luz refletida, apresentando cristais de franklinita (fk) substituídos por hematita (hm) e zincita (zc) em porção brechada constituída por cristais de willemita (will) em matriz de galena (gn), próximo a esfalerita (sp). Lado maior da foto = 1.39 mm. **Foto D** - Fotomicrografia em luz refletida de brecha cataclástica constituída por cristais de willemita fraturados (will) e deformados ruptilmente com galena (gn) em microfraturas. No lado superior da foto, esfalerita (sp). Lado maior da foto = 1.39 mm. **Foto E** - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, de cristais de willemita fraturados (birrefringência alta) e deformados ruptilmente com galena (isótropa) e esfalerita (baixa birefringência) em microfraturas. Lado maior da foto = 1.39 mm. **Foto F** - Fotomicrografia em luz transmitida com cristais de willemita deformados ruptilmente envolvidos por esfalerita. Lado maior da foto = 1.39 mm.

Figura 29 Imagens obtidas através de MEV. (A) - Willemita fibrorradiada, cataclasada, com galena em fraturas e nos planos de clivagem. (B) - Desenvolvimento de filme de galena entre esfalerita e quartzo. Formação de franklinita associada ao quartzo. (C) - Willemita cataclasada com galena em fraturas. (D) - Formação da willemita associada a quartzo. Franklinita, hematita e Fe-dolomita associam-se a esfalerita restante.

Figura 31 A e B -Imagens obtidas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), apresentando em (A) - quartzo, dolomita com Zn e Fe e franklinita e em (B), a mesma imagem com maior contraste mostrando as fases minerais com números atômicos médios dos constituintes mais elevados, tais como a franklinita, esfalerita e willemita. A Figura C mostra análise qualitativa de franklinita obtida através de EDS.

As associações minerais presentes nos corpos de sulfeto e nos tipos transicionais de minério (com willemita e esfalerita, em diferentes proporções) pode ser sumariadas segundo a Tabela abaixo:

Minerais	Foliação Sn Milonítica	Foliação Sn+1 (dúctil-rúptil)	Estruturas rúpteis/ cataclase
esfalerita	●	●	●
galena	●	●	●
quartzo	●	●	●
hematita	●	●	●
magnetita	●	●	●
dolomita	●	●	●
smithsonita	●	●	●
barita	●	●	●
willemita	●	●	●
franklinita	●	●	●
zincita	●	●	●
greenockita	●	●	●

Tabela 07- Associações paragenéticas presentes nos corpos sulfetados e na transição para a mineralização willemítica.

4.2.3 Mineralização willemítica

A willemita, presente em quantidades variáveis em amostras da mineralização sulfetada, representa o mineral predominante de um litotipo composto principalmente por willemita (50-70%), dolomita (40 a 10%), quartzo (10%), hematita e franklinita (20 a 5%), que representa o minério mais rico em Zn, explotado na Mina de Vazante ("minério carijó") (Prancha 6-A).

Os corpos de minério willemítico são limitados por intersecções de falhas e fraturas extensionais e apresentam formas sigmóidais ou de *pods*. Os contatos dos corpos desta mineralização com os metadolomitos recristalizados é tectônico e pode ser observado em todas as escalas (Prancha 6-B).

Nestes litotipos, ao contrário dos corpos sulfetados, a willemita ocorre em associações com quartzo em excesso (Prancha 6-C, D e E), o que pode representar que toda a esfalerita pré-existente foi consumida pela reação:

A dolomita presente nestas amostras ocorre como grandes cristais recristalizados que apresentam CL azul. Estudos com microscopia eletrônica indicam variações composicionais, com partes mais ricas em Zn e outras mais ricas em Mg.

A willemita, que apresenta intensa catodoluminescência verde, em muitos casos, substitui estes carbonatos, segundo os planos de clivagem {1011} (Prancha 6-F e Figura 32).

Em geral, a willemita formada é cortada por veios dolomíticos, aos quais pode estar associada a barita (Prancha 7-A e Figura 32B).

Estes litotipos podem apresentar diversas gerações de willemita. Uma das gerações é fibro-radiada e forma-se em planos de falha (Prancha 7-B). O desenvolvimento de agregados de crescimento radial pode ser relacionado, segundo Ramdohr (1980) com o desenvolvimento a partir de gel, ou em paredes de fraturas formando níveis rítmicos e perdendo suas estruturas radiais originais ou podem, ainda, se desenvolver como cristais simples, mas que com o crescimento desenvolvem progressivamente mais faces e arestas incompletas resultando não em um cristal, mas em um agregado devido a defeitos induzidos por efeitos tectônicos. Esta última hipótese pode ser compatível com o observado no depósito, visto que cristais isolados são, em geral, prismáticos e euhédricos e adquirem hábito fibro-radiado quando constituem agregados.

Esta geração é substituída por uma segunda geração de willemita mais fina que confere cor cinza escura à rocha.

■ **Prancha 06 - Mineralização willemítica**

Foto A - Amostra do minério willemítico (*minério tipo carijó*), constituído por willemita (cinza), dolomita (branca), quartzo (incolor) e franklinita, zincita e hematita, que conferem cor avermelhada a algumas porções da rocha. **Foto B** - Contato tectónico entre metadolomitos recristalizados e minério willemítico, apresentado em microfotografia em luz transmitida com analisador. Lado maior da foto = 5.50 mm. **Foto C** - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, mostrando a associação do quartzo (qtz), dolomita (dol) e da willemita (will) com fraturas e microfalhas. Lado maior da foto = 1.39 mm. **Foto D** - Detalhe de amostra com willemita prismática associada a quartzo. Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador. Lado maior da foto = 0.70 mm. **Foto E** - Cristais prismáticos de willemita associados a quartzo (com birrefringência alta devido a espessura da secção delgada), apresentados em fotomicrografia em luz transmitida, com analisador. Lado maior da foto = 0.345 mm. **Foto F** - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, mostrando a formação da willemita segundo os planos de clivagem {1011} da dolomita. Lado maior da foto = 0.70 mm.

Figura 32 - Imagem de amostra do minério willemítico tipo "carijó" obtida através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detectores de elétrons retroespalhados. (A) - Willemita substituindo dolomita que apresenta variações composicionais. (B) venulações de dolomita e barita cortando a willemita.

■ Prancha 07 - Mineralização willemítica

Foto A - Fotomicrografia de amostra constituída predominantemente por willemita (will) cortada por veios de dolomita (dol) e barita (bt), em luz transmitida, com analisador. Lado maior da foto = 1.39 mm. **Foto B** - Cristal fibro-radiado de willemita associado a fratura em matriz willemítica mais fina. Dolomita (dol) constitui bolsões associados à matriz e venulações que cortam a willemita. Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador. Lado maior da foto = 1.39 mm. **Foto C** - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, de agregados de willemita fortemente estirados cortados por microveios constituídos por willemita mais fina nas partes centrais do veio com inclusões orientadas de zincita, perpendiculares a direção de maior estiramento. Lado maior da foto = 1.39 mm. **Foto D** - Detalhe da foto anterior em luz transmitida, sem analisador, apresentando restos de esfalerita (sp) em meio a willemita (will, incolor) associada a zincita (zc, cor vermelha) e hematita (hm, palhetas isótropas) no centro do veio. Lado maior da foto = 0.70 mm. **Foto E** - Cristais fibro-radiados de willemita truncados por estruturas rúpteis e rúpteis-dúcteis que justapõem partes deformadas diferencialmente em luz transmitida, com analisador. Lado maior da fotomicrografia = 1.39 mm. **Foto F** - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, apresentando partes granoblásticas, constituídas por willemita e dolomita, justapostas por estruturas rúpteis-dúcteis a agregados de willemita e hematita fina (hm).

Em amostras do minério carijó pode ser bastante comum a presença de veios willemíticos brancos, com franklinita ou zincita associados cortando a matriz willemítica fina. Alguns veios, como o apresentado nas **Prancha 7C e D**, formados segundo a direção perpendicular à de maior estiramento dos cristais de willemita, apresentam grande quantidade de zincita e restos de esfalerita. A presença de esfalerita quase completamente substituída pode representar oscilações nas condições de fS_2 e fO_2 . Neste caso, razões fO_2/fS_2 mais altas possibilitaram a formação da zincita a partir da esfalerita através da reação:

A deformação nestes corpos de minério pode ser acentuada, e caracteriza-se pelo desenvolvimento de estruturas rúpteis-dúcteis e rúpteis que truncam os cristais de willemita inicialmente fibro-radiados (**Prancha 7-E**), justapõem partes texturalmente distintas (**Prancha 8-F**), e promovem a recrystalização de cristais menores, originando agregados com textura granoblástica (**Prancha 8-A e B**). Em alguns casos a deformação resulta em forte estiramento, como apresentado na **Prancha 8-C e D**.

A galena pode estar presente nos planos de falha, porém mais comumente a hematita desenvolve-se nestes planos (**Prancha 8-E**). A formação da hematita requer alta fO_2 e embora o seu campo de estabilidade possa sobrepor-se parcialmente ao da franklinita, estável em condições de fO_2 um pouco mais baixas, a substituição deste mineral pela hematita é comumente observada (**Figura 33A**).

Com a continuação da deformação na zona da falha, clorita e hematita podem ocorrer em grandes concentrações paralelamente aos planos de foliação milonítica e em alguns casos, substituir a willemita.

A cataclase resulta em brechas com fragmentos tanto de willemita quanto de hematita, cimentados por dolomita esparítica branca, com zonamento evidenciado pela alternância de CL vermelha e ausência de CL. A presença do zonamento nestas dolomitas pode indicar crescimento rápido, em baixas temperaturas e presença de impurezas na solução, como o ferro. Estas dolomitas substituem os minerais formados nos estágios dúcteis-rúpteis, como a willemita (**Prancha 8-F**) e são cortadas por venulações preenchidas por dolomita sem CL.

Amostras da mineralização willemítica em contato com rochas metabásicas podem apresentar associação mineral um pouco distinta, caracterizada pelo desenvolvimento de clorita com Zn, substituída localmente por hematita, talco e apatita, indicando metassomatismo (**Figura 33B a E**).

As associações minerais presentes na mineralização willemítica estão sintetizadas na tabela abaixo:

Minerais	Foliação Sn (dúctil-rúptil)	Foliação Sn+1 (dúctil-rúptil a rúptil)	Cataclase
willemita	●	●	
franklinita		●	
quartzo	●		
hematita		●	●
zincita		●	
barita			●
dolomita I	●		
dolomita II		●	
dolomita III			●
dolomita IV			●
esfalerita	●	●	
galena		●	●
clorita			●
apatita			●
talco		●	

Tabela 08 - Relações entre as sequências paragenéticas presentes no minério willemítico e o desenvolvimento da Falha de Vazante.

■ Prancha 08 - Mineralização willemítica

Foto A - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador, apresentando fraturamento e deformação de cristal fibro-radiado de willemita. Lado maior da foto = 0.70 mm. **Foto B** - Fotomicrografia em luz transmitida, com analisador mostrando a recrystalização da willemita que constitui agregados com textura granoblástica. Lado maior da foto = 0.70 mm. **Foto C** - Amostra da minério willemítico apresentando deformação ruptil-dúctil responsável por forte estiramento dos cristais de willemita (will) em fotomicrografia em luz transmitida, com analisador. Lado maior da foto = 1.39 mm. **Foto D** - Detalhe da foto anterior (luz transmitida, com analisador). Lado maior da foto = 0.70 mm. **Foto E** - Fotomicrografia em luz refletida apresentando hematita (hm) concentrada segundo a foliação milonítica, associada a franklinita (fk), cortando o minério willemítico (will). Lado maior da foto = 1.39 mm. **Foto F** - Restos de cristais fibro-radiados de willemita (alta birrefringência) envolvidos por dolomita branca esparítica que representa a matriz de brecha cataclástica presente na zona de cisalhamento em fotomicrografia em luz transmitida, com analisador. Lado maior da foto = 0.345 mm.

Figura 33- Amostra de minério willemítico associado à rocha metabásica. A a C- Imagens obtidas através de MEV, apresentando em (A) substituição da franklinita por hematita, (B) apatita associada a willemita, franklinita e clorita. (C) Clorita e hematita próximo ao contato entre willemita e Fe-dolomita. D e E - Análises de EDS de clorita com zinco e apatita, respectivamente.

4.3 Considerações sobre os campos de estabilidade das associações minerais

A presença de willemita e principalmente de smithsonita, é relacionada por muitos autores (Pough, 1941; Takahashi, 1960 e Verwoed, 1957 em Markham, 1960) a baixas temperaturas e à alteração de sulfetos por águas meteóricas, em condições áridas ou por efeito de intemperismo prolongado em condições quentes, através da reação:

Entretanto, estudos experimentais com estas fases minerais demonstraram que a smithsonita pode resultar de cristalização primária, hidrotermal ou metamórfica, sendo formada através da reação (Harker & Hutta, 1956):

A estabilidade da smithsonita é dependente da pressão de CO_2 , o que faz com que a temperaturas acima de 200°C seja estável em condições de mais alta P_{CO_2} , enquanto a zincita, é estável a temperaturas mais elevadas e a baixas pressões de CO_2 .

Estudos experimentais do sistema $\text{ZnO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, realizados por Roy & Mumpton, 1956) indicam que a formação da willemita ocorre em um grande intervalo de pressões a temperaturas mínimas de 250°C , sendo a mesma estável a 750°C , e provavelmente, a temperaturas muito mais altas, segundo a reação abaixo:

A temperatura maiores que 250°C , ainda no sistema estudado, as assembléias SiO_2 -willemita- H_2O e willemita-zincita- H_2O , seriam estáveis como apresentado na Figura 34, o que indica que nestas condições podemos ter a reação:

Markham (1960) descreve a ocorrência metaestável de willemita associada a zonas cársticas e considera que a curva univariante construída por Roy & Mumpton (1956) não leva em conta o problema da metaestabilidade, a composição da fase fluida ou se o sistema é aberto ou fechado.

Figura 34 -Diagrama triangular para o sistema $\text{ZnO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a $T > 250^\circ\text{C}$ e $P = 20,000\text{psi}$. Triângulos representam combinações de três fases compatíveis determinadas experimentalmente. (Roy & Mumpton, 1956).

Em muitas ocorrências, entretanto, a temperatura de formação de willemita é compatível com os resultados experimentais de Roy & Mumpton (1956).

A ocorrência clássica deste mineral é observada no depósito de **Sterling Hill**, Nova Jersey (EUA), onde associa-se à franklinita, zincita e calcita (Palache, 1935, Callahan, 1966, Frondel, 1972). Froundel & Baum (1974) sugerem três hipóteses para a gênese do depósito, considerado então, único por sua mineralogia: associação com soluções ígneas de alta temperatura, metamorfismo de minerais secundários (hemimorfita) ou metamorfismo de depósito sedimentar. Estudos estruturais, petrológicos e evidências geocronológicas indicam, segundo Johnson *et al.* (1990), que esta assembléia mineral foi formada durante o **metamorfismo** em Fácies granulito de uma sequência sedimentar com assembléia mineral

indicativa de baixa fugacidade de S_2 .

No depósito de **Broken Hill**, Rodésia, a presença de willemita (Notebaart & Korowski, 1980) deve-se também aos **processos metamórficos**, enquanto que, em outros depósitos da **Zâmbia**, tais como Minas de Kabwe e Bob Zinc, a formação da hemimorfita é atribuída à oxidação de sulfetos por **fluidos hidrotermais** ricos em sílica e ferro, e através de desidratação origina a willemita (Sweeney *et al.*, 1991).

Outras ocorrências de willemita são relacionadas a **corpos intrusivos alcalinos agpaíticos**, como na intrusão de **Ilímaussaq**, South Greenland (Metcalf-Johansen, 1977, Finch, 1990) onde está associada a níveis de lujaunitos. Neste complexo a presença de Zn em estágios tardios do magmatismo é devida a processos normais de enriquecimento de elementos incompatíveis durante a evolução de magmas alcalinos e segundo Finch (1990) a formação da willemita associada-se a **metassomatismo** que carriu Be da genthelvita, $Zn_4Be_3(SiO_4)_3S$, que ocorre associada a willemita (Burt, 1988).

No entanto, na maioria dos depósitos de metais base a associação mineral willemita-zincita-franklinita é atípica, o que pode refletir condições específicas de formação desta assembléia incomuns na maioria dos depósitos.

Alguns estudos como os de Essene & Peacor (1987) e Johnson *et al.* (1990) apresentam a estabilidade das fases dos sistemas Zn-O-S, Ca-Zn-Si-O-S, Zn-Al-Si-O-S e Zn-Mn-Fe-O como função da razão fS_2/fO_2 . Nestes estudos as reações abaixo são controladas pela fS_2 e fO_2 :

A estabilidade das fases no sistema Zn-Al-Si-O-S é apresentada na **Figura 35**, como uma função de fS_2/fO_2 em comparação com reações no sistema Fe-O-S. As relações entre estas fases nas condições equivalentes a 5Kbar e 1000K, mostram que:

- a ocorrência de **zincita + esfalerita** é compatível com estreito intervalo de fO_2/fS_2 , que é quatro vezes maior que o requerido para a estabilidade dos sulfetos de ferro (pirita e pirrotita).
- a ocorrência de **willemita + esfalerita** é compatível com condições levemente menos oxidadas ou com fS_2 um pouco maiores que as requeridas para as assembléias com zincita.

Figura 35 - Estabilidade das fases no sistema Zn-Al-Si-S-O a 5Kbar e 1000K e relações com o sistema Fe-O-S. Nestas condições willemita e zincita não podem coexistir com pirrotita e pirita. Abreviações: Will - willemita, Gh - gahnita, Hm - hematita, Mt - magnetita, Po - pirrotita (Essene & Peacor, 1987).

Na Mina de Vazante, as associações minerais quartzo-franklinita-hematita, quartzo-willemita-franklinita e willemita-franklinita-zincita são comumente encontradas e podem ser apresentadas através do diagrama triangular para o sistema SiO_2 -ZnO-FeO (**Figura 36**).

Figura 36 - Diagrama triangular para o sistema $\text{SiO}_2\text{-ZnO-FeO}$
Triângulos representam combinações de três fases compatíveis.

A assembléia **willemita-franklinita-zincita** é comumente encontrada associada a esfalerita, em situações nas quais não há excesso de SiO_2 , enquanto **hematita-franklinita-quartzo** ocorrem na ausência de willemita e esfalerita, embora sempre próximo à transição entre os dois minerais, como apresentado na **Figura 36**. A associação **quartzo-willemita-franklinita**, por sua vez, é mais característica da mineralização willemítica (**tipo carijó**), na qual não há presença de esfalerita, e ocorre nestes tipos transicionais, em alguns microdomínios nos quais a esfalerita pode ter sido completamente consumida.

Embora a estabilidade das fases minerais apresentadas no diagrama da **Figura 35**, represente condições de temperatura e pressão muito mais elevadas que as esperadas para o depósito de Vazante, as relações entre $f_{\text{S}_2}/f_{\text{O}_2}$ são compatíveis com as associações existentes no depósito.

Condições de $f_{\text{O}_2}/f_{\text{S}_2}$ elevadas para a formação da esfalerita podem explicar a ausência de sulfetos de ferro associados, tais como pirita e pirrotita, muito comuns nos depósitos de metais base, mas ausentes no depósito de Vazante. Desta forma, variações nas condições de $f_{\text{O}_2}/f_{\text{S}_2}$ dentro de uma faixa de valores de f_{S_2} relativamente baixos, podem explicar a formação das associações minerais incomuns encontradas no depósito,

Oscilações nas condições de fugacidade de oxigênio e enxofre podem ser responsáveis ainda pela substituição local da willemita pela esfalerita, que ocorre em veios e fraturas sin e pós Sn+1.

Intercrescimentos de magnetita na franklinita, também descritos no depósito de Sterling Hill por Frondel & Klein, (1965), Valentino & Sclar (1982), Valentino *et al.* (1990) e Sclar & Leonard (1992), podem ser esperados em condições metamórficas em assembléias com franklinita em equilíbrio com zincita. A hematita pode substituir a franklinita segunda a reação:

A associação mineral encontrada em alguns veios composta por quartzo, willemita, barita e smithsonita depende ainda de condições de pressão de CO_2 mais altas que as requeridas para a formação de outras assembléias.

Desta forma, a compreensão do papel da fase fluida é fundamental para a compreensão da formação das associações paragenéticas estudadas.

4.4 Alteração dos sulfetos

As amostras estudadas, obtidas a partir de sondagens apresentam-se, em geral, incipientemente alteradas. Amostras representativas dos níveis superiores da mina subterrânea (N588 e N570, principalmente) podem apresentar evidências de alteração, em muitos casos relacionada à carstificação, que possibilita infiltração de água, mas previne o acesso com oxigênio atmosférico, resultando em alteração característica de zona de cimentação, com substituição dos elementos menos nobres pelos mais nobres, caracterizando-se pela substituição de ferro e zinco por cobre e de chumbo, cobre, ferro e zinco por prata.

A precipitação dos minerais secundários ocorre preferencialmente em fraturas, planos de clivagem (**Prancha 9-A**) ou como crostas depositadas ritmicamente substituindo a esfalerita e a galena segundo discontinuidades como no contato entre esfalerita e willemita (**Figura 37**). Nos estágios iniciais de alteração são depositados filmes de calcosina seguidos por covelita (**Prancha 9-B e C**). Em alguns casos, a calcosina apresenta intercrescimentos com a covelita e em outros com a galena, que é substituída e pode estar associada a carbonatos com Zn, Pb e Cu.

Figura 37 A e B- Imagens de elétrons retroespalhados obtidas através de MEV. (A) Início da alteração dos sulfetos através do desenvolvimento de crostas rítmicas de minerais secundários em descontinuidades (fraturas e ao longo do contato entre esfalerita e willemita), (B) - Detalhe de A, apresentando a formação de calcosina, covelita, carbonatos e sulfossais com Zn, Pb e Cu. C a E - Análises qualitativas obtidas através de EDS apresentando a formação de minerais de prata na zona de cimentação. (C) - acantita, (D)- clorargirita inclusa na esfalerita, (E) - acantita associada a barita.

Em amostras mais alteradas desenvolvem-se crostas rítmicas compostas por filmes de greenockita, de cor amarela e piromorfita, com birrefringência alta e pleocroísmo verde e amarelo. Em alguns casos, apenas pequenos bolsões de esfalerita podem ser observados, envolvidos pelos minerais secundários.

A galena pode ser substituída por calcosina, frequentemente geminada, ou por cerussita e anglesina, que desenvolvem-se nos planos de clivagem. A recristalização sofrida pela galena é evidenciada pela formação de produtos de alteração nos contatos entre cristais de galena com junção tripla.

Substituições completas de galena por cerussita ocorrem apenas localmente e podem ser evidenciadas por estruturas reliquias no carbonato, resultantes da preservação das clivagens da galena e de *triangular pits*.

Greenockita pode ocorrer também na forma de pequenos cristais fibrosos com forte reflexão interna amarela, associado à zincita; como inclusões na siderita ou nos contatos entre willemita e carbonatos.

A formação de sulfossais de Cu, Zn, Pb com quantidades variáveis de Sb podem acompanhar o processo de alteração. Enriquecimento e liberação da Ag resulta na formação de argentita, acantita e de cerargirita ou chlorargyrita (AgCl), que indica, em geral, condições de alteração em clima árido (**Figura 37-D**).

A esfalerita apresenta enriquecimentos em Cu e Ag (**Figura 38-F**), que em alguns casos podem ser relacionados a finos intercrescimentos de calcosina (**Figura 38-C**). A willemita presente nas amostras mais alteradas apresenta, como a esfalerita, enriquecimento em Cu, que substitui o Zn, e associa-se a grande quantidade de zincita e/ou de galena (**Figura 38-B**). A zincita pode apresentar inclusões de fluorita (**Figura 38**) e nas bordas, o desenvolvimento de filmes de calcosina (**Figura 38-A, D-E**).

A formação de muitos minerais supérgenos descritos por Amaral (1968a e b), tais como brochantita, malaquita, azurita, hemimorfita apresentados nas **Fotos D e E da Prancha 9**, parece estar restrita à zona de oxidação, não sendo comuns nas amostras da Mina Subterrânea. Algumas feições descritas por Amaral (1968) também não estão presentes em maiores profundidades, tais como o envolvimento de willemita por calcosina, que pode resultar da alteração e substituição da galena por calcosina em amostras catacladas, nas quais originalmente a willemita é cortada por galena. A formação de hemimorfita (**Prancha 9-F**) parece estar associada também a fraturas que possibilitaram a percolação de águas meteóricas próximo à superfície.

As associações minerais formadas através dos processos de alteração intempérica estão apresentadas abaixo:

Minerais	Alteração supérgena
zincita	
greenockita	
calcosina	
covelita	
acantita	
brochantita	
piromorfita	
linarita	
malaquita	
cerussita	
anglesina	
clorargyrita	

Tabela 09- Associações paragenéticas relacionadas à alteração supérgena.

Figura38 Amostra 31A -A a C- Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), através de detetores de elétrons retroespalhados. (A)-zincita com inclusão de fluorita, apresenta nas bordas calcosina. (B)- Willemita e galena- (C) - desenvolvimento de calcosina na esfalerita. D a F- Análises qualitativas obtidas através de EDS, apresentando em (D)- zincita, (E) - fluorita e (F) - esfalerita com cobre e prata substituindo o Zn.

■ Prancha 09 - Alteração supérgena dos corpos de sulfetos.

Foto A - Fotomicrografia em luz refletida apresentando o início da alteração dos sulfetos com formação de calcosina (cs) e covelita (cv) em fraturas cortando a esfalerita (sp) e de calcosina no contato entre esfalerita e carbonatos (dol). Lado maior da foto = 1.39 mm. **Foto B** - Mesma foto de A, apresentando a reflexão interna vermelha da covelita. A esfalerita apresenta reflexões internas brancas indicando conteúdo baixo de ferro, enquanto reflexões internas amarelas próximas ao contato com a esfalerita podem estar associadas a presença de greenockita. Lado maior da foto = 1.39 mm. **Foto C** - Fotomicrografia em luz transmitida apresentando a alteração da esfalerita com formação de crostas rítmicas de minerais secundários, como a calcosina e a covelita (isótopos) e piromorfita, greenockita, cerussita. Lado maior da foto = 5.50 mm. **Foto D** - Amostras alteradas provenientes da Mina a Céu Aberto, apresentando associação supergêna, constituída por calcosina, covelita, malaquita, brochantita, cerussita e hemimorfita. **Foto E** - Amostras alteradas (Mina a céu aberto), apresentando associação supergêna, constituída por calcosina, covelita, malaquita, brochantita, cerussita e hemimorfita. **Foto F** - Cristais de hemimorfita azulados associados a dissolução e precipitação relacionados com carstificação associada a falhamentos. (Mineralização calamínica- Mina a céu Aberto).

4.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE A QUÍMICA MINERAL

4.5.1 Características do quimismo mineral dos sulfetos

A esfalerita pode fornecer informações importantes sobre condições de deposição e metamorfismo de sulfetos, devido à sua natureza refratária e as variações no conteúdo de FeS (Scott & Barnes, 1971, Scott, 1973, Scott, 1983). A assembléia esfalerita + pirita + pirrotita hexagonal é particularmente importante visto que a variação de a_{FeS} na esfalerita, em relação a pressão ao longo do *solvus* pirita + pirrotita hexagonal pode ser um útil geobarômetro (Scott & Barnes, 1967, 1969, 1971).

Adicionalmente, em condições nas quais a pressão não representa uma variável importante, as condições de f_{S_2} podem ser estabelecidas a partir do conteúdo de FeS na esfalerita presente em assembléias divariantes com pirita + esfalerita ou esfalerita + pirrotita (Barton & Skinner, 1979, Scott, 1983), que podem representar uma série de curvas univariantes em amplos intervalos de temperatura (Barnes & Skinner, 1979). Nestas associações baixos conteúdos de FeS correspondem aos maiores valores de f_{S_2} .

As assembléias minerais presentes nos corpos de sulfetos da Mina de Vazante, no entanto, não estão associadas a pirita e pirrotita, como acontece comumente em outros depósitos de metais base, o que pode implicar em uma relação diferente entre o conteúdo de ferro presente na esfalerita e condições *redox*.

Os conteúdos de Fe, Zn, Cu e Cd para esfaleritas do depósito de Vazante estão apresentadas na **Figura 39**. As esfaleritas analisadas são pobres em Fe, apresentando conteúdos médios de 0.10% de Fe, e conteúdo máximo de 0.93%. Apenas uma análise em um total de 54 esfaleritas analisadas, apresentou valores muito superiores a estes, alcançando 9.87% de Fe.

Em assembléias em equilíbrio com pirita e pirrotita, conteúdos baixos de Fe (entre 0.10 e 1.00%) correspondem a f_{S_2} altas, entretanto, a esfalerita estudada é estável em condições de $f_{\text{O}_2}/f_{\text{S}_2}$ mais altas que as necessárias para a formação dos sulfetos de ferro, como indicam os estudos petrográficos, mas compatíveis com a estabilidade da hematita, que ocorre associada à esfalerita.

Nos campos de estabilidade da hematita e da magnetita (que se sobrepõem ao campo da franklinita), apresentado na **Figura 39**, os baixos conteúdos de ferro da esfalerita estão relacionados a condições de f_{O_2} altas, o que pode explicar as substituições deste mineral por willemita e vice-versa por oscilações de condições *redox* relativamente pequenas.

Figura 39 - Diagrama Log f_{S_2} - f_{O_2} a 250°C, mostrando a relação entre o conteúdo de FeS na esfalerita e os campos de estabilidade dos minerais no sistema Fe-O-S. Abreviações utilizadas = sp - esfalerita, bn - bornita, py - pirita, ccp - calcopirita, hm - hematita e mag - magnetita. (Hayba *et al*, 1985).

Figura 40 - Histogramas construídos com base em 53 análises efetuadas através de microsonda eletrônica em esfaleritas. (a), conteúdo de Fe, (B) Cu e (C) Cd.

Catodoluminescência (CL) amarela, presente na esfalerita da Mina de Vazante, é descrita por alguns autores como sendo devida a altas taxas de Fe. Entretanto, tanto as observações realizadas através de luz refletida, como análises do quimismo mineral, indicam que a esfalerita é pobre em Fe. Leverez (1968) descreve efeitos de catodoluminescência provocados por auto ativação em esfalerita muito pura, que pode ser responsável pelos efeitos observados na esfalerita do depósito de Vazante.

O conteúdo médio de Cu é de 0.025% e o valor máximo de 0.287 %, enquanto o Cd apresenta média de 0.90% e valor máximo de 3.78% para um conjunto de 51 das esfaleritas analisadas.

Duas amostras alteradas apresentam composições distintas, com 26% de Cu, 3.39% de Ag e 5.914 de Cd e conteúdo de zinco relativamente mais baixo.

Considerando-se os dados do quimismo mineral para cada conjunto de esfalerita separadamente podemos observar que as maiores variações no conteúdo de Fe, Zn, Cu e Cd ocorrem devido aos processos de alteração supérgena, que resultam no enriquecimento relativo de Fe, Cu e Cd (Figura 41). As esfaleritas remobilizadas apresentam também grandes variações e enriquecimento em Cd, o que pode indicar a mobilidade deste elemento na zona de falha.

Figura 41 - Variações nos conteúdos de Fe, Zn, Cu e Cd em esfaleritas inalteradas (borda e núcleo), alteradas e remobilizadas. Valores apresentados representam valores médios do elemento para cada grupo de esfalerita. Abreviação: sp = esfalerita.

O enriquecimento em cobre em esfaleritas alteradas é descrito em inúmeros depósitos, sendo característico de zona de cimentação e pode ser decorrência de intercrescimentos muito finos de calcosina que resultam em conteúdos elevados de cobre, superiores aos encontrados em esfaleritas nas quais Zn foi substituído por cobre. Barton (1978) e De Waal & Johnson (1981) relacionam a presença de esfaleritas ricas em cobre com *calcopyrite disease*, resultante da reação do cobre na solução com o FeS presente na esfalerita. No entanto, não foram observados, mesmo nos estudos de microscopia eletrônica, evidência da presença de calcopirita nas amostras estudadas, o que pode estar associado aos conteúdos muito baixos de FeS das esfaleritas presentes no depósito.

Segundo De Waal & Johnson (1981) o processo de alteração supérgena pode ser responsável também por empobrecimento em FeS da esfalerita, o que no entanto, não ocorre

nas esfaleritas estudadas, que podem, inclusive, apresentar enriquecimento de Fe.

As galenas apresentam no máximo 0.10% de Ag, com valores médios em 12 amostras de 0.02, até 1.74% de Zn e valores médios de Zn de 0.38, 0.074% de Cu (média de 0.022%) e 0.087% de Fe, com média de 0.018%, como apresentado no **Anexo 2**.

4.5.2 Características da química mineral das fases associadas à transição mineralização sulfetada/willemítica e à mineralização willemítica.

A **franklinita** e a **magnetita** são espinélios da Série da Magnetita, caracterizados pela presença de Fe^{3+} como íon trivalente. Apresentam, como os demais espinélios, 24 cátions para 32 íons de oxigênio na malha unitária e fórmula geral de $\text{R}_8^{2+}\text{R}_{16}^{3+}\text{O}_{32}$, que pode representar duas distribuições distintas, originando dois tipos estruturais, conhecidos como espinélios com estrutura **normal** (8R^{2+} em coordenação quatro e 16R^{3+} em coordenação seis) e **inversa** (8R^{3+} em coordenação quatro e $8\text{R}^{2+} + 8\text{R}^{3+}$ em coordenação seis) (Deer *et al.*, 1966).

A magnetita apresenta estrutura inversa, entretanto, a estrutura da franklinita ainda não é bem conhecida. Em ocorrências clássicas de franklinita, como no depósito de Sterling Hill, alguns estudos tem apresentado a existência deste mineral nos dois tipos de estrutura (Zheng, 1996), sendo que os intercrescimentos de magnetita e franklinita podem indicar uma estrutura inversa.

A definição do tipo de estrutura da franklinita pode ter consequências em outros estudos, como por exemplo, estudos de isótopos estáveis envolvendo fatores de fracionamento deste mineral, que são dependentes da estrutura cristalina (Zheng, 1996).

Na tabela abaixo, estão apresentados os números de íons na base de 32 oxigênios em franklinitas e magnetitas do depósito de Vazante, presentes em amostras da transição esfalerita/willemita.

AMOSTRA	Si	Al	Ti	Fe^{2+}	Mn	Mg	Cr	Ca	Zn	Fe^{3+}
Franklinita										
VZ-28-1	0.009	0.082	0.003	0.000	0.000	1.723	0.000	1.847	6.149	14.756398
VZ-28-2	0.000	0.148	0.005	0.244	0.000	0.010	0.000	0.102	7.643	15.845488
VZ-28-3	0.017	0.229	0.004	0.270	0.000	0.000	0.007	0.139	7.588	15.738095
Magnetita										
VZ-28-4	0.000	0.008	0.005	7.905	0.003	0.000	0.000	0.000	0.091	15.986054
VZ-28-5	0.011	0.006	0.000	7.992	0.000	0.000	0.000	0.001	0.005	15.980742

Tabela 10 - Número de íons na base de 32 oxigênios em minerais do grupo do espinélio (franklinita e magnetita)

As franklinitas analisadas apresentam as seguintes fórmulas estruturais:

- $\text{Zn}_{6.15}\text{Ca}_{1.85}\text{Mg}_{1.72}\text{Fe}^{3+}_{14.76}\text{Al}_{0.08}\text{Si}_{0.01}\text{O}_{32}$
- $\text{Zn}_{7.64}\text{Fe}^{2+}_{0.24}\text{Ca}_{0.10}\text{Mg}_{0.01}\text{Fe}^{3+}_{15.84}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{32}$
- $\text{Zn}_{7.59}\text{Fe}^{2+}_{0.27}\text{Ca}_{0.14}\text{Fe}^{3+}_{15.73}\text{Al}_{0.23}\text{Si}_{0.02}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_{32}$

Substituições de Zn por Ca e Mg podem ser bastante significativas, como no primeiro caso, enquanto o Mn que substitui em várias proporções franklinita descritas em outras localidades, tais como Sterling Hill e Frankling Furnace, Nova Jersey (EUA) (Valentino *et al.*, 1990, Sclar & Leonard, 1992) pode estar ausente nos minerais de Vazante. A presença de Fe^{2+} substituindo o zinco nas posições de coordenação quatro caracteriza as duas últimas amostras e sua presença pode sugerir variações locais de $f\text{O}_2$.

Nas posições de coordenação seis Si e Al podem substituir, em diferentes proporções o Fe^{3+} .

As magnetitas apresentam as fórmulas estruturais abaixo:

- $\text{Fe}^{2+}_{7.90}\text{Zn}_{0.09}\text{Fe}^{3+}_{15.98}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{32}$
- $\text{Fe}^{2+}_{7.99}\text{Fe}^{3+}_{15.98}\text{Si}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{32}$

Podem ocorrer substituições do Fe^{2+} por Zn e do Fe^{3+} por Al e Si, em pequenas proporções.

Apenas uma **franklinita** do minério willemítico tipo "carijó" foi analisada. Apresenta em sua fórmula estrutural tanto Fe^{2+} como Ca, este em menor quantidade, substituindo o Zn nas posições de coordenação 4. Nas posições de coordenação 6, o Fe^{3+} apresenta significativa substituição de Si, sendo que Al e Cr podem também estar presentes.

Fórmula estrutural da franklinita:

A fórmula estrutural da **willemita** presente nas amostras da transição entre mineralização sulfetada/willemítica e a tabela com o número de íons calculados na base 4, estão apresentadas na **Tabela 11**.

A willemita analisada apresenta fórmula estrutural muito próxima da ideal Zn_2SiO_4 , sendo caracteristicamente muito **pura**, o que pode explicar, segundo Johnson *et al.*(1990) a presença da forte **catodoluminescência verde** observada, visto que impurezas podem inibir a CL. Segundo Bhalla & White (1970) a presença de CL **azul fraca**, como a observada em venulações preenchidas por willemita pode ser relacionada também à **pureza** do mineral, devido a uma estrutura não estequiométrica causada pelo aquecimento do mineral.

WILLEMITA

Número de íons na base de 4 oxigênios						■ Fórmulas estruturais:
Amostra	Si	Mg	Ca	Fe	Zn	
VZ-28	0.99	0.00	0.00	0.01	2.00	$\text{Zn}_{2.00} \text{Fe}_{0.01} \text{Si}_{0.99} \text{O}_4$
VZ-28	1.00	0.00	0.00	0.00	1.99	$\text{Zn}_{1.99} \text{Si}_{1.00} \text{O}_4$
VZ-28	1.00	0.00	0.00	0.01	1.99	$\text{Zn}_{1.99} \text{Fe}_{0.01} \text{Si}_{1.00} \text{O}_4$
VZ-28	1.00	0.00	0.00	0.01	1.98	$\text{Zn}_{1.98} \text{Si}_{1.00} \text{O}_4$
VZ-28	1.01	0.00	0.00	0.00	1.98	$\text{Zn}_{1.98} \text{Si}_{1.01} \text{O}_4$
VZ-28	1.01	0.00	0.00	0.00	1.99	$\text{Zn}_{1.99} \text{Fe}_{0.01} \text{Si}_{1.00} \text{O}_4$
VZ-28	0.97	0.05	0.04	0.01	1.97	$\text{Zn}_{1.97} \text{Fe}_{0.01} \text{Ca}_{0.04} \text{Mg}_{0.05} \text{Si}_{0.97} \text{O}_4$
VZ-28	1.00	0.00	0.00	0.01	1.99	$\text{Zn}_{1.99} \text{Fe}_{0.01} \text{Si}_{1.00} \text{O}_4$
VZ-28	1.00	0.00	0.00	0.01	1.98	$\text{Zn}_{1.98} \text{Fe}_{0.01} \text{Si}_{1.00} \text{O}_4$
VZ-28	1.00	0.00	0.00	0.01	1.98	$\text{Zn}_{1.98} \text{Fe}_{0.01} \text{Si}_{1.00} \text{O}_4$
VZ-28	1.02	0.00	0.00	0.01	1.95	$\text{Zn}_{1.95} \text{Fe}_{0.01} \text{Si}_{1.02} \text{O}_4$
VZ-28	1.01	0.00	0.00	0.01	1.97	$\text{Zn}_{1.97} \text{Fe}_{0.01} \text{Si}_{1.01} \text{O}_4$
VZ-28	1.00	0.00	0.00	0.01	1.98	$\text{Zn}_{1.98} \text{Fe}_{0.01} \text{Si}_{1.00} \text{O}_4$
VZ-28	1.00	0.00	0.00	0.01	1.98	$\text{Zn}_{1.98} \text{Fe}_{0.01} \text{Si}_{1.00} \text{O}_4$
VZ-28	0.99	0.00	0.00	0.00	2.01	$\text{Zn}_{2.01} \text{Si}_{0.99} \text{O}_4$
VZ-28	1.00	0.00	0.00	0.01	2.00	$\text{Zn}_{2.00} \text{Fe}_{0.01} \text{Si}_{1.00} \text{O}_4$
VZ-28	1.00	0.00	0.00	0.01	1.98	$\text{Zn}_{1.98} \text{Fe}_{0.01} \text{Si}_{1.00} \text{O}_4$
VZ-30	0.96	0.00	0.00	0.06	2.02	$\text{Zn}_{2.02} \text{Fe}_{0.06} \text{Si}_{0.96} \text{O}_4$

Tabela 11 - Número de átomos na base de 4 oxigênios em willemita presente nos tipos transicionais de mineralização (entre mineralização sulfetada e willemítica típica) e as respectivas fórmulas estruturais.

Neste caso, o calor é responsável pela evaporação preferencial do Zn acarretando modificações compensatórias no estado de ionização do silício e do oxigênio para manter a neutralidade da estrutura cristalina, gerando um mineral puro mas sem uma proporção correta de elementos, causando a catodoluminescência.

Quantidades pequenas de Fe podem substituir o Zn neste mineral, e o Si, em geral, não é substituído, embora pequenas quantidades de Ca e Mg, estejam presentes em um dos cristais analisados.

A **willemita** presente nas amostras do "minério tipo carijó" apresenta como a willemita dos tipos transicionais de minério composição próxima à da fórmula ideal, como apresentado na **Tabela 12**. O Zn é substituído sistematicamente por quantidades pequenas de Fe. Em cristais de willemita que formam-se concordantemente com os planos de clivagem da dolomita, pequenas quantidades de Ca, e mais raramente Mg, são incorporados na estrutura do mineral substituindo o Si, como ocorrem em alguns cristais analisados da amostra F-551-21.

WILLEMITA

Amostra	Número de íons na base de 4 oxigênios				
	Si	Mg	Ca	Fe	Zn
F-551-21	1.00	0.00	0.00	0.01	1.99
F-551-21	1.00	0.00	0.00	0.01	1.99
F-551-21	0.99	0.00	0.00	0.00	2.00
F-551-21	1.00	0.00	0.00	0.00	2.00
F-551-21	1.00	0.00	0.00	0.00	1.99
F-551-21	1.00	0.00	0.00	0.01	1.98
F-551-21	1.00	0.00	0.01	0.01	1.97
F-551-21	1.00	0.00	0.00	0.01	1.99
F-551-21	1.00	0.00	0.01	0.02	1.97
F-551-21	1.01	0.00	0.01	0.01	1.95
F-551-21	1.00	0.01	0.01	0.02	1.97
F-551-21	1.00	0.00	0.00	0.00	1.99
F-551-21	1.00	0.00	0.00	0.01	1.99
F-551-21	1.01	0.00	0.00	0.01	1.97
F-551-21	1.00	0.00	0.01	0.01	1.97
F-551-21	0.99	0.00	0.00	0.01	2.00
F-551-21	1.00	0.00	0.00	0.01	1.99
F-551-21	1.00	0.00	0.00	0.01	1.98
F-551-21	1.00	0.00	0.00	0.01	1.99
F-551-21	1.01	0.00	0.00	0.01	1.98
F-551-25	1.00	0.00	0.00	0.01	1.99
F-551-25	1.00	0.00	0.00	0.01	2.00
F-551-25	1.00	0.00	0.00	0.01	1.99
F-551-25	1.00	0.00	0.00	0.01	1.99
F-551-25	0.99	0.01	0.00	0.02	1.98
F-551-25	0.99	0.00	0.00	0.02	1.99
F-551-25	0.99	0.00	0.00	0.06	1.96
F-551-25	0.99	0.00	0.00	0.01	2.00
F-551-25	0.99	0.00	0.00	0.02	1.99
F-551-25	1.01	0.00	0.00	0.01	1.97
F-551-25	1.00	0.00	0.00	0.01	1.98
F-551-25	0.99	0.00	0.00	0.01	2.00
F-551-25	1.00	0.00	0.00	0.01	1.99
F-551-25	0.99	0.00	0.00	0.01	2.01
F-551-25	1.00	0.00	0.00	0.01	2.00
F-551-25	1.00	0.00	0.00	0.01	2.00
F-551-25	1.00	0.00	0.00	0.01	1.98
F-551-25	1.00	0.00	0.00	0.01	1.99
F-551-5	1.00	0.00	0.00	0.01	1.98
F-551-5	1.00	0.00	0.00	0.01	1.98
F-551-5	0.98	0.00	0.00	0.03	2.00
F-551-5	1.00	0.00	0.00	0.01	1.98
F-551-5	1.01	0.00	0.00	0.01	1.97
F-551-5	1.00	0.00	0.00	0.02	1.99
F-551-5	1.03	0.00	0.00	0.01	1.92
F-551-5	0.99	0.00	0.00	0.01	2.01
F-551-5	1.00	0.00	0.01	0.02	1.98
VZ-13	0.99	0.00	0.00	0.00	2.01
VZ-13	1.00	0.00	0.00	0.00	2.00

■ Fórmula estrutural

$Zn_{1.99} Fe_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{1.99} Fe_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{2.00} Si_{0.99} O_4$
 $Zn_{2.00} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{1.99} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{1.98} Fe_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{1.97} Fe_{0.01} Ca_{0.01} Si_{1.00} O$
 $Zn_{1.99} Fe_{0.01} Si_{1.00} O_{4.4}$
 $Zn_{1.97} Fe_{0.02} Ca_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{1.95} Fe_{0.01} Si_{1.01} O_4$
 $Zn_{1.97} Fe_{0.02} Ca_{0.01} Mg_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{1.99} Fe_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{1.99} Fe_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{1.97} Fe_{0.01} Si_{1.01} O_4$
 $Zn_{1.97} Fe_{0.01} Ca_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{2.00} Fe_{0.01} Si_{0.99} O_4$
 $Zn_{1.98} Fe_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{1.99} Fe_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{1.98} Fe_{0.01} Si_{1.01} O_4$
 $Zn_{1.99} Fe_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{2.00} Fe_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{1.99} Fe_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{1.99} Fe_{0.02} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{1.99} Fe_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{1.98} Fe_{0.02} Si_{0.99} O_4$
 $Zn_{1.99} Fe_{0.02} Si_{0.99} O_4$
 $Zn_{1.96} Fe_{0.06} Si_{0.99} O_4$
 $Zn_{2.00} Fe_{0.01} Si_{0.99} O_4$
 $Zn_{1.99} Fe_{0.02} Si_{0.99} O_4$
 $Zn_{1.97} Fe_{0.02} Si_{1.01} O_4$
 $Zn_{1.98} Fe_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{2.00} Fe_{0.01} Si_{0.99} O_4$
 $Zn_{1.99} Fe_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{2.01} Fe_{0.01} Si_{0.99} O_4$
 $Zn_{2.00} Fe_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{2.00} Fe_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{1.98} Fe_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{1.99} Fe_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{1.98} Fe_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{2.00} Fe_{0.01} Si_{0.98} O_4$
 $Zn_{1.98} Fe_{0.03} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{1.97} Fe_{0.01} Si_{1.01} O_4$
 $Zn_{1.99} Fe_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{1.92} Fe_{0.02} Si_{1.03} O_4$
 $Zn_{2.01} Fe_{0.01} Si_{0.99} O_4$
 $Zn_{1.98} Fe_{0.02} Ca_{0.01} Si_{1.00} O_4$
 $Zn_{2.01} Si_{0.99} O_4$
 $Zn_{2.00} Si_{1.00} O_4$

Tabela 12 - Número de íons na base de 4 oxigênio presentes na estrutura da willemita e as fórmulas estruturais correspondentes.

CARBONATOS

Número de íons na base de 6 oxigênios							
Amostra	Si	Fe	Mg	Ca	Pb	Zn	C
F-551-21b	0.00	0.06	0.92	0.97	0.00	0.01	2.00
F-551-21b	0.00	0.05	0.95	0.98	0.01	0.01	1.98
F-551-21b	0.00	0.03	0.97	0.98	0.00	0.01	1.99
F-551-21b	0.00	0.09	0.88	1.00	0.00	0.02	1.98
F-551-21b	0.00	0.07	0.92	1.01	0.00	0.01	1.98
F-551-21b	0.00	0.05	0.93	0.96	0.00	0.01	2.01
F-551-21b	0.00	0.13	0.86	0.99	0.01	0.02	1.96
F-551-21b	0.00	0.09	0.88	0.96	0.01	0.02	2.00
F-551-21b	0.00	0.04	0.96	0.98	0.00	0.01	1.99
F-551-25	0.00	0.12	0.88	0.97	0.00	0.03	1.96
F-551-25	0.02	0.08	0.91	0.98	0.00	0.09	1.93
F-551-25	0.00	0.00	1.00	1.01	0.01	0.03	1.97
F-551-25	0.00	0.09	0.89	1.00	0.00	0.03	1.97
F-551-25	0.00	0.02	0.99	0.99	0.00	0.03	1.98
F-551-25	0.00	0.07	0.94	1.00	0.00	0.03	1.96
F-551-25	0.00	0.01	0.99	1.02	0.00	0.04	1.96
F-551-25	0.00	0.06	0.93	0.99	0.00	0.03	1.98
F-551-25	0.00	0.02	0.98	0.97	0.00	0.03	1.99
F-551-25	0.00	0.02	0.99	0.99	0.00	0.04	1.98
F-551-25	0.01	0.09	0.92	1.01	0.00	0.06	1.93
VZ-28	0.00	0.09	0.21	0.02	0.00	1.50	2.06
VZ-28	0.00	0.04	0.94	0.97	0.00	0.05	1.99
VZ-28	0.00	0.04	0.93	0.96	0.00	0.02	2.01
VZ-28	0.00	0.08	0.24	0.01	0.00	1.51	2.06
VZ-28	0.00	0.05	0.96	0.98	0.00	0.01	1.98
VZ-28	0.00	0.04	0.92	0.97	0.00	0.02	2.01
VZ-28	0.00	0.08	0.21	0.03	0.00	1.52	2.05
VZ-28	0.00	0.10	0.21	0.02	0.00	1.53	2.05

Fórmulas estruturais dos carbonatos:

Ca _{0.97} Mg _{0.92} Fe _{0.06} Zn _{0.01} C _{2.00} O ₆	dolomita
Ca _{0.98} Mg _{0.95} Fe _{0.05} Zn _{0.01} Pb _{0.01} C _{1.98} O ₆	dolomita
Ca _{0.98} Mg _{0.97} Fe _{0.03} Zn _{0.01} C _{1.99} O ₆	dolomita
Ca _{1.00} Mg _{0.88} Fe _{0.09} Zn _{0.02} C _{1.98} O ₆	dolomita
Ca _{1.01} Mg _{0.92} Fe _{0.07} Zn _{0.01} C _{1.98} O ₆	dolomita
Ca _{0.96} Mg _{0.93} Fe _{0.05} Zn _{0.01} C _{2.01} O ₆	dolomita
Ca _{0.99} Mg _{0.86} Fe _{0.13} Zn _{0.02} Pb _{0.01} C _{1.96} O ₆	dolomita
Ca _{0.96} Mg _{0.88} Fe _{0.09} Zn _{0.02} Pb _{0.01} C _{2.00} O ₆	dolomita
Ca _{0.98} Mg _{0.96} Fe _{0.04} Zn _{0.01} C _{1.99} O ₆	dolomita
Ca _{0.97} Mg _{0.88} Fe _{0.12} Zn _{0.03} C _{1.96} O ₆	dolomita
Ca _{0.98} Mg _{0.91} Fe _{0.08} Zn _{0.09} C _{1.93} O ₆	dolomita
Ca _{1.01} Mg _{1.00} Zn _{0.03} C _{1.97} O ₆	dolomita
Ca _{1.00} Mg _{0.89} Fe _{0.09} Zn _{0.03} Pb _{0.01} C _{1.97} O ₆	dolomita
Ca _{0.99} Mg _{0.99} Fe _{0.02} Zn _{0.03} C _{1.98} O ₆	dolomita
Ca _{1.00} Mg _{0.94} Fe _{0.07} Zn _{0.03} C _{1.96} O ₆	dolomita
Ca _{1.02} Mg _{0.99} Fe _{0.01} Zn _{0.04} C _{1.96} O ₆	dolomita
Ca _{0.99} Mg _{0.93} Fe _{0.06} Zn _{0.03} C _{1.98} O ₆	dolomita
Ca _{0.97} Mg _{0.98} Fe _{0.02} Zn _{0.03} C _{1.99} O ₆	dolomita
Ca _{0.99} Mg _{0.99} Fe _{0.02} Zn _{0.04} C _{1.98} O ₆	dolomita
Ca _{1.01} Mg _{0.92} Fe _{0.09} Zn _{0.06} C _{1.93} O ₆	dolomita
Ca _{1.01} Mg _{0.92} Fe _{0.09} Zn _{0.01} C _{2.06} O ₆	dolomita
Zn _{1.50} Ca _{0.02} Mg _{0.21} Fe _{0.09} C _{1.99} O ₆	smithsonita
Ca _{0.97} Mg _{0.94} Fe _{0.04} Zn _{0.05} C _{2.01} O ₆	dolomita
Zn _{1.51} Ca _{0.01} Mg _{0.24} Fe _{0.08} C _{2.06} O ₆	smithsonita
Ca _{0.98} Mg _{0.96} Fe _{0.05} Zn _{0.01} C _{1.98} O ₆	dolomita
Ca _{0.97} Mg _{0.92} Fe _{0.04} Zn _{0.02} C _{2.01} O ₆	dolomita
Zn _{1.52} Ca _{0.03} Mg _{0.21} Fe _{0.08} C _{2.05} O ₆	smithsonita
Zn _{1.53} Ca _{0.02} Mg _{0.21} Fe _{0.10} C _{2.05} O ₆	smithsonita

Tabela 13 - Número de íons na base de 6 oxigênios presentes em carbonatos e fórmulas estruturais correspondentes.

Em contrapartida, as diferentes gerações de **dolomita** analisadas (anteriores e posteriores a formação da willemita) (**Tabela 13**) podem apresentar pequenas quantidades de Zn, Pb, e quase sempre também de Fe^{2+} , substituindo o Ca, o que confere tonalidade levemente castanha aos carbonatos.

Estas diferenças composicionais, embora sutis, talvez possam explicar os efeitos de catodoluminescência observados, tais como, **CL azul** na dolomita substituída por willemita, **vermelha** em carbonatos que cimentam a willemita em brechas cataclásticas e, sem catodoluminescência em dolomita de veios posteriores. Amieux (1982) observou CL azul em dolomitas e sugeriu que o Zn pode ser o elemento ativador associado a este efeito, o que parece ser coerente com o exemplo da dolomita substituída por willemita. O zonamento observado em dolomita das brechas cataclásticas pode ser relacionado com o conteúdo de ferro. As zonas mais pobres em Fe apresentam CL vermelha e as partes mais ricas efeitos não luminescentes, o que pode ser explicado pelo efeito inibidor de CL do ferro quando presente em grandes quantidades.

A intensidade da CL em carbonatos pode refletir o pH, potencial *redox* e o conteúdo de enxofre nos fluidos em equilíbrio, segundo Carpenter & Oglesby (1976) e Frank *et al.* (1982). A passagem de Fe^{3+} para Fe^{2+} , que pode entrar na estrutura da dolomita substituindo o cálcio, e é responsável pela inibição da CL (efeito *quencher*) requer baixo potencial de oxidação e condições redutoras. O zonamento nesta dolomita pode estar relacionado a oscilações nas condições *redox*, também responsável pela destruição da willemita nas brechas cataclásticas.

A **smithsonita** (carbonato de Zn) (**Tabela 12**) foi analisada tanto em veios com quartzo cortando a esfalerita (VZ-30) como em amostras de sulfetos milonitizados, relacionada a partes com maior entrada de SiO_2 (amostra VZ-28). Apresenta composição similar nas duas amostras, com Mg, Ca e Fe substituindo o Zn.

A **clorita** presente em veios desenvolvidos em brecha cataclástica com fragmentos de willemita e hematita, foi analisada quanto ao seu quimismo mineral como apresentado no **Anexo 2**. Nas cloritas, de modo geral, a substituição de Mg por Fe^{2+} pode ocorrer em qualquer grau, com a relação variando de 0 a 1 (Deer *et al.*, 1966).

Na clorita analisada a relação $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ varia de 0.06 a 0.08, entretanto, esta relação apenas indica que o Fe^{2+} não é incorporado em quantidades grandes na estrutura da clorita, mas não reflete outras substituições que podem diminuir os teores de Mg.

Através dos cálculos da fórmula estrutural da clorita podemos considerar que os sítios tetrahedrais são ocupados por Si e AlIV enquanto o Mg, presente em estratos tipo brucita e tipo talco, pode ser substituído não apenas por Fe^{2+} , mas também por Zn, e em menores proporções por Ca. Segundo a classificação de Hey (1954) baseada no teor de Si estas cloritas apresentam composição de clinocloro, sendo distintas das cloritas presentes nas rochas metabásicas. Os teores de ZnO, que variam de 16.6 a 19.7% não conferem uma designação própria para o mineral, que pode, no entanto, ser denominado de **clinocloro zincífero**.

A **hematita** analisada (**Anexo 02**) apresenta pequenas quantidades de Si, que deve ser atribuídas a impureza e substituições variáveis de Fe por Zn, que resulta na correlação negativa entre ZnO e FeO (**Figura 42**). Em relação ao Zn diferenças notáveis existem em relação às diferentes gerações de hematita, sendo que a mais rica em Zn, é a hematita que ocorre como inclusões na esfalerita e apresenta-se fortemente estirada. A hematita que corta a mineralização willemítica e está presente como fragmentos em brechas cataclásticas apresenta os menores teores de Zn.

Figura 42 - Relação entre Zn e Fe presentes na hematita. A correlação negativa apresentada é consequência da substituição do Fe pelo Zn.

5 CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA

5.1 SEQUÊNCIA HOSPEDEIRA - Formação Vazante

As rochas metacarbonáticas dos Membros Pamplona e Morro do Pinheiro apresentam composições características de rochas dolomíticas, com razões Ca/Mg bastante uniformes entre 1,40 e 1,42, menores que o valor de 1,65 referente a dolomita estequiométrica. Dolomitos alterados na zona de falha apresentam valores similares (Ca/Mg=1,43) e dolomitos em contato com rochas metabásicas apresentam pequeno aumento do conteúdo de magnésio, que resulta em razões Ca/Mg médias de 1,37.

Algumas diferenças composicionais podem ser notadas entre os dolomitos não alterados do Membro Pamplona e do Membro Morro do Pinheiro. Estes últimos apresentam menores concentrações de Ba, Co, W, Cr, Cu e Ni e maiores de Pb, Sr e Zn, como apresentado na Figura 43.

Figura 43- Comparação entre metadolomitos não alterados do Membro Morro do Pinheiro (F-543-36) e Pamplona (F-551-K). Elementos enriquecidos e empobrecidos representam as diferenças da amostra do Membro Morro do Pinheiro em relação à média composicional das amostras do Membro Pamplona.

As concentrações de elementos traços nos metadolomitos dos dois membros, no entanto, está dentro do intervalo normal para rochas carbonáticas de origem marinha. Os metadolomitos do Membro Pamplona apresentam valores médios de 52ppm de Sr, 65ppm de Ba, 35 ppm de Zn, 4pp de Pb, 20ppm de W, 7 ppm de Cu, 9ppm de Cr e 4ppm de Ni e os do Morro do Pinheiro, 19ppm de Ba, 39ppm de Sr, 64ppm de Zn, 24ppm de Pb, 9 ppm de W, 3ppm de Cu, 6ppm de Cr e 2ppm de Ni.

Amostra de folhelho do Membro Morro do Pinheiro, apresenta razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ de 0,02 e conteúdo de Co+Ni+Cu de 90ppm. Estas características geoquímicas são comparáveis com a de folhelhos presentes em depósitos relacionados a *rifts* cratônicos, que apresentam segundo Maynard (1991) valores de $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ e de Co+Ni +Cu baixos (0,05 e 70ppm, respectivamente), comparados com valores presentes em folhelhos relacionados a **margens continentais** ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ = 0,50 e Co+Ni +Cu = 330 ppm). Embora, a análise de uma única amostra não seja suficiente para a discriminação do ambiente geotectônico, pode representar uma indicação coerente com outras características da sequência.

Em relação às rochas metabásicas apenas duas amostras foram analisadas, sendo que uma delas apresenta fortes evidências de milonitização.

A comparação destas duas amostras (Figura 44a e b) mostra que a amostra milonitizada é enriquecida em Zn e Pb, que apresentam grande mobilidade na zona de cisalhamento, e empobrecida em Cs, Rb, Ba, Sr e Cu.

ROCHAS METABÁSICAS

Figura 44- (A e B) - Comparações de diferentes conjuntos de elementos presentes na rocha metabásica não alterada e milonitizada. (C a E)- Diagramas discriminantes para rochas básicas apresentando a relação entre as amostras estudadas e magmatismo intracontinental com características cálcio-alcálicas (F).

Apesar de apresentarem valores similares em relação aos demais elementos utilizados nos diagramas discriminantes, e representarem os mesmos campos nestes diagramas, estas amostras são insuficientes para a caracterização do ambiente geotectônico, mas indicam coerência com os dados relativos aos folhelhos analisados, por apresentarem composições semelhantes às de **basaltos intraplaca**, segundo os diagramas C (Pearce & Cann, 1973), D (Pearce & Norry, 1979) e E (Wood, 1980) apresentados na **Figura 44**. Segundo o diagrama F (Irvine & Baragan, 1971) a composição destas rochas assemelha-se à de basaltos cálcio-alcálicos.

Correlações significantes para elementos maiores e menores na sequência hospedeira agrupam-se em dois grupos em relação às **rochas não alteradas** (metadolomitos e metassedimentos) da Formação Vazante:

- componentes químicos (MgO , CaO , LOI , C) e Zn , Pb , Cs ;

Alguns elementos traços como Zn , Pb e Cs apresentam correlações positivas com componentes maiores que formam os carbonatos (dolomitos) e negativas com elementos de origem detrítica.

- componentes detríticos (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , K_2O , Fe_2O_3 , MnO , Sc , W , Zr , Y , Th , V , Ba , Sr , Ag , Cu , Cr , Co , Ni e ETR)

As correlações entre os elementos e suas relações com Al_2O_3 não é semelhante para os demais conjuntos de litotipos, como apresentado na **Figura 45**. Enquanto que nos metadolomitos e metassedimentos não alterados a correlação positiva entre Al_2O_3 , K_2O e TiO_2 indica a presença destes elementos em argilo-minerais (contribuição detrítica), nas rochas alteradas hidrotermalmente e mineralizadas esta relação não se mantém.

Na **Figura 45** estão apresentados os diagramas bivariantes para rochas inalteradas, alteradas e mineralizadas. As amostras inalteradas mostram correlações positivas entre Al_2O_3 e outros elementos de origem detrítica, tais como, TiO_2 , K_2O , Zr , Th , La , Ce , Sm , Sc e Cr , o que apenas se verifica em relação a alguns elementos nas amostras alteradas e mineralizadas.

Os elementos de origem detrítica, presentes na **sequência não alterada** apresentam correlações fortemente positivas entre si, como Sc com Fe_2O_3 (+0,95), TiO_2 (+0,92), V (+0,95), W (+0,92); W com SiO_2 (+0,85), Al_2O_3 (+0,87), K_2O (+0,91), TiO_2 (+1,00), V (+0,86), Cr com SiO_2 (+0,99), Al_2O_3 (+0,98), K_2O (+1,00), V (+0,92), etc. Este conjunto de elementos apresenta correlações negativas com CaO , MgO , CO_2 e C , presentes predominantemente nos carbonatos.

Alguns elementos presentes nos **metadolomitos alterados** na zona de falha apresentam correlação positiva com Al_2O_3 , como o Sc (+1,00), Zr (+0,9), que pode ter origem detrítica e a Ag (+0,96) e negativa em relação a Sb (-1,00) e W (-0,87), mas não apresentam correlações claras com os demais elementos.

Em relação ao **minério willemítico** Al_2O_3 apresenta correlação com Sb (+0,89), As (+1,00), W (+0,84) e V (-0,79) e nos corpos **sulfetados** apresenta correlação com Zn (+0,77), V (-0,97), Sr (-0,84) e Ba (-0,93). A correlação com estes elementos, alguns deles utilizados como indicação de origem hidrotermal, como o As , Sb ou Zn , pode indicar relação do Al_2O_3 com estágios de alteração hidrotermal.

LEGENDA

- Metadolomito do M. Pamplona
- Ardósia do M. Pamplona
- Metadolomito do M. M. do Pinheiro
- Metamarga do M. M. do Pinheiro
- Folhelho do M. M. do Pinheiro
- Metadolomito alterado M. Pamplona
- Metadolomito alterado M. Pinheiro
- Metadolomito *bleached*
- Metabásica
- Minério willemítico
- Minério sulfetado

Quadro 01- Simbologia utilizada nos diagramas bivariantes apresentados nas figuras 45, 47 e 51.

Figura 45 - Diagramas bivariantes em escala logarítmica, apresentando correlações entre elementos e Al_2O_3 , (a) TiO_2 ; (b) K_2O ; (c) Zr, (d) Th, (e) La; (f) Ce; (g) Sm; (h) Sc; (i) Cr, (j) SiO_2 ; (l) V; (m) Ba. Óxidos estão plotados em porcentagem em peso e elementos em ppm. A simbologia utilizada está apresentada no quadro 01.

5.2 ALTERAÇÃO HIDROTHERMAL E MINERALIZAÇÃO

Zona da Falha de Vazante

Em relação aos metadolomitos e metassedimentos não alterados dois conjuntos de elementos apresentam comportamento geoquímico coerente: os elementos presentes nos carbonatos e os elementos de origem detrítica. Os metadolomitos alterados hidrotermalmente apresentam, além de elementos associados a estes dois conjuntos, assinaturas geoquímicas que indicam a presença de mais dois conjuntos de elementos, com correlações fortemente positivas entre elementos de um mesmo grupo:

- (I): Cd, Pb, Cr, Co, Hg, S
- (II): SiO₂, Fe₂O₃, W, As, Sb, V, U

A associação destas assinaturas geoquímicas com as mineralizações pode ser verificada através dos perfis com as variações composicionais de SiO₂, Fe₂O₃, MgO, Zn, Pb, Cd, Ba, Cu e LOI (perda ao fogo) em relação à profundidade, apresentado na **Figura 46**. Nestes perfis modificações composicionais bruscas na Zona da Falha são representadas por dois picos principais, caracterizados por maiores concentrações de metais e menores de MgO e LOI, e que podem ser diferenciados por:

- **Profundidades próximas a 300m:** enriquecimento em Zn, Pb, SiO₂, Fe₂O₃, Ba ($\pm$ Cu e Cd)
- **Profundidades próximas a 450m:** enriquecimento em Zn, Cd, Cu, Ba Pb

Estas diferenças são relacionadas a diferentes corpos de minério, estruturalmente condicionados, representativos das mineralizações willemítica e sulfetada, respectivamente.

Os metadolomitos alterados hidrotermalmente apresentam os elementos que caracterizam os dois tipos de mineralização, sendo o conjunto (I) (Cd, Pb, Cr, Co, Hg, S), compatível com a mineralização sulfetada e o conjunto (II) (SiO₂, Fe₂O₃, W, As, Sb, V, U), compatível com a mineralização willemítica.

A presença destes elementos nos metadolomitos alterados é variável, podendo chegar, nos metadolomitos do Membro Pamplona, a conteúdos máximos de até 356ppm de Ba, 106 ppm de Sr, 220 ppm de Cd, 2795 ppm de Pb e 11046ppm de Zn e, no metadolomito em contato com rocha metabásica até 367ppm de Ba, 284 de Cd, 239 de Pb e 8295 de Zn. Os metadolomitos do Membro Morro do Pinheiro apresentam 2702ppm de Zn, 1237ppm de Pb e 59ppm de Cd. Os metadolomitos *bleached* são enriquecidos também em As (25ppm) que representa um conteúdo maior que a média encontrada normalmente em rochas dolomíticas (1ppm).

A origem dos elementos dos dois grupos pode ser atribuída a hidrotermalismo. Alguns elementos, como o As e Sb, são considerados indicadores de hidrotermalismo (Peter & Goodfellow, 1996), ou de contribuições exalativas (Onishi, 1978).

Ba, assim como Sr, podem ser de origem hidrotermal (Arrhenius & Bonatti, 1965; Meylan *et al.*, 1981). O Sr apresenta correlação positiva com CaO, MgO, CO₂ indicando incorporação nos carbonatos (dolomita), porém não ocorre o mesmo com o bário.

A assinatura geoquímica dos metadolomitos alterados reflete similaridades com os dois tipos de mineralização. A correlação entre Zn e Cd, ou seja, entre Zn e elementos do conjunto I, característica da mineralização sulfetada, também pode ser verificada nestes metadolomitos. Difere da mineralização willemítica por apresentar correlação negativa entre SiO₂ e Zn, mas apresentam os mesmos padrões de correlação entre Zn e Fe₂O₃, SiO₂ e Cd, Co, W, As e entre Cd e Pb, Co, característicos da mineralização willemítica, como apresentado na **Figura 47**.

Figura 46 - Perfis apresentando variações composicionais de SiO₂, Fe₂O₃, MgO, Zn, Pb, Cd, Ba, Cu e P.F. (perda ao fogo) em relação à profundidade, construídos a partir de análises químicas de rocha total de amostras selecionadas ao longo da sondagem F-551-65°.

Figura 47 - Diagramas bivariantes apresentando correlações interelementares relacionadas à alteração hidrotermal em amostras de metadolomitos alterados do Membro Pamplona, Morro do Pinheiro e dolomitos *bleached*. Nos diagramas (g) a (m) também estão plotadas dados das demais amostras analisadas (metadolomitos não alterados, metapelitos e minérios). A simbologia utilizada está apresentada no Quadro 01.

De modo geral, nestes metadolomitos alterados hidrotermalmente a SiO_2 apresenta correlação positiva com elementos do conjunto II, exceto com o Fe_2O_3 , e negativa com os elementos do conjunto I. O enriquecimento em Fe_2O_3 nestes litotipos pode estar relacionado à formação da siderita, como indica a correlação com o CO_2 , e pode ser utilizado, segundo Peter & Goodfellow (1996) como indicativo de contribuição hidrotermal.

Na Figura 48, o enriquecimento em ferro, em relação aos teores de elementos considerados como de origem clástica, tais como titânio e alumínio, definem uma curva contínua entre litotipos não alterados, alterados hidrotermalmente e o minério willemítico.

Figura 48 - Diagrama ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 \times \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO})$) para amostras dos litotipos não alterados, os alterados hidrotermalmente e as amostras mineralizadas (n=23) (Boström, 1973).

No minério willemítico, no entanto, todos os elementos do conjunto II apresentam correlações positivas, incluindo Zn, SiO_2 e Fe_2O_3 (Figura 49 e 50) devido à coprecipitação de hematita e willemita.

Figura 49- Variações de Zn, SiO_2 e Fe_2O_3 em relação à profundidade, apresentadas em perfis construídos a partir de análises químicas, efetuadas pela Cia. Mineira de Metais, ao longo do trecho mineralizado amostrado através da sondagem F-551-65°. Estes perfis representam um detalhamento do primeiro trecho mineralizado apresentado na Figura 46. (A)- apresenta a variação de Zn entre 310 e 374m. (B a D) apresentam variações de Zn, SiO_2 e Fe_2O_3 no trecho entre 362 e 374m.

Figura 50 - Diagrama bivariante apresentando a correlação entre SiO_2 e Zn, no trecho mineralizado (262 a 274m), relacionada à formação da willemita.

Os elementos que ocorrem associados a ZnO , SiO_2 e Fe_2O_3 , tais como As, Sb, V e W (Figura 51) podem estar associados aos óxidos de ferro, em especial a hematita relacionada à mineralização willemítica. O conteúdo de V no minério willemítico (22 a 207ppm) é comparável ao conteúdo médio de minérios hematíticos (10 a 250ppm) e superior a minérios sideríticos (20ppm) descritos por Landergren (1978).

O ZnO em amostras do minério willemítico apresenta correlação negativa com Sr e Ba, Co e com os elementos presentes nos carbonatos, tais como, MgO , CaO e CO_2 .

O Cd, que mantém o comportamento coerente com os elementos do conjunto I, apresenta correlação negativa com o conjunto SiO_2 , V, W, Sb, As e U.

Nas amostras dos corpos **sulfetados** o Zn está presente principalmente na forma de esfalerita, apresentando correlação positiva com o enxofre e negativa com SiO_2 .

Em relação aos elementos traços presentes nesta mineralização, Cd, Pb, Cr e Hg apresentam correlações positivas com o Zn.

Alguns elementos do grupo I, entretanto, que apresentam comportamento geoquímico coerente nos metadolomitos alterados não apresentam correlações nas amostras sulfetadas e podem ser correlacionados a outros elementos. Assim, Ag, Cu, Co, Ni, Ba apresentam correlações positivas entre si, mas correlações negativas com o zinco, o chumbo, o cromo e o mercúrio, como apresentado na Figura 51, que apresenta diagramas bivariantes para amostras dos dois tipos de mineralização.

5.2.1 Geoquímica dos elementos terras-raras (ETR)

Os elementos terras raras constituem um conjunto de elementos com números atômicos entre 57 e 71, com comportamento geoquímico coerente devido a similaridade de raios iônicos que resulta em estado de oxidação tripositivo. Processos geológicos, no entanto, podem fracionar estes elementos concentrando elementos terras raras leves (ETRL; La a Eu) ou terras raras pesadas (ETRP; Gd a Lu), que geralmente apresentam ligações mais fortes e constituem complexos mais estáveis, devido aos seus raios iônicos maiores que resultam em potenciais de ionização mais altos. Separações de elementos individuais também podem ocorrer durante processos geológicos, resultando em deficiências ou excessos de Ce e Eu comparados com o padrão de ETR normalizado pelo condrito, refletindo a oxidação do Ce para estado tetravalente ou redução do Eu para estado divalente (Bau & Moler, 1991; Lottermoser, 1992).

Existem inúmeros trabalhos que mostram que os ETR podem ser mobilizados durante processos de alteração hidrotermal, tais como os de Morgan & Wandless (1980), Baker & De Groot (1983); Graf (1984); Barret *et al.* (1990); Lottermoser (1992); Reczko (1995); Peter & Goodfellow, (1996); Melcher *et al.* (1996), e segundo Lottermoser (1992), o comportamento geoquímico dos elementos terras raras é influenciado por todos os processos importantes envolvidos na formação de depósitos hidrotermais, tais como, interação fluido-rocha, precipitações, adsorção, mudanças na temperatura do fluido, pressão, pH, Eh, alcalinidade e concentração de ligantes. Desta forma os ETR são traçadores efetivos de processos físico-químicos e da química *redox* (Peter & Goodfellow, 1996).

A mobilidade destes elementos, em geral, aumenta com o aumento de razões fluido/rocha e com a intensidade da alteração. O conteúdo de ETR no fluido hidrotermal e a adsorção dos elementos durante a alteração pode influenciar o transporte de grupos de elementos (LRRE ou HREE) a partir da sua localização original, enquanto mudanças de temperatura e Eh podem determinar a mobilidade do Eu e Ce, responsável pelas anomalias (Sverjensky, 1984, Bau & Möler, 1991, Lottermoser, 1992).

Os sulfetos não bons hospedeiros de ETR (Graf, 1984), e as concentrações destes nas amostras dos corpos sulfetados são inferiores aos limites de detecção das técnicas utilizadas. Amostras dos metadolomitos, metassedimentos e do minério willemítico, no entanto, podem fornecer informações sobre a distribuição dos ETR.

Os metadolomitos, por serem rochas bastante reativas comparadas com rochas silicáticas podem refletir processos diagenéticos, desenvolvimento de zonas de cisalhamento ou metamorfismo de baixo grau.

Nas rochas não alteradas os elementos ETR apresentam correlação positiva com elementos de origem detrítica e correlação negativa com Zn e Pb. Fortes enriquecimentos em LRRE e anomalias negativas de Eu podem ser observados em amostras normalizadas pelos condritos, (segundo valores de Sun & Mc Donough, 1989), mais pronunciadas nos metadolomitos (**Figura 52a e b**).

Segundo Peter & Goodfellow (1996) enriquecimentos em ETRL são típicos de sedimentos e materiais crustais e anomalias negativas de Eu podem ter sido causadas por ausência de plagioclásio, que hospeda com frequência Eu. A assinatura geoquímica das rochas não alteradas pode ser considerada como caracteristicamente detrítica.

A ausência de anomalia negativa de Ce, nestes metadolomitos, característica de litotipos formados em equilíbrio com a água do mar pode ser relacionada:

- com a idade da sedimentação, visto que anomalias de Ce não são comuns em rochas sedimentares pré-cambrianas devido a baixa fugacidade de oxigênio;
- não preservação de condições oxidantes durante processos diagenéticos, hidrotermais e/ou metamórficos.

Os metapelitos (ardósias, folhelhos e metamargas) apresentam correlação positiva entre as razões La/Sm x Sm/Lu, apresentando proporcionalidade entre enriquecimento em terras raras leves e empobrecimento em terras raras pesadas, o que não se verifica em relação a amostras de ardósias presentes na zona de falha.

Os litotipos alterados na zona de Falha são fortemente empobrecidos em elementos HREE (**Figura 52c**) e no minério willemítico estes elementos estão abaixo do limite de detecção, indicando que o processo de alteração hidrotermal relacionado a esta mineralização fracionou ainda mais os elementos terras raras.

Nos litotipos alterados não ocorre correlação entre elementos terras raras e elementos de origem detrítica.

As razões La/Sm, Sm/Lu e Eu/Sm são semelhantes para metadolomitos não alterados e

alterados (5,45 e 5,52). Porém, as relações destas razões são modificadas, como, por exemplo, a correlações entre as razões La/Sm e Eu/Sm verificadas nos metadolomitos alterados e inexistentes nos litotipos não alterados.

A razão La/Sm é levemente mais alta nos metadolomitos *bleached* (6,90) e muito mais altas em amostras do minério willemítico, que apresenta valores médios de 9,25, e máximos de 13,0, em amostra do minério willemítico com maior porcentagem de hematita (até 30%) o que representa um aumento de La desproporcional ao de Sm, o que não se verifica em outros litotipos.

No minério willemítico, os valores de La/Sm, assim como os de La (Figura 52d), podem ser correlacionados com W, As, Sb, ZnO, SiO₂, Fe₂O₃ e Pb que constituem um grupo com comportamento geoquímico coerente relacionado à silicificação e com a mineralização willemítica. Assim, a alteração hidrotermal relacionada à mineralização willemítica resultou no enriquecimento de ETRL, presentes nas amostras inalteradas devido à contribuição detrítica, e resultou no empobrecimento progressivo de HREE, cujos valores estão abaixo do limite de detecção no minério willemítico.

Figura 52- Distribuição de elementos terras raras (ETR) normalizados pelo condrito segundo valores de Sun & Mc Donough (1989). (A) metapelitos dos Membros Pamplona e Morro do Pinheiro- (B) metadolomitos do membro Pamplona - (C) - metadolomitos alterados do Membro Pamplona e metadolomitos bleached. (D) diagrama bivalente apresentando correlação entre Pb e La, em amostra do minério willemítico. A simbologia está apresentada no Quadro 01.

5.3 CÁLCULOS DE BALANÇO DE MASSA

As alterações hidrotermais verificadas nas rochas hospedeiras da mineralização na zona de falha, podem anteceder, acompanhar ou mesmo serem posteriores aos principais eventos mineralizantes, conforme o quadro paragenético estabelecido pelos estudos petrográficos. O estudo destas alterações, entretanto, pode fornecer informações sobre os fluidos que atuaram na zona de falha e suas relações com os processos mineralizantes.

O fluxo de fluidos hidrotermais na zona de falha resultou em brechamento por infiltração de cimentos químicos e grande número de veios, que representam significativa inflação volumétrica. Este aumento de volume, no entanto, pode não estar relacionado a uma alteração pervasiva, na qual as mudanças de concentrações dos elementos pode ser calculada, após a identificação dos elementos imóveis, pelo método de balanço de massa proposto por Gresens (1967), que assume que a mudança de volume é um fator comum a todos os componentes.

Desta forma, apesar da forte brechação ser a feição mais marcante relacionada à mineralização, serão consideradas análises de amostras homogêneas, preservadas na zona de falha, que aparentemente podem não representar as alterações mais intensas, mas apresentam evidências de alteração pervasiva.

A base teórica para a realização de cálculos de balanço de massa é dada por Gresens (1967) que apresenta equações para cálculos de ganhos e perdas de componentes a partir de análises químicas e gravidades específicas para rochas e minerais inalterados e seus equivalentes alterados. A fórmula básica para estes cálculos é:

$$X_n = [f_v(g^B/g^A)C_n^B - C_n^A]a, \text{ onde:}$$

A= amostra original inalterada, B= amostra final alterada, n = componente, g= gravidade específica, v= volume da amostra, f_v= fator volumétrico, a= massa de referência da amostra original, X= perda ou ganho de massa de um componente em relação à massa de referência, C= concentração.

Através desta equação podem ser identificados os elementos relativamente imóveis, que interceptarão $X_n = 0$ próximo a um mesmo valor de f_v (atribuído arbitrariamente e que representará o fator volumétrico da alteração). As mudanças de concentrações de elementos móveis podem então ser apresentadas em relação ao fator volumétrico.

O método utilizado neste trabalho, é o método gráfico de Grant (1986), que representa a solução simultânea da equação de Gresens (1967) para todos os componentes, através da relação linear entre a concentração final da amostra alterada e a concentração original da amostra não alterada. Através deste método todos os componentes que não apresentarem perdas ou ganhos de massa definem uma reta, a *isocon* que une pontos de igual concentração geoquímica antes e após a alteração. A inclinação desta reta define a mudança de massa na alteração e o desvio de um ponto da *isocon* define a mudança de concentração para o componente correspondente. Assim, a equação da reta *isocon* é:

$$C_i^A = (M^0/M^A)C_i^0, \text{ onde:}$$

C_i^A=concentração do elemento i na amostra alterada, C_i⁰= concentração do elemento i na amostra original; M⁰ = massa inicial, M^A = massa após a alteração

Este método pode ser utilizado ainda para representar diferentes estágios de alteração simultaneamente em um mesmo gráfico. Neste caso, cada estágio de alteração será representado por uma *isocon*.

5.3.1 Considerações sobre o balanço de massa das sequências hospedeiras da mineralização (Formação Vazante)

■ Membro Pamplona:

Para as diferentes amostras de metadolomitos analisados é possível identificar uma mesma *isocon*, considerando-se que MgO, CaO e C apresentam comportamento relativamente imóvel, definindo a reta $C^A=0.93 C^0$, que representa um aumento de massa pequeno, de aproximadamente 7%, de acordo com a Figura 53.

Embora esta representação gráfica não indique diferentes estágios de alteração sobrepostos que originariam novas *isocon*, indicam algumas diferenças nos padrões de alteração, como o comportamento relativamente imóvel de SiO₂ na amostra VZ-43, que apresenta aumentos relativos de concentração de até 900% nas demais amostras, enquanto o CO₂ e a P.F. (perda ao fogo), relacionados diretamente, apresentam ganhos nas amostras VZ-43 e F-551-I-27, mas comportamento imóvel na amostra F-364-11, que aparentemente sofreu apenas silicificação, visto

que todos os outros componentes maiores desta amostra posicionam-se na *isocon*. Considerando-se também dados referentes aos elementos menores e traços, plotados juntamente com os maiores (como óxidos) na **Figura 53b**, podemos observar que as maiores modificações nas amostras alteradas relacionam-se às concentrações de Zn e Pb, que representam aumentos de 1900% de Pb e entre 850% (F-551-I-27) e 4052% (VZ-43) de Zn.

Figura 53- Representação gráfica, através do diagrama *isocon* (Grant, 1986), do balanço de massa entre as amostras de metadolomitos do Membro Pamplona (F-551-K, amostra inalterada e F-364-11, F-551-I-27 e VZ-43, amostras alteradas). O melhor alinhamento dos pontos define uma *isocon* com inclinação 0.93, representando um aumento de massa de 7, 6%. A - Óxidos plotados em porcentagem em peso. B- Óxidos em porcentagem em peso e elementos em 0.02 ppm.

As ardósias apresentam aumentos de massa maiores, em torno de 37%, como definido tanto pelos elementos maiores como menores relativamente imóveis (**Figura 54a, b**). Este aumento de massa deve-se principalmente ao aumento de 46% de SiO₂, 105% de Ba, 150% de Zr e aproximadamente 935% de Zn e Pb. As ardósias apresentam grandes modificações no quimismo, porém apresentam enriquecimento relativos em Zn e Pb menores.

■ Membro Morro do Pinheiro

Os metadolomitos do Membro Morro do Pinheiro apresentam alteração aproximadamente isovolumétrica, considerando-se que não há grande modificação de peso específico entre os metadolomitos alterados e não alterados. Os componentes maiores apresentam comportamento relativamente imóvel, com pequena perda de CO₂. A principal mudança nas concentrações geoquímicas é o aumento de Pb entre 495% (F-04-2) e 1181% (F-08-2), e de Zn, de aproximadamente 1950%, como apresentado na **Figura 55**.

Figura 54- Diagramas *isocon* (Grant, 1986) para as amostras de ardósias F-551-E (inalterada) e F-551-I-17 (alterada). A - Óxidos plotados em porcentagem em peso. B- Elementos em 0.02 ppm. O alinhamento dos pontos nos dois gráficos indica um aumento de massa entre 36 e 38%.

$C^A=0.99 C^0 - M^A/M^0=1.01$ - Aumento de 1% de massa

Figura 55- Diagrama *isocon* (Grant, 1986) para as amostras de metadolomitos do Membro Morro do Pineiro, F-543-36 (inalterada) e F-04-2 e F-08-2 (alterados). Óxidos estão plotados em porcentagem em peso e elementos em 0.02 ppm. A *isocon* apresenta inclinação de aproximadamente 1.00, caracterizando alteração isovolumétrica.

■ Alteração em rochas metabásicas e metadolomitos em contato.

A alteração hidrotermal da rocha metabásica milonitizada caracteriza-se por pequeno aumento de massa (3%) (Figura 56a). Enquanto Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , TiO_2 , Zr , Ni , Cr , Co , W apresentam comportamento relativamente imóvel, Fe_2O_3 apresenta perda de 33%, Ba e Sr de aproximadamente 60% enquanto MgO e $P.F.$ apresentam aumentos de 60%, Pb de 174% e Zn 212%. Estas mudanças no quimismo refletem-se em mudanças mineralógicas como a formação de minerais magnesianos hidratados (clorita pobre em ferro), destruição de ilmenita e formação de rutilo (perda Fe_2O_3), carbonatização (aumento CO_2 , $P.F.$).

Os metadolomitos em contato com estas metabásicas apresentam evidências de alteração como o mudança total da cor (de rósea a branca), precipitação de calcita em fraturas, formação de talco, serpentina e clorita. Através do balanço de massa (Figura 56b) podemos observar principalmente, uma pequena perda de massa de 6% e grande aumento da concentração de Zn (6400%).

Figura 56- Diagramas *isocon* (Grant, 1986) A - Amostras de rocha metabásica inalterada (F-466-5) e alterada (VZ-32c). Óxidos plotados em porcentagem em peso e elementos em 0.05ppm. B - Amostras de metadolomitos em contato com rocha metabásica (F-466-3 e F-568-4) e metadolomito inalterado do Membro Morro do Pineiro (F-543-36). apresentando dados em óxidos em porcentagem em peso e elementos em 0.02 ppm.

Em todos estes litotipos, mas sobretudo nos metadolomitos a alteração é aproximadamente isovolumétrica, e caracteriza-se pelo aumento de Zn e Pb que são fortemente mobilizados na zona de cisalhamento. Não ocorrem evidências, no entanto, de dolomitização na

zona da falha, como aumento de MgO e a silicificação é verificada apenas em amostras do Membro Pamplona. Nos metadolomitos, em geral, poucas mudanças no quimismo podem ser notadas. Parece mais provável, portanto, que as alterações relacionadas à mineralização não apresentem um caráter fortemente pervasivo, mas estejam confinadas a estruturas favoráveis, especialmente extensionais onde alojam-se os veios e a própria mineralização.

5.3.2 Considerações sobre o balanço de massa das mineralizações

■ Minério willemítico - Hipótese 01- Formação a partir dos corpos sulfetados

Se considerarmos a possibilidade de formação da mineralização a partir da alteração hidrotermal dos corpos sulfetados, teremos uma situação hipotética na qual o conteúdo de CaO, MgO e C total não sofrem modificações, mas suas concentrações tornam-se muito menores devido a mudanças de massa bastante significativas. A "imobilidade" destes elementos define nesta situação duas possíveis *isocon*, que representam dois estágios de alteração hidrotermal sucessivos.

A primeira *isocon* representa uma alteração caracterizada por perda de massa de aproximadamente 56%, devido a perda de componentes voláteis (P.F.), como CO₂, enxofre indicando, descarbonatização, como representado na **Figura 57a**. A **Figura 57b** mostra ainda que ocorre significativa perda de Zn, Ba, Pb e Cd (este último não representado devido à escala). A silicificação não representa neste primeiro estágio um processo significativo, entretanto, a entrada de Fe₂O₃ pode representar um ganho de 700%.

A *isocon* da amostra VZ-82, bastante milonitizada, definida pelos mesmos componentes da amostra anterior, indica, ao contrário da primeira, um aumento de massa de 23% em relação à rocha sulfetada, o que deve-se, principalmente, à entrada de SiO₂ em torno de 40% e Fe₂O₃, que atinge 1500%. Esta grande entrada de Fe₂O₃ no sistema está relacionada, como indicam os estudos petrográficos, aos últimos estágios de alteração hidrotermal, caracterizado por grande formação de hematita e clorita nos planos de cisalhamento, sendo posterior a principal geração de willemita.

Figura 57- Diagramas *isocon* (Grant, 1986) para amostras dos corpos sulfetados (VZ-29g) e amostras de minério willemítico (VZ-80 e VZ-82) apresentando duas *isocon* ($C^A=1.75 C^0$ e $C^A=0.81 C^0$). A - Estão plotados apenas os óxidos em porcentagem em peso. B- Estão apresentados os óxidos em porcentagem em peso e elementos traços em 0,02ppm.

Considerando este balanço, a amostra de minério willemítico mais milonitizada (VZ-82) representa, em relação à menos milonitizada, (VZ-80) um aumento de massa de 250%, como representado pela *isocon* (1) definida por MgO, CaO, CO₂, P.F., Sr e Ba no diagrama da **Figura 58**. Este indica ainda que as principais mudanças na amostra VZ-82 decorrentes do cisalhamento são a entrada de SiO₂, Fe₂O₃ e ZnO. O aumento de SiO₂ e ZnO é o mesmo (200%), podendo definir uma *isocon* (2), na qual se alinhariam todos os componentes com este mesmo aumento.

Figura 58- Diagramas *isocon* (Grant, 1986) para amostras de minério willemítico (VZ-80 e VZ-82) apresentando as *isocon* (1) e (2). - Os óxidos estão plotados em porcentagem em peso e os elementos em ppm.

Neste caso, estes componentes apresentam um comportamento *relativamente imóvel*, não em relação à mudança de massa, mas por apresentarem comportamento semelhante, isto é, sem alteração na razão entre as concentrações dos dois elementos.

■ Mineralização willemítica - Hipótese 02 - Formação hidrotermal na zona de cisalhamento.

Se considerarmos outro caso hipotético no qual a alteração progressiva das rochas hospedeiras resultem em mineralização willemítica, teremos o mesmo padrão de alteração, definido pelos elementos maiores nos dolomitos alterados do Membro Pamplona (VZ-43).

Neste caso, quatro *isocon* podem ser definidas, representando um processo de aumento de massa sucessivo, até a substituição quase total da rocha original, devido à entrada de SiO_2 , Fe_2O_3 e ZnO (Figura 59a). O diagrama *isocon* com os elementos menores e traços (Figura 59b) apresenta pouca correlação com o observado para os elementos maiores. Se considerarmos as *isocon* com a mesma inclinação definida pelos óxidos, W, Ba e Sr teriam comportamento relativamente imóvel para o metadolomito alterado (VZ-43) e para o minério willemítico (F-551-I-24) apenas Ba e Sr. Todos as amostras teriam significativos aumentos de As, V, Cd, Co, Cu e W (este último somente não apresenta aumento na amostra VZ-43). O comportamento imóvel em relação ao Ba e Sr também caracteriza a alteração da amostra VZ-82 em relação à amostra VZ-80, como apresentado na Figura 58.

Figura 59- Diagramas *isocon* para amostras de metadolomito alterado (VZ-43) e minério willemítico (F-551-I-24, VZ-80 e VZ-82) apresentando quatro *isocon*. A - Estão plotados apenas os óxidos em porcentagem em peso. B- Estão apresentados os óxidos em porcentagem em peso e elementos traços em 0,02ppm.

6 ISÓTOPOS ESTÁVEIS

A geoquímica de isótopos estáveis tornou-se, a partir da década de 1960, parte integrante dos estudos de depósitos minerais, sendo fundamental, segundo Ohmoto (1986), para a mudança dos conceitos genéticos relacionados a estes depósitos, levando à revisão dos processos relacionados às mineralizações (anteriormente relacionados principalmente ao magmatismo) e à consideração de possíveis sobreposições destes.

O reconhecimento de fluidos de diferentes origens, tais como os derivados de águas meteóricas ou os liberados durante processos diagenéticos e metamórficos, e de histórias hidroquímicas distintas, incluindo **mistura de fluidos**, processos de interação **fluido-rocha** (especialmente, envolvendo as águas meteóricas e do mar) e de magmas com a crosta superior permitiram classificações e discussões sobre a gênese dos depósitos sob o ponto de vista hidroquímico (Taylor, 1987).

Os estudos isotópicos, no entanto, dependem tanto do conhecimento dos mecanismos e magnitude do fracionamento isotópico durante os vários processos geoquímicos como do embasamento representado pelo conhecimento das demais características geológicas do depósito estudado.

O conhecimento prévio das relações entre fases minerais e seus campos de estabilidade, da distribuição de elementos traços, características das inclusões fluidas, além do conhecimento necessário de paleogeografia, estrutural, ambiente tectônico, podem viabilizar a discriminação dos processos que resultam nas assinaturas isotópicas obtidas para determinadas associações minerais.

Como diferentes processos geológicos podem produzir características isotópicas semelhantes, e os mesmos processos geoquímicos podem produzir características isotópicas completamente distintas em condições diferentes de estado *redox*, pH, temperatura, etc, os dados isotópicos sozinhos não podem dar uma resposta única aos problemas geológicos, especialmente quando os dados são limitados para isótopos de um elemento (Ohmoto, 1986).

A utilização dos isótopos estáveis de forma integrada com os estudos de outras características do depósito, no entanto, possibilitam a obtenção de importantes parâmetros relacionados à gênese de depósitos hidrotermais (Rye & Ohmoto, 1974; Ohmoto & Rye, 1979; Ohmoto, 1986; Taylor, 1987), tais como:

- Condições físicas (temperatura, pressão e profundidade) de formação;
- Aspectos hidrológicos do sistema, incluindo origem e massa dos fluidos, geometria dos sistemas, duração da atividade hidrotermal;
- Fonte dos constituintes, especialmente S, C e metais;
- Composição química dos fluidos mineralizantes, especialmente condições de Eh, relação sulfato/sulfeto, pH, relação CO_2/CH_4 ;
- Mecanismo de transporte de metais e enxofre, deposição do minério;
- Origem e processos magmáticos envolvidos;

Os isótopos de O, H, C e S apresentam importantes diferenças em relação à variação isotópica, equilíbrio isotópico e efeitos cinéticos durante a própria mineralização, tendo aplicações, conseqüentemente, distintas.

Isótopos de O e H são importantes para aferir condições hidrológicas, visto que nos fluidos hidrotermais, a água é o componente predominante, assim como oxigênio e hidrogênio, sendo negligenciável a quantidade desses elementos removida do fluido hidrotermal com a precipitação de minerais, comparada às quantidades contidas no fluido.

Com o conhecimento do fracionamento isotópico entre fluidos e minerais ($\ln 10^3 \alpha_{\text{mineral-H}_2\text{O}}$), é possível a estimativa da composição isotópica δD e $\delta^{18}\text{O}$ de fluidos coexistentes com minerais analisados.

As causas da variação isotópica destes isótopos são relacionadas a processos de vaporização, condensação (refletindo condições de temperatura), mistura de fluidos e interação $\text{H}_2\text{O}/\text{rocha}$.

A concentração de C e S, por sua vez, é pequena nos fluidos e a variação isotópica destes elementos observada no depósito pode ter resultado da formação de minerais. Em geral, a especificação de carbono e enxofre nos fluidos varia muito e o equilíbrio isotópico é dificilmente estabelecido entre espécies de fluidos ou entre fluidos e minerais precipitados (Ohmoto, 1986).

A determinação da história geoquímica da formação dos minérios pode ser feita através destes isótopos, visto que as composições isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{34}\text{S}$ são fortemente controladas por

fO_2 e pH (Ohmoto, 1972, Ohmoto & Rye, 1979), ou seja, pelos vários mecanismos (biológicos ou não) que determinam os estados *redox*, sendo necessário no entanto, o conhecimento da magnitude dos efeitos cinéticos isotópicos que acompanham as reduções e dos fatores de fracionamento entre espécies oxidadas e reduzidas, que apresentam tendência de enriquecimento de isótopos mais pesados nos componentes de estágios oxidados (Ohmoto, 1986).

Isótopos de carbono e enxofre não refletem necessariamente a mesma história geoquímica que os metais, podendo ser fixados durante a diagênese por atividade de bactérias em sedimentos, enquanto os metais podem ter sido introduzidos no sistema por fluidos hidrotermais a temperaturas maiores, posteriormente. No entanto, a geoquímica destes isótopos é uma parte essencial da pesquisa dos depósitos minerais (Ohmoto, 1986).

As determinações de razões isotópicas (C, O e S), apresentadas no **Anexo 04**, realizadas em rochas alteradas e não alteradas e minerais hidrotermais (ganga e minério) do **depósito de Vazante**, possibilitam, através da interação com os estudos apresentados previamente, a indicação de alguns parâmetros importantes para a compreensão de processos e condições envolvidos na gênese do depósito.

Isótopos de O, C e S serão utilizados nos estudos geotermométricos, conjuntamente com dados de quimismo mineral, possibilitando a determinação de intervalos de temperatura de formação para as principais associações relacionadas com as mineralizações.

A composição de $\delta^{18}O$ determinada em carbonatos, óxidos e silicatos (incluindo a willemita) e $\delta^{13}C$ em carbonatos, podem indicar a composição isotópica dos fluidos em equilíbrio com os minerais. A utilização integrada das características fluidais de C e O possibilitam, ainda, o modelamento dos processos responsáveis pela deposição dos minerais.

O estudo dos isótopos de enxofre, ainda preliminar, indicam parâmetros químicos relacionados a mineralização sulfetada e a origem do enxofre, como descrito a seguir.

As notações utilizadas foram previamente apresentadas conjuntamente com a descrição dos métodos empregados.

6.1 GEOTERMOMETRIA

Os estudos geotermométricos podem fornecer um dos principais parâmetros para a compreensão da natureza dos processos relacionados às mineralizações.

A aplicação dos geotermômetros baseados no **quimismo mineral** ou nos **isótopos estáveis**, requer, previamente, uma seleção dos pares minerais a serem utilizados, que deve satisfazer algumas condições, tais como:

- a existência de boas calibrações dos coeficientes de partição entre elementos (no caso de geotermômetros baseados na química mineral) ou dos fatores de fracionamento (para isótopos estáveis) para os minerais de interesse;
- fatores de fracionamento ou coeficientes de partição fortemente dependentes da temperatura;
- o par mineral deve representar espécies em equilíbrio no tempo de deposição que não sofreram modificações das suas composições (isotópicas e químicas) desde sua formação (Ohmoto, 1986; Bortnikov *et al.*, 1995).

O reconhecimento de assembléias em equilíbrio, entretanto, pode ser difícil. O critério inicial tem como base o estudo das feições texturais (Barton *et al.*, 1963, Barton & Skinner, 1979, Barton, 1982), assumindo-se usualmente que pares minerais precipitados simultaneamente estão em equilíbrio entre si porque precipitaram-se em equilíbrio com o fluido mineralizante. Cristais zonados, entretanto, podem apresentar desequilíbrios entre núcleo e borda, devido a modificação do fluido durante a formação do mineral. Korzhinskii (1959) propõe ainda um conceito diferente de assembléia em equilíbrio, que pode incluir não somente minerais precipitados simultaneamente, como alguns depositados antes, coexistentes com eles (equilíbrio em mosaico).

Evidências de equilíbrio textural indicam equilíbrio químico em muitos depósitos (Bortnikov *et al.*, 1995), porém a existência de equilíbrio químico não implica necessariamente em equilíbrio isotópico, embora pares minerais formados a partir de soluções uniformes em relação à temperatura e composição química, possam ser úteis como geotermômetros baseados no fracionamento de isótopos estáveis (Rye & Ohmoto, 1974).

Os critérios utilizados para discernir que uma assembléia mineral atingiu e manteve o equilíbrio isotópico, segundo O'Neil (1986) são: a falta de inversões (*reversals*) na ordem de enriquecimento do isótopo pesado entre fases coexistentes de uma assembléia definida

termodinamicamente e a concordância da temperatura.

Alguns métodos utilizados para averiguar a existência de equilíbrio isotópico, incluem métodos gráficos como o de Deines (1977), como os diagramas δ - δ , nos quais as razões isotópicas de amostras diferentes que caem na mesma linha com inclinação de 45°, podem indicar que os minerais estão em equilíbrio porque a reta pode representar um fracionamento (Δ) constante e corresponder a uma mesma temperatura.

A concordância de temperatura, entretanto, é considerado o melhor método para averiguar se o equilíbrio foi mantido, e pode ser realizada através da comparação de elementos traços e padrão de fracionamento isotópico com temperaturas de homogeneização de inclusões fluidas (Bortnikov *et al.*, 1995). A comparação das temperaturas obtidas por diferentes métodos pode indicar situações de equilíbrio, mas problemas analíticos podem também causar variações nos resultados, dificultando as interpretações.

6.1.1 Aplicação de geotermômetros ao estudo das mineralizações zincíferas de Vazante

Devido à natureza das rochas hospedeiras, durante os processos de alteração hidrotermal são formados poucos pares minerais que satisfazem todos os pré-requisitos para sua utilização como geotermômetros, sobretudo para as calibrações existentes baseadas na química mineral.

A presença de clorita nas rochas metabásicas milonitizadas pode potencialmente ser utilizada para indicar condições de temperatura, segundo a calibração de Cathelineau (1988), tornando-se bastante útil na ausência de outros pares.

Nas rochas hospedeiras os diferentes estágios de alteração resultaram na formação principalmente de carbonatos (dolomita, ankerita e siderita) que apresentam uso limitado como geotermômetros que utilizam razões isotópicas porque os fatores de fracionamento entre eles usualmente não são sensíveis à temperatura, segundo Ohmoto (1986). Excetuam-se os pares dolomita-calcita e siderita-calcita (Sheppard & Schwarcz, 1970, Northrop & Clayton, 1966 e Friedman & O'Neil, 1977, Bouzenoune & Lécalle, 1997), mas que, raramente podem ser encontrados em equilíbrio nos litotipos estudados, sendo a calcita, geralmente, uma fase tardia. Deste modo, o geotermômetro dolomita-calcita apenas será utilizado para a amostra F-466-3, como discutido a seguir.

Os geotermômetros mais úteis para o estudo das alterações hidrotermais envolvem outras fases como quartzo e hematita, presentes principalmente como minerais de ganga, podendo indicar, em alguns casos, condições próximas às da mineralização associada.

Para estimativas da temperatura da mineralização sulfetada serão utilizados geotermômetros baseados no coeficiente de partição de cádmio entre esfalerita e galena (Geletii *et al.*, 1979) e no fracionamento dos isótopos de enxofre determinados através de cálculos teóricos, medidas experimentais ou estimativas empíricas.

A quantificação da temperatura de formação das fases associadas à mineralização willemítica pode ser feita através da utilização do fator de fracionamento entre willemita e quartzo determinado por Zheng (1993), através de um método diferente dos citados, o método incremental modificado, que correlaciona o grau de enriquecimento em ^{18}O em um conjunto de minerais cogenéticos com as forças de ligações nos minerais, considerando as massas catiônicas e os parâmetros cristalográficos. Na **Tabela 14** estão apresentados os geotermômetros utilizados e os intervalos de temperatura para os quais as calibrações podem ser aplicadas.

Geotermômetros	Base	Calibração	T°C
Referência			
Baseados na química mineral			
Cathelineau (1988)	Al IV em cloritas	$T^{\circ}\text{C} = -61,9229 + 321,9772 (\text{Al IV})$	150-350
Geletii <i>et al.</i> (1979)	Coeficiente de partição de CdS entre galena e esfalerita	$\ln K_{\text{D}_{\text{CdS}}} = 1.663 - (26,4 (P-1) / T -),702$	350-500
Baseados no fracionamento de isótopos estáveis			
SULFETOS			
Czamaske & Rye (1974)	$\Delta\text{sp-gn}$	$10^3 \ln \alpha = 0.7 (10^6/T^2)$	275-600
Rye (1974)	$\Delta\text{sp-gn}$	$10^3 \ln \alpha = 0.7 (10^6/T^2)$	200-370
Kajiwarra & Krouse (1971)	$\Delta\text{sp-gn}$	$10^3 \ln \alpha = 0.8 (10^6/T^2)$	250-600
Kiyosu (1973)	$\Delta\text{sp-gn}$	$10^3 \ln \alpha = 8.91 (10^5/T^2)$	
Sakai (1968)	$\Delta\text{sp-gn}$	método gráfico (Figura 61)	27 -527
CARBONATOS			
Sheppard & Schwarcz (1970)	$\Delta\text{dol-cc}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{dol}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{cc}} = 0.18 (10^6/T^2) + 0.17$	100-650
Northop & Clayton (1966) e Friedman & O'Neil (1977)	$\Delta\text{dol-H}_2\text{O}$ $\Delta\text{cc-H}_2\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{dol}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{cc}} = 0.42 (10^6/T^2) + 0.39$	< 500
Becker & Clayton (1976)	$\Delta\text{qtz-sid}$	método gráfico (Figura 63)	0-727
ÓXIDOS E SILICATOS			
Zheng (1991)	$\Delta\text{qtz-hm}$	$10^3 \ln \alpha = 1.55 \times 10^6/T^2 + 9.05 \times 10^3/T - 4.82$	0-1200
Zheng (1993)	$\Delta\text{qtz-will}$	$10^3 \ln \alpha = 0.69 \times 10^6/T^2 + 4.18 \times 10^3/T - 1.75$	0-1200

Tabela 14- Geotermômetros utilizados na determinação de temperaturas para fases minerais relacionadas à alteração hidrotermal e às mineralizações. Abreviações: dol=dolomita, sid=siderita, qtz=quartzo, hm=hematita, will=willemita, frank1=franklinita com estrutura inversa ao tipo espinélio, frank2=franklinita com estrutura tipo espinélio.

■ Alteração hidrotermal nas rochas metabásicas

A relação entre temperatura e o conteúdo de AlIV no sítio tetraedral na estrutura da clorita (Cathelineau, 1988), foi estabelecida com base em estudos em diferentes campos geotermiais, mostrando concordância com temperaturas obtidas por medidas diretas através de sondas termais e a partir de inclusões fluidas. O geotermômetro pode ser utilizada para estimativa da temperatura com bons resultados tanto em estudos de processos diagenéticos, hidrotermais como metamórficos de baixa temperatura, visto que o conteúdo de alumínio no sítio tetraedral parece ser independente da litologia ou da composição do fluido.

As relações empíricas entre variáveis químicas e temperaturas foram calibradas para o intervalo de 150 a 350°C, mas extrapolações para temperaturas mais altas podem ser válidas, segundo Cathelineau (op. cit.).

A clorita nas rochas metabásicas, como descrito nos estudos petrográficos, desenvolve-se segundo a foliação S_1 relacionada ao metamorfismo na fácies dos xistos verdes, e em veios nas amostras mais milonitizadas.

A clorita pode estar presente também nos planos de falha em metadolomitos bastante milonitizados e em brechas willemíticas, em geral, sendo posterior a formação da willemita, acompanhando a hematita em um estágio tardio de alteração.

A composição da clorita, entretanto, pode representar uma limitação para sua utilização nos estudos geotermométricos. Segundo Cathelineau (op. cit.) como os minerais estudados experimentalmente tinham composições comuns, torna-se difícil a utilização das correlações estabelecidas no estudo de minerais com valores altos de atividades de Fe, Zn e Cr.

As amostras de Vazante apresentam dois tipos distintos de clorita: **clinocloro zincífero**, presente na brecha willemítica e **peninnita** nas metabásicas (Figura 60).

AMOSTRA	ZnO	AlIV	T °C
Metabásica			
VZ-32-C1-1	0,160	1,41	391,42
VZ-32-C1-2	0,080	1,38	381,77
VZ-32-C1-3	0,128	1,43	399,80
VZ-32-C1-5	0,177	1,38	383,05
VZ-32-C1-6	0,056	1,36	377,26
VZ-32-C2-7	0,355	1,51	424,91
VZ-32-C2-9	0,407	1,48	414,61
Brecha willemítica			
VZ-13-C2-1	18,177	2,17	635,49
VZ-13-C2-2	19,100	2,09	609,73
VZ-13-C2-3	19,683	2,12	620,35
VZ-13-C2-4	17,431	2,13	622,93
VZ-13-C2-5	18,990	1,99	578,82
VZ-13-C2-6	19,236	1,78	510,24
VZ-13-C2-7	18,147	1,99	579,46
VZ-13-C2-8	16,695	2,12	621,00

Tabela 15 - Temperaturas obtidas pelo geotermômetro proposto por Cathelineau (1988), com base em valores de Al IV na fórmula da clorita.

Figura 60- Classificação das cloritas das amostras da metabásica (VZ-32), em verde e da brecha willemítica (VZ-13) em magenta.

O conteúdo de ZnO no clinocloro pode chegar a 19%, o que impossibilita a utilização da calibração de Cathelineau (1988) para esta clorita. Como pode ser observado na **Tabela 15**, sua utilização resultaria em temperaturas bastante improváveis (510 a 635°C), considerando-se o contexto geológico.

A utilização do geotermômetro para a clorita da rocha metabásica indicam temperaturas entre 377 e 425 °C, coerentes com as condições de metamorfismo na fácies dos xistos verdes, mas provavelmente altas para o desenvolvimento da milonitização a qual estão relacionadas. Os valores mais altos, entretanto, correspondem exatamente às amostras com maior conteúdo de Zn, sendo considerados, portanto, com ressalvas.

■ **Alteração nos metadolomitos em contato com rochas metabásicas**

A composição isotópica da calcita formadas em planos de falha no metadolomito em contato com a rocha metabásica apresenta valor de $\delta^{13}\text{C}$ muito negativo comparado às características isotópicas dos demais carbonatos. O metadolomito alterado, descolorido, em contato com a rocha metabásica também apresenta características isotópicas distintas dos metadolomitos dos Membros Pamplona e Morro do Pinheiro, relacionadas à interação com os fluidos na zona da falha. Assumindo-se que a recristalização deste metadolomito e a precipitação da calcita são produtos do mesmo processo hidrotermal, e foram formados em equilíbrio com os mesmos fluidos, podemos utilizar o fracionamento de isótopos de carbono e de oxigênio entre dolomita e calcita, para estimar a temperatura de formação da calcita e da recristalização.

Utilizando calcita e metadolomito da amostra F-466-3, obtivemos temperaturas de 286°C, pelo geotermômetro de Sheppard & Schwarcz (1970) e 316°C pelos geotermômetros de O'Neil *et al.* (1969) e Norhtrop & Clayton (1966).

Estes valores são um pouco mais baixos do que os inferidos pela utilização de clorita na metabásica (~377°C).

■ Mineralizações e alterações associadas

■ Mineralização sulfetada

Como determinações de razões $\delta^{34}\text{S}$ foram realizadas para apenas um par cogenético de esfalerita e galena, as temperaturas obtidas utilizando-se os diferentes fatores de fracionamento existentes (Tabela 16) representam dados preliminares, não representativos de todas as gerações de sulfetos.

Para o par da amostra VZ-29g, a relação $\delta^{34}\text{S}_{\text{ZnS}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{PbS}}$ esperada em condições de equilíbrio isotópico é mantida e o valor de Δ entre esfalerita e galena é de 2,6, ou seja, menor que o esperado a 150°C (3,7), o que pode representar situações de equilíbrio a temperaturas mais altas, embora Ohmoto (1986) observe que valores de $\Delta < 3,7$ são encontrados comumente em depósitos formados em temperaturas inferiores a 200°C, nos quais a cinética das reações é muito lenta e situações de desequilíbrio bastante comuns.

Como dificilmente é possível a certificação do equilíbrio isotópico, a utilização dos geotermômetros baseados no fracionamento dos isótopos de enxofre devem ser utilizados conjuntamente com outros.

Para a mineralização sulfetada de Vazante o geotermômetro baseado no coeficiente de partição de cádmio entre esfalerita e galena (Geletii *et al.*, 1979) foi tentativamente utilizado. Este geotermômetro, entretanto, foi calibrado para temperaturas entre 350-500°C, e, embora sua utilização possa ser validada para temperaturas menores que 300°C conforme Bortnikov *et al.* (1995), estudos experimentais e comparações com temperaturas de homogeneização obtidas por estudo de inclusões fluidas ainda devem ser realizadas.

Os pares de sulfetos utilizados na estimativa das temperaturas por este geotermômetro representam uma das fases principais de mineralização, *stratabound*, (amostra VZ-29g) e a remobilização dos sulfetos nas brechas cataclásticas, onde substituem a willemita (amostras VZ-29g e VZ-30). As temperaturas obtidas estão apresentadas na Tabela 16.

Amostras	Geotermômetro	T (°C)
Baseado no fracionamento dos isótopos de enxofre entre esfalerita e galena		
VZ-29g	Sakai (1968).	330
VZ-29g	Kiyosu (1973)	312
VZ-29g	Kajiwarra & Krouse (1971)	282
VZ-29g	Czamaske & Rye (1974)	246
VZ-29g	Rye (1974)	246
Baseado no coeficiente de partição de CdS entre esfalerita e galena		
VZ-29g	Geletii <i>et al.</i> (1979)	317
VZ-29g	Geletii <i>et al.</i> (1979)	127
VZ-30	Geletii <i>et al.</i> (1979)	110

Tabela 16- Temperaturas aproximadas obtidas através de diferentes geotermômetros para o par esfalerita-galena.

A Figura 61, apresenta fatores de fracionamento teóricos (Sakai, 1968) e experimentais (Czamaske & Rye, 1974).

Figura 61 - Fatores de fracionamento de isótopos de enxofre ($1000\ln\alpha$) entre várias espécies como função de T. (A) - Cálculos de Sakai (1968), (B) Resultados experimentais de Czamaske & Rye, (1974). Quadrados preenchidos (■) representam valores de fracionamento entre esfalerita (sp) e galena (gn) da amostras VZ-29g (Figura modificada de Kyser, 1987).

Os diferentes resultados refletem discrepâncias entre fatores de fracionamento teóricos e experimentais, devido, segundo Kyser (1987), à utilização de fases ideais, sem soluções sólidas, nas calibrações teóricas. As diferentes temperaturas obtidas, entretanto, são bastante próximas, considerando-se o erro estimado de 50°C, para os geotermômetros baseados no fracionamento isotópico de enxofre, segundo Ohmoto (1986). A temperatura obtida para a fase principal de mineralização sulfetada pelo geotermômetro de Geletii *et al.* (1979) também está dentro do intervalo de temperatura estabelecido pelos demais geotermômetros, podendo refletir condições de equilíbrio.

Os valores mais baixos (110-127°C), atribuídos à remobilização dos sulfetos devido à cataclase representam condições compatíveis com a remobilização da esfalerita, menos dúctil, e representam temperaturas inferiores à da formação da willemita cataclásada.

■ Mineralização willemítica

A assembléia típica de alteração hidrotermal relacionada à mineralização willemítica é constituída por dolomita-siderita-hematita-quartzo (Tabela 17), que repete-se em várias gerações, relacionadas a diferentes estágios de alteração.

Amostras	quartzo	willemita	franklinita	hematita	siderita	dolomita
F-551-I-19	+22,24					+18,87
F-551-I-26					+21,29	
F-551-I-28				+0,61	+19,39	+19,58
F-551-I-30		+13,8		+1,16	+20,24	+17,43
F-551-I-35		+12,29				
F-551-10			+9,66		+21,58	
VZ-29g	+18,71	+10,95				
VZ-16					+20,22	
VZ-05	+24,04					+16,44?

Tabela 17- Razões isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$ em ‰ SMOW) dos minerais coexistentes nas amostras alteradas hidrotermalmente e mineralizadas.

Nas amostras acima (Tabela 17) a coexistência dos minerais hidrotermais não representa necessariamente parâgeneses em equilíbrio. A escolha dos pares utilizados para estudos geotermométricos foi direcionada pelos estudos petrográficos, que indicam substituições de minerais de uma mesma amostra ou um contexto microestrutural semelhante para minerais de amostras distintas. Possíveis situações de equilíbrio foram testadas através de gráficos δ - δ , nos quais as razões de $\delta^{18}\text{O}$ dos pares minerais em equilíbrio aproximam-se da reta com inclinação de 45° (Figura 62). Considerando-se estas retas como isothermas, os pares minerais que distanciam-se destas podem representar situações de desequilíbrio como o par quartzo-siderita (F-551-I-19/I-28), ou estarem equilibrados a temperaturas diferentes como pode ser o caso das amostras F-551-I-19/F-551-I-26 e VZ-05/VZ-16, que representam estágios distintos de formação dos minerais.

O estágio de alteração que acompanha a mineralização pode ser representado pelos pares siderita-quartzo (F-551-I-26/ F-551-I-19) e quartzo-hematita (F-551-I-19/F-551-I-30), que representam a ganga da mineralização willemítica.

Figura 62- Diagramas δ - δ . A- pares quartzo-willemita, B- pares quartzo-siderita e C- pares quartzo-hematita.

A utilização do geotermômetro baseado no fracionamento isotópico de siderita e quartzo, pelo método gráfico de Becker & Clayton (1976) apresentado na Figura 63, possibilita a estimativa de uma temperatura aproximada de 261 °C.

Figura 63 - Fracionamentos de isótopos de oxigênio entre quartzo e vários minerais como função da temperatura. (A) - Calibração teórica de Becker & Clayton (1976) para quartzo e siderita. Quadrados preenchidos (■) representam valores de fracionamento entre quartzo e siderita das amostras F-551-I-19/F-551-I-26 e VZ-05/VZ-16. (Figura modificada de Kyser, 1987).

Através da calibração estabelecida por Zheng (1991) pelo método incremental modificado, obtivemos para o par quartzo-hematita temperatura de aproximadamente 206°C referente ao par F-551-I-19/F-551-I-30 e temperaturas de 254°C para o par VZ-29g/F-551-I-28.

Os estudos petrográficos indicam possíveis relações de equilíbrio entre willemita e quartzo coexistentes na amostra VZ-29, e entre quartzo da amostra F-551-I-19 e willemita da amostra F-551-I-30 (Figura 62).

A utilização da calibração de Zheng (1993) resulta em temperatura de 294°C para o primeiro par, que representa a primeira geração de willemita, e de 263°C para o segundo, representando um intervalo estreito de temperaturas para a formação da willemita. Este último valor é idêntico ao estimado através do geotermômetro quartzo-siderita para a mesma amostra de quartzo. Entretanto, as temperaturas obtidas pelo geotermômetro hematita-quartzo são aproximadamente 50°C menores que as obtidas pelo geotermômetro willemita-quartzo (Tabela 18) para as mesmas amostras de quartzo.

Estas diferenças são maiores que a soma de erros estimadas por Zheng (1991, 1993) como sendo de aproximadamente 5%, para os cálculos de fatores de fracionamento baseados no método incremental modificado, decorrentes da fixação de parâmetros da estrutura cristalina, exatidão dos fatores termodinâmicos de isótopos de oxigênio para sistemas de referência, suposição de coeficientes de ligação e uso de aproximação polinomial nos cálculos. Estas diferenças podem refletir erros sistemáticos na obtenção das razões isotópicas de hematita ou desequilíbrio isotópico entre quartzo e hematita.

■ Mineralização calamínica

Um dos estágios tardios de alteração, resulta em brechas tipo *cockade* e em preenchimentos de espaços abertos devido à dissolução relacionada à karstificação e à mineralização de hemimorfita, e pode ser representado pelo par quartzo-siderita da amostra VZ05-VZ-16, fornecendo a partir do método gráfico de Becker & Clayton (1976) (Figura 63) temperatura aproximada de 52°C, coerente com a origem supérgena proposta para esta mineralização.

Amostras	Minerais	Geotermômetro	T (°C)
VZ-29g	qtz-will	Zheng (1993)	294
VZ-29g/F-551-I-28	qtz-hm	Zheng (1991)	254
F-551-I-19/F-551-I-30	qtz-will	Zheng (1993)	263
F-551-I-19/F-551-I-30	qtz-hm	Zheng (1991)	206
F-551-I-19/F-551-I-26	qtz-sid	Becker & Clayton (1976)	261
VZ-05/VZ-16	qtz-sid	Becker & Clayton (1976)	52

Tabela 18- Temperaturas aproximadas obtidas através de diferentes geotermômetros para as paragêneses associadas à mineralização willemítica e calamínica (hemimorfita). Abreviações: sid=siderita, qtz=quartzo, hm=hematita, will=willemita.

6.2 EVOLUÇÃO FLUIDAL

Informações sobre a origem e história dos fluidos envolvidos nos processos mineralizantes são fundamentais para qualquer teoria a respeito da gênese dos depósitos minerais. As razões isotópicas de D/H e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ representam os principais indicadores das diferentes fontes de H_2O na crosta terrestre, tais como magmática, metamórfica, oceânica, formacional (incluindo conatada) ou meteórica, que apresentam assinaturas isotópicas características, como apresentado na tabela abaixo:

	TIPO DE ÁGUA	$\delta^{18}\text{O}$ atual ‰	Variação isotópica ‰	δD atual ‰	Variação isotópica ‰
Águas de referência	mar	0 a +1	-5 a +5 (últimos 3 Ba)	0 a +10	-40 a 10 (últimos 2 Ba)
	meteórica	-6 a -2	+ 5	-70	
	juvenil	+6 a +11		-65 a +20	
Águas recicladas	geotermal	maior que das águas meteóricas (depende da temperatura e da salinidade)		Similar à das águas meteóricas	
	conatada	depende do tipo de litologia, permeabilidade, parâmetros geoquímicos			
	formacional	-20 a +10		-15 a +20	
	metamórfica	+3 a +25	depende do tipo inicial de rocha e interação	0 a +70	depende do tipo inicial de rocha e da interação
	magmática	tipo S: +8 a +12 tipo I: +6 a +8		-85 a -40	

TABELA 19- Composição e variações isotópicas de águas de referências e águas recicladas segundo Taylor (1974), Taylor (1979), Ohmoto (1986), Sheppard (1986).

Existem duas maneiras de determinar as razões isotópicas dos fluidos, através de medidas diretas em áreas geotermiais e em inclusões fluidas em minerais do depósito ou indiretamente, através de análises de assembléias minerais, da utilização dos vários geotermômetros e, finalmente, dos cálculos das razões isotópicas do fluido em equilíbrio com a assembléia na sua temperatura de formação (Taylor, 1974; Ohmoto, 1986, Sheppard, 1986, Taylor, 1987).

No estudo do depósito de Vazante este último método, indireto, foi utilizado nas estimativas das composições $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dos fluidos em equilíbrio com as diferentes paragéneses, utilizando-se o intervalo de temperatura obtido pelo uso dos geotermômetros listados anteriormente. Os cálculos das razões isotópicas foram efetuados através da utilização dos fatores de fracionamento mineral- H_2O apresentados na Tabela 20.

Referência		Fatores de fracionamento isotópico entre minerais e água ($\ln 10^3 \alpha_{\text{min-H}_2\text{O}}$)	T°C
CARBONATOS			
Northrop & Clayton (1966)	$\Delta\text{dol-H}_2\text{O}$	$3.20 (10^6/T^2) - 2.00$	< 500
O'Neil <i>et al.</i> (1969)	$\Delta\text{cc-H}_2\text{O}$	$2.78 (10^6/T^2) - 3.38$	0-500
Carothers <i>et al.</i> , (1988)	$\Delta\text{sid-H}_2\text{O}$	$3.13(10^6/T^2) - 3.50$	
ÓXIDOS E SILICATOS			
Clayton <i>et al.</i> (1972)	$\Delta\text{qtz-H}_2\text{O}$	$3.38(10^6/T^2) - 3.4$	
Zheng (1991)	$\Delta\text{hm-H}_2\text{O}$	$2.69 \times 10^6/T^2 - 12.82 \times 10^3/T + 3.78$	0-1200
Zheng (1993)	$\Delta\text{will-H}_2\text{O}$	$3.79 \times 10^6/T^2 - 8.94 \times 10^3/T + 2.50$	0-1200
Zheng (1996)	$\Delta\text{frank1-H}_2\text{O}$	$2.88 \times 10^6/T^2 - 11.37 \times 10^3/T + 2.89$	0-1200
Zheng (1996)	$\Delta\text{frank2-H}_2\text{O}$	$2.52 \times 10^6/T^2 - 12.02 \times 10^3/T + 2.99$	0-1200

Tabela 20- Fatores de fracionamento entre mineral- H_2O . Abreviações: dol=dolomita, cc=calcita, sid=siderita, qtz=quartzo, hm=hematita, will=willemita, frank1=franklinita com estrutura inversa, frank2=franklinita com estrutura de espinélio.

Segundo Taylor (1987) vários graus de incerteza podem ser associados à caracterização de fluidos com base em isótopos estáveis, incluindo: a possibilidade de uma mesma composição isotópica ser compatível com diferentes fluidos, como é o caso de alguns intervalos de δD similares para águas meteóricas e magmáticas, incerteza inerente às medidas isotópicas, às equações de fracionamento, à temperatura, à suposição de equilíbrio, comparação de águas antigas com modernas e os intervalos de possíveis composições para os fluidos envolvidos, que podem representar fontes mistas, dificultando a avaliação. Segundo Ohmoto (1986) a

utilização dos fatores de fracionamento entre mineral-água implica em uma incerteza no valor de $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ de aproximadamente $\pm 1\%$ a 400°C e $\pm 3\%$ a 100°C .

Ao contrário das razões de D/H que são constantes, independentemente de trocas decorrentes das interações fluido-rocha, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ podem ser mais altos que o do fluido original, devido à tentativa de estabelecimento de equilíbrio isotópico entre água e minerais como, carbonatos e silicatos. O grau de mudança nas razões isotópicas (^{18}O -shift) depende da temperatura de interação, da composição inicial das fases e da razão fluido-rocha (W/R) (Sheppard, 1986).

Deste modo, as características isotópicas obtidas para os fluidos responsáveis pela deposição de minerais de alteração e de ganga relacionados às mineralizações willemítica e sulfetada podem refletir as mudanças decorrentes da interação com as rochas metadolomíticas da Formação Vazante, que, originalmente, apresentam composições isotópicas aproximadas de $+27\%$, características de rochas carbonáticas proterozóicas metamorfisadas.

A composição isotópica de oxigênio dos fluidos em equilíbrio com siderita e dolomita branca esparítica que preenchem espaços em brechas *cockades*, relacionadas à **mineralização calamínica**, deve manter sua característica original devido às baixas temperaturas de interação (próximas de 50°C), nas quais as trocas isotópicas entre água e rocha são muito lentas, segundo Gat (1981) e Zheng (1993b). Os cálculos da composição destes fluidos indicam razões $\delta^{18}\text{O}$ entre -4 e -6% , o que é consistente com os valores estimados para águas **meteóricas atuais em regiões de clima tropical**, segundo Sheppard (1986).

Para os minerais relacionados à principal fase de **alteração hidrotermal** dos metadolomitos dos Membros Pamplona e Morro do Pinheiro, características comuns para os fluidos hidrotermais podem ser inferidas, no intervalo de 290 - 200°C . Sistemáticamente, entretanto, a composição do fluido em equilíbrio com a dolomita apresenta diferenças em relação às razões calculadas utilizando-se siderita, resultando em um intervalo entre $+14,5$ a $+10,5\%$ para fluidos em equilíbrio com a siderita e $+11,5$ a $+6,5\%$ para fluidos responsáveis pela formação da dolomita.

Cálculos da razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ do fluido baseados no fracionamento entre água e minerais de ganga (hematita, quartzo e siderita) e de **minério (willemita)**, indicam, considerando-se o mesmo intervalo de temperatura, composições isotópicas entre $+14$ a $+11\%$, ou seja, bastante próximas à composição isotópica dos fluidos responsáveis pela formação da siderita nas paragêneses de alteração hidrotermal dos metadolomitos. A dolomita coexistente com esta associação apresenta menor enriquecimento em ^{18}O , refletindo composições do fluido entre $+11,6$ e $+5\%$, também semelhantes as calculadas para $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ associada à deposição da dolomita dos estágios de alteração hidrotermal.

Os fluidos em equilíbrio com a willemita apresentam pouca variação em relação às diferentes gerações deste mineral. Veios de willemita posteriores ao estágio principal de mineralização refletem a saturação do fluido com respeito a este mineral.

Assim, em relação à paragênese mineral relacionada com a mineralização willemítica podem ser constatadas poucas variações em relação ao fluido responsável pela formação de willemita, quartzo, hematita e siderita, mas verifica-se uma composição diferente para o fluido em equilíbrio com a dolomita.

A utilização das razões isotópicas da calcita formada em planos de falha no dolomito "bleached" no intervalo de temperatura estimado pelos geotermômetros calcita-dolomita (280 - 320°C) e do fator de fracionamento entre calcita- H_2O indica composições entre $+17$ e $+18\%$ para o fluido em equilíbrio com este mineral.

Esta composição difere da estimada para os fluidos envolvidos na mineralização willemítica, mas coincide com a estimada para os fluidos em equilíbrio com minerais de ganga da **mineralização sulfetada**. Enquanto cálculos utilizando-se siderita fornecem intervalos entre $+25$ a $+21\%$, a temperaturas de 290 - 200°C , e valores em torno de $+17,5\%$ a 150°C , os cálculos que utilizam dolomita fornecem intervalos de $+18$ a $+13,5\%$, (290 - 200°C) e $+10\%$ a 150°C , representando ainda fluidos bastante enriquecidos em ^{18}O .

Em condições hidrotermais e metamórficas a **franklinita**, segundo Zheng (1996), pode ser aproximadamente 7 a 11% mais empobrecida em ^{18}O que o fluido a partir do qual foi depositada. Esta relação pode ser verificada no depósito de Vazante, utilizando-se razões isotópicas de franklinita relacionada a corpos filonianos de sulfetos, através de cálculos utilizando-se os fatores de fracionamento isotópico entre franklinita e água, o que representa composições de $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ entre $+18$ e $+16\%$, no intervalo de 300 - 100°C , para cálculos utilizando-se o fracionamento entre franklinita de estrutura inversa, ou aproximadamente $+20\%$, para estrutura tipo espinélio.

Para este mineral, assim como para a hematita, um intervalo bastante restrito de valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ é obtido em um amplo intervalo de temperatura, ao contrário do que ocorre com os carbonatos e willemita, o que implica na existência de um fluido mais enriquecido em ^{18}O , mesmo considerando-se temperaturas de equilíbrio menores do que as utilizadas nos cálculos envolvendo os carbonatos.

Desta forma, a calcita nos planos de falha, os carbonatos de ganga da mineralização sulfetada, filoniana e *stratabound*, e a franklinita traçam um assinatura isotópica distinta da caracterizada para os fluidos responsáveis pela mineralização willemítica, caracterizada por maior enriquecimento em isótopos pesados (^{18}O) (Figura 64).

Figura 64 - Composições isotópicas e campos para os fluidos meteoricos, marinhos, magmáticos, metamórficos, geotermiais. A linha da caolinita, representando as composições de argilas formadas em condições intempéricas é dada como referência. *Trends* de modificação da composição isotópica devido à interação fluido-rocha são apresentadas para águas meteoricas (em diferentes razões fluido-rocha), geotermiais e água do mar. Bacia Alberta representa composições de salmouras altamente evaporadas envolvendo fluidos formacionais e água meteorica. Estão representados ainda fluidos presentes no depósito de Sudbury (formacionais) e o intervalo de variações de δD em depósitos MVT. Retângulos amarelo e verde, representam respectivamente, composições finais de $\delta^{18}\text{O}$ para fluidos envolvidos na formação da mineralização willemítica e sulfetada. (integrada a partir de Taylor, 1974; Sheppard, 1986, Kyser, 1987).

As assinaturas isotópicas estimadas para os fluidos em equilíbrio com estas assembléias, apresentadas nas Figuras 64 e 65, representam composições finais, podendo refletir interações com as rochas encaixantes, representando, portanto, valores maiores de $\delta^{18}\text{O}$ do que os fluidos originais.

A modificação da composição inicial do fluido depende da temperatura, da diferença inicial entre $\delta^{18}\text{O}$ da rocha e do fluido, da natureza do sistema, aberto ou fechado para o fluxo de fluidos e da razão fluido/rocha (W/R) do sistema hidrotermal (Taylor, 1974; Criss & Taylor, 1986, Taylor, 1987, Gregory *et al.*, 1989, Cole, 1994).

Segundo Ohmoto (1986), o significado do termo W/R utilizado para dados isotópicos depende do modelo conceitual adotado. Considerando-se o modelo de sistema fechado de Taylor (1979), existem três tipos de W/R: razão intrínseca ao volume dado do sistema e controlado pela permeabilidade da rocha; razão integrada com o tempo de vida da água, que continuamente decresce em relação à primeira; razão normalizada pela massa da rocha. Entretanto, razões W/R determinadas através destes modelos podem representar valores mínimos para sistemas naturais, em geral, abertos. A maioria dos sistemas envolvidos na formação de depósitos minerais exibem um intervalo grande de valores de W/R.

Cálculos de razões W/R, entretanto, dependem da definição de equilíbrio entre as

rochas alteradas e o fluido, o que pode ser avaliado, segundo Gregory *et al.* (1989), a partir de evidências mineralógicas, paragenéticas e texturais, que indicam temperaturas diferentes para o sistema no passado; presença de rochas inalteradas nas proximidades do sistema examinado e concordância entre temperaturas calculadas para uma variedade de fases minerais. De forma geral, estas condições podem ser verificadas em relação às rochas alteradas da Formação Vazante, o que deve-se, principalmente, à dinâmica dos fluidos na zona da falha. Desequilíbrios locais, segundo Cole (1994) podem ser decorrência do fechamento local de fraturas prioritárias para o equilíbrio e/ou declínio na magnitude do regime termal, tornando as reações de troca muito lentas para produzir assembléia mineral secundária e mudança isotópica.

Se admitirmos condições de equilíbrio entre rocha e fluido, podemos estimar composições para o fluido inicial, para um intervalo de W/R, que deve ter variado durante o tempo de duração do sistema hidrotermal, através da equação abaixo (Taylor, 1979, Criss & Taylor, 1986, Taylor, 1987):

$$W/R = (\delta^f_{rocha} - \delta^i_{rocha}) / (\delta^f_{H_2O} - (\delta^f_{rocha} - \Delta)), \text{ onde:}$$

f = refere-se à composição final, i = refere-se à composição inicial, $\Delta = \delta^f_{rocha} - \delta^f_{H_2O}$

Assim, considerando as razões isotópicas conhecidas para os metadolomitos inalterados e alterados da Formação Vazante e através da utilização do fator de fracionamento entre dolomita e água estimado por Northop & Clayton (1966), temos $\Delta = 3,20 (10^6/T^2) - 2,00$, e podemos estimar $\delta^f_{H_2O}$ em função da temperatura e de valores arbitrários de W/R, como apresentado na Figura 66.

Como os produtos de alteração dos metadolomitos estão em equilíbrio com fluidos muito semelhantes aos responsáveis pela mineralização willemítica, podemos considerar que estes cálculos refletem o conjunto de possíveis composições iniciais para os fluidos mineralizantes relacionados a esta mineralização, no intervalo de W/R considerado.

Na presença de razões W/R baixas ($\leq 0,5$) as razões isotópicas da rocha sofrem poucas mudanças, enquanto o fluido pode ser substancialmente modificado. Segundo Taylor (1987) em razões fluido/rocha muito baixas os fluidos podem, de fato, perder a sua identidade isotópica original.

Se admitirmos que a a formação de minerais hidrotermais ocorreu em condições próximas à 250°C, como estimado através de geotermômetros, apenas em situações onde W/R é menor que 0,5 teríamos fluidos compatíveis com as composições de águas meteóricas.

Para razões W/R > 0,5, os fluidos iniciais apresentariam composições mais enriquecidas em ^{18}O , em torno de +10‰, compatíveis com fluidos formacionais, magmáticos ou metamórficos, cujos campos composicionais estão apresentados na Figura 64. A sobreposição dos campos composicionais destas águas dificulta a avaliação de sua origem unicamente com a utilização dos isótopos de oxigênio, sendo necessários testes futuros com novos dados isotópicos, como por exemplo de $\delta H/D$. No entanto, a utilização dos isótopos de oxigênio possibilitam a caracterização da:

- existência de duas assinaturas isotópicas distintas para os fluidos, associadas, respectivamente, à mineralização willemítica e sulfetada.
- intervalo de possíveis composições iniciais para os fluidos envolvidos na mineralização willemítica
- intervalo de composições finais para os dois fluidos

Os processos responsáveis pelas significativas modificações das composições fluidais podem ser vários, tais como a interação fluido-rocha (que pode ser responsável pela deposição dos minerais hidrotermais ou modificar a composição de carbonatos pré-existentes, no caso de um fluido subsequente) ou mistura de fluidos. No estudo destes processos utilizaremos conjuntamente as razões isotópicas de carbono e oxigênio, como apresentado a seguir.

Figura 65- Composições médias finais dos fluidos em equilíbrio, a 250°C, com as assembléias minerais características da alteração hidrotermal nos metadolomitos, da mineralização willemítica e sulfetada, calculadas a partir dos fatores de fracionamento mineral-H₂O listados na tabela 20.

Figura 66 - Diagrama apresentando as possíveis composições iniciais dos fluidos responsáveis pela alteração hidrotermal dos metadolomitos da Formação Vazante, em função da razão fluido/rocha (W/R), para as temperaturas entre 150 e 300°C. As equações utilizadas estão apresentadas no texto.

6.2.1 Modelamento da evolução dos fluidos mineralizantes através de isótopos de carbono e oxigênio

Usualmente dados isotópicos de carbono e oxigênio, obtidos em rochas hospedeiras e em carbonatos associados às mineralizações podem ser avaliados simultaneamente através de diagramas $\delta^{18}\text{O}$ X $\delta^{13}\text{C}$, permitindo a visualização de covariâncias que podem refletir processos relacionados à evolução dos fluidos e deposição das fases minerais.

De modo análogo aos isótopos de oxigênio é possível calcular a composição de carbono da fase fluida em equilíbrio com os minerais. Entretanto, deve preceder aos cálculos, o balanço de massa entre as espécies de carbono presentes no fluido hidrotermal, tais como CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} e CH_4 (Ohmoto, 1972; Taylor, 1987).

As espécies envolvidas na formação dos carbonatos podem originar-se de fonte magmática, da oxidação de espécies reduzidas (compostos orgânicos em rochas sedimentares e grafita em rochas metamórficas e ígneas) e a partir da dissolução de carbonatos pré-existentes (Ohmoto, 1972; Ohmoto & Rye, 1979).

Em temperaturas menores que 250°C , nas quais não ocorre equilíbrio entre espécies oxidadas e reduzidas (CO_2 e CH_4), as variações dos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ são atribuídas, principalmente, a diferentes fontes de carbono. A temperaturas maiores que 250°C , mudanças na temperatura, na $f\text{O}_2$ e no pH dos fluidos (reações *redox*) podem ser os principais fatores de variação isotópica das fases fluidas (Ohmoto, 1986).

Para estudos relacionados à origem do carbono é preciso estimar a composição isotópica do carbono total presente no sistema ($\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$). Para depósitos formados em baixas temperaturas ($<250^\circ\text{C}$), isto pode ser feito através da equação:

$$\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2} = \delta^{13}\text{C}_{\text{carbonato}} - \Delta_{\text{carbonato-H}_2\text{CO}_3},$$

onde: Δ = fracionamento entre carbonato e H_2CO_3

considerando as principais espécies no fluido como H_2CO_3 e HCO_3^- , mas desconsiderando a pequena diferença de composição isotópica entre elas (Ohmoto, 1986), ou através da equação abaixo:

$$\delta^{13}\text{C}_{\Sigma} = \delta^{13}\text{C}_{\text{carbonato}} + X_{\text{HCO}_3^-} \cdot \Delta_{\text{HCO}_3^--\text{CO}_2},$$

onde: $X_{\text{HCO}_3^-}$ = fração molar de HCO_3^- no fluido e
 $\Delta_{\text{HCO}_3^--\text{CO}_2}$ = fator de fracionamento isotópico entre HCO_3^- e CO_2

que considera as duas espécies como componentes independentes (Laube *et al.*, 1995).

Para associações de altas temperaturas ($>350^\circ\text{C}$) é preciso considerar o balanço de massa entre espécies oxidadas e reduzidas a partir da equação:

$$\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{C}} = \delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2} + \Delta_{\text{CH}_4-\text{CO}_2} / (1 + (\text{CO}_2/\text{CH}_4)),$$

onde $\Delta_{\text{CH}_4-\text{CO}_2}$ = fator de fracionamento isotópico entre CH_4 e CO_2 .

Em sistemas em equilíbrio a relação entre CO_2/CH_4 pode ser calculada a partir de valores de $f\text{O}_2$, inferido pelos campos de estabilidade da paragenese mineral, da correlação entre S e $\text{C}_{\text{orgânico}}$ e natureza das inclusões fluidas (Bannikova & Ryzhenko, 1985 em Taylor, 1987), sendo que, em condições de alta fugacidade de oxigênio a abundância de CH_4 é negligenciável. (Ohmoto, 1986).

O estado químico dos fluidos hidrotermais durante a deposição do minério é controlado pelo estado inicial e pelas trocas subsequentes com rochas ou mistura de fluidos que podem mudar o estado da água (condições *redox*), o que reflete-se na composição isotópica de carbono.

Diversos autores, por este motivo, têm utilizado os isótopos de carbono conjuntamente aos isótopos de oxigênio no estudo dos processos envolvidos na história dos fluidos, tais como Shieh & Taylor (1969), Sverjensky (1981b), Banner & Hanson (1990), Zheng (1990), Ghazban *et al.* (1991), Zheng & Hoefs (1993), Zhou & Dobos (1995), Laube *et al.* (1995), Moritz *et al.* (1996), Spangenberg *et al.* (1996), Subías *et al.* (1997).

A **Figura 68** apresenta a distribuição das composições isotópicas no espaço $\delta^{18}\text{O}$ X $\delta^{13}\text{C}$ para rochas hospedeiras e carbonatos associados às mineralizações do depósito de Vazante.

Na **Figura 68A**, é possível identificar uma covariância positiva, caracterizada pelo decréscimo tanto das razões isotópicas de carbono, como de oxigênio, nos metadolomitos do Membro Pamplona e Morro do Pinheiro. As maiores modificações, entretanto, associam-se aos metadolomitos descoloridos (*bleached*), em contato com a rocha metabásica na zona de cisalhamento, que resultam em modificações em relação aos metadolomitos não alterados de

ISÓTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO

Figura 68 - Composições isotópicas de oxigênio e carbono. (A)- metadolomitos da Formação Vazante (Membros Pamplona e Morro do Pinheiro); (B)- carbonatos hidrotermais, relacionados à alteração no Membro Pamplona (I) e Morro do Pinheiro(II);(C-) relacionados às mineralizações willemítica e sulfetada. Os campos representados em (D) refletem a distribuição espacial das composições de todas as associações das figuras (A) a (C) no diagrama $\delta^{18}O$ - $\delta^{13}C$ e indicam covariações dos isótopos de O e C.

$$\Delta = \delta^{13}\text{C}_{\text{inicial}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{final}} \approx 3,2 \text{ e } \Delta = \delta^{18}\text{O}_{\text{inicial}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{final}} \approx 11.$$

Os carbonatos hidrotermais (Figura 68B) também apresentam correlação positiva, apresentando composições isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ entre +1,3 e -1,5‰ e $\delta^{18}\text{O}$ entre +16 e +22‰. Os carbonatos de ganga da mineralização willemítica (Figura 68C) distribuem-se dentro deste intervalo, entretanto, apresentam menor variação dos isótopos de carbono, entre 0,29‰ e 0,96‰ (média = 0,7‰).

Todas estas associações reunidas, indicam uma tendência de covariância a partir dos metadolomitos não alterados, que difere da tendência, também covariante, indicado pelos carbonatos associados aos sulfetos (Figura 68C e 68D) e pela calcita associada ao metadolomito em contato com a rocha metabásica, caracterizado por grande decréscimo das razões isotópicas de carbono (até - 5,9‰ para carbonatos associados aos sulfetos e até -10,3‰ para a calcita) e valores de $\delta^{18}\text{O}$ similares ou significativamente maiores que os das rochas hospedeiras (entre +25,85 e +31,3 ‰).

Estas tendências podem refletir diferentes aspectos, tais como diferentes fontes de carbono, misturas de fluidos, mudanças na temperatura, estado redox e pH ou separação de fases. Alguns modelamentos têm sido elaborados para estes diferentes processos como os de Taylor (1977), Sverjensky (1981b), Banner & Hanson (1990), Zheng & Hoefs (1993).

Tentativamente utilizamos os modelamentos quantitativos propostos por Zheng & Hoefs (1993b), para covariação isotópica de C e O em calcitas hidrotermais em termos de três processos de misturas: **mistura entre diferentes fluidos**, precipitação devido à **interação fluido/rocha** (mistura fluido-rocha I), **alteração secundária do carbonato por interação com um fluido subsequente** (mistura fluido-rocha II).

Para os cálculos utilizamos os fatores de fracionamento entre dolomita- H_2O apresentados por Northrop & Clayton (1966), entre siderita- H_2O de Carothers *et al.*, (1988) e entre dolomita- H_2CO_3 , apresentados por Ohmoto & Rye (1979).

Consideramos as espécies oxidadas (H_2CO_3 e HCO_3^-) como espécies de carbono dominantes nos fluidos, devido aos valores de fugacidade de oxigênio inferidos por campos de estabilidade mineralis. Como a diferença de composição isotópica entre estas duas espécies é de apenas 0,11‰ (Ohmoto, 1972; Ohmoto & Rye, 1979) utilizamos para o fracionamento isotópico entre os carbonatos e as espécies de carbono no fluido, a aproximação dado por $\Delta^{13}\text{C}_{\text{carbonato-H}_2\text{CO}_3}$.

Foram considerados diferentes fatores de fracionamentos em relação aos isótopos de oxigênio, entre os carbonatos (siderita e dolomita) e água, porém não para isótopos de carbono, visto $\delta^{13}\text{C}_{\text{siderita}} \approx \delta^{13}\text{C}_{\text{dolomita}}$ segundo Golyshev *et al.* (1981) e Zhou & Dobos (1995).

■ Mineralização sulfetada

Entre os modelos avaliados o que apresenta maior coerência com o conjunto de dados isotópicos dos carbonatos associados com a mineralização sulfetada é o da **interação fluido-rocha**, que, não apenas reflete a covariância isotópica, como possibilita a obtenção das razões relativamente altas de $\delta^{18}\text{O}$ (+25 a +31‰), para estes carbonatos.

As interações fluido-rocha ocorrem entre fluidos hidrotermais quentes e rochas hospedeiras relativamente frias ao longo de fraturas abertas, podendo exercer uma influência significativa na precipitação dos minerais de ganga.

As composições isotópicas do carbonato precipitado pode ser descrita, segundo Zheng & Hoefs (1993) como:

$$\begin{aligned} \delta^{13}\text{C} &= \delta^{13}\text{C}^i_{\text{fluido}} + 10^3 \ln \alpha_{\text{carbonato fluido}} + R/W \cdot \Delta^{13}\text{C}_f \\ \delta^{18}\text{O} &= \delta^{18}\text{O}^i_{\text{fluido}} + 10^3 \ln \alpha_{\text{carbonato H}_2\text{O}} + R/W \cdot \Delta^{18}\text{O}_f \\ \text{onde: } \Delta\text{C}_f &= \delta^i_{\text{rocha}} - \delta^f_{\text{rocha}}, R/W = \text{razão rocha/água} \end{aligned}$$

Utilizamos nestes cálculos as razões isotópicas de rochas alteradas e não alteradas e assumimos um intervalo de variação da temperatura compatível com o obtido através dos estudos geotermométricos, considerando uma temperatura inicial para o fluido de 300°C. O intervalo de razões R/W foi considerado como variável entre 1, que corresponde a situação na qual não há interação e 0, onde há predominância do fluido hidrotermal.

Este modelo foi testado com um grande conjunto de valores de composição isotópica do fluido inicial, compatível com os possíveis reservatórios, visando a determinação de composições isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ para os carbonatos hidrotermais similares às dos carbonatos estudados e com uma tendência de covariância semelhante. Valores diferentes de $\Delta^{13}\text{C}_f$ e $\Delta^{18}\text{O}_f$ representando tanto as variações isotópicas produzidas durante a alteração dos

metadolomitos do Membro Pamplona, como do metadolomito em contato com a rocha metabásica, foram também utilizados como apresentado na **Figura 69**.

Segundo este modelo a interação de um fluido com composição próxima a $\delta^{18}\text{O} = +10\text{‰}$ e $\delta^{13}\text{C} = -7\text{‰}$ com as rochas hospedeiras, com temperatura próxima a 300°C , nas condições de fluxo de fluidos estabelecidas no modelo, poderia ser responsável pela formação de carbonatos com razões isotópicas semelhantes às observadas na associação estudada. Composições distintas desta para o fluido inicial resultam em composições isotópicas dos minerais incompatíveis com as observadas no depósito, no intervalo de temperatura considerado. Observamos diferenças de inclinação entre a tendência apresentada no modelo e a definida pelos carbonatos do depósito de Vazante, o que, segundo Zheng & Hoefs (1993) pode estar relacionado a diferenças entre o sistema natural (aberto) e os modelos teóricos.

A deposição dos carbonatos hidrotermais, a partir de um fluido com H_2CO_3 como espécie dominante, pode ocorrer como decorrência da diminuição da temperatura, por que o fator de fracionamento entre os carbonato e H_2O , para oxigênio, e entre os carbonatos e CO_2 , para carbono, é relacionado à temperatura. A correlação positiva de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ pode ser uma decorrência de degaseificação (perda de CO_2) produzida pela mudança progressiva da temperatura associada à interação fluido-rocha.

Figura 69 - Modelo de interação fluido-rocha para as composições isotópicas covariantes de oxigênio e carbono em carbonatos.

Na figura 69A e 69C, estão apresentadas as composições dos carbonatos relacionados aos corpos de sulfetos do depósito de Vazante no espaço $\delta^{18}\text{O} \times \delta^{13}\text{C}$. Na figura 69B, as composições isotópicas e a tendência das variações composicionais obtidos através do modelamento da interação de um fluido de composição inicial de $\delta^{13}\text{C} = -7\text{‰}$ e de diferentes valores de $\delta^{18}\text{O}$ (entre $+2$ e $+15\text{‰}$) e $\Delta^{18}\text{C}_f$, em temperaturas entre 300 e 100°C .

Na figura 69D, estão apresentadas as composições isotópicas obtidas através dos cálculos do modelamento e as tendências de variações composicionais durante a interação, em temperaturas entre 300 e 100°C e R/W entre $1,0$ e 0 , envolvendo um fluido hidrotermal de composição inicial do fluido $\delta^{18}\text{O} +10$. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ utilizados variam entre -7 a -5‰ , com diferentes valores de $\Delta^{13}\text{C}_f$.

As temperaturas obtidas por este modelo para a deposição dos carbonatos estão entre 300 e 150°C, sendo compatíveis com as obtidas através dos geotermômetros baseados no fracionamento de isótopos de enxofre, entre esfalerita e galena (média de 288°C).

Como há apenas uma amostra isolada de calcita não foram efetuados os cálculos utilizando-se os fatores de fracionamento entre este mineral e H₂O e H₂CO₃, que poderiam resultar em variações composicionais um pouco diferente das estimadas utilizando-se os dados referentes à dolomita e siderita. Entretanto, o posicionamento desta amostra no espaço δ¹⁸O e δ¹³C (Figura 69A e 69C) indica condições de temperatura de formação mais altas para a formação deste mineral, considerando que sua deposição resultou do processo de interação com o mesmo fluido, o que parece compatível com as temperaturas estimadas através dos estudos geotermométricos (286°C e 316°C). A formação deste mineral, entretanto, parece apresentar relação com o metassomatismo associado às rochas metabásicas, o que pode representar um processo relevante para a formação dos carbonatos de ganga.

A composição de oxigênio e carbono do fluido mineralizante é compatível com os reservatórios magmáticos, profundo (*deep seated*) e metamórfico, como discutido posteriormente.

■ Mineralização willemítica

A variação isotópica dos carbonatos de ganga da mineralização willemítica não pode ser explicada em termos de interação fluido rocha, como os carbonatos relacionados aos corpos de sulfetos, mas podem refletir processos de **mistura de fluidos**.

Estes processos representam importantes mecanismos para a precipitação de minerais hidrotermais e podem induzir modificações nas condições físico-químicas do fluido, tais como aumento da *f*O₂, coerentes com a associação paragenética característica desta mineralização.

Supondo a presença de dois fluidos distintos, A e B, a composição isotópica de carbonatos hidrotermais pode ser calculada segundo Zheng & Hoefs (1993), como:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonato}} = X_A (\delta^{13}\text{C}_A + 10^3 \ln \alpha_{\text{carbonato-fluido}}) + P(1 - X_A)(\delta^{13}\text{C}_B + 10^3 \ln \alpha_{\text{carbonato-fluido}}) / (P + X_A - P X_A)$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonato}} = \delta^{18}\text{O}_B + 10^3 \ln \alpha_{\text{carbonato-H}_2\text{O}} + X_A (\delta^{18}\text{O}_A - \delta^{18}\text{O}_B),$$

onde: X_A representa a fração molar do fluido A na mistura e P a razão da concentração de carbono nos fluidos (¹²C_B/¹²C_A).

A composição dos carbonatos hidrotermais dependerá da composição inicial dos dois fluidos envolvidos, da razão de carbono entre eles, da proporção de cada fluido e da temperatura.

Consideramos para os cálculos o intervalo de temperatura de 50°C (temperatura do fluido A) e 300°C (temperatura do fluido B) e valores de P entre 0,8 e 2,0, que determinam a curvatura observada (Figura 70A). As composições iniciais utilizadas, (Fluido A: δ¹⁸O = 0‰ e δ¹³C = -7‰ e Fluido B: δ¹⁸O = +10‰ e δ¹³C = +2‰) determinam, por sua vez, o tipo de curva obtida.

Com estas composições iniciais obtivemos através dos cálculos, composições de δ¹⁸O = +26,7‰, utilizando-se valores de 10³lnα_{dolomita-H₂O} e δ¹⁸O = +26,5‰ (utilizando-se 10³lnα_{siderita-H₂O}) e δ¹³C = 2,66 para condições nas quais apenas há presença do fluido A, em condições de temperatura de 50°C. Nestas condições, as trocas isotópicas são muito lentas e as composições isotópicas obtidas são muito semelhantes às dos metadolomitos não alterados do Membro Pamplona (δ¹⁸O = +27‰ e δ¹³C = 2,22).

Durante o processo de mistura dos dois fluidos teremos, para grandes concentrações do fluido A, um decréscimo das composições isotópicas de carbono e oxigênio, que coincide com a tendência covariante observada na assembléia mineral estudada.

Para menores concentrações do fluido A (X_A entre 0,2 e 0,4), no entanto, ocorre um aumento das razões isotópicas e, em condições de maiores temperatura (300°C) e valores de X_A próximos a 0, obtemos valores finais máximos de δ¹⁸O entre 17,74 e 16,03‰ (utilizando-se fatores de fracionamento para dolomita e siderita, respectivamente) e de δ¹³C de 0,70‰.

A distribuição dos carbonatos hidrotermais relacionados à mineralização de Vazante, apresentada nas Figuras 70B e 70C, coincide com o campo representado pelas curvas referentes a P=1 a 2, em condições de temperatura entre 100 e 300°C.

A MINERALIZAÇÃO WILLEMÍTICA E O MODELO DE MISTURA DE FLUIDOS

Figura 70 - Modelo de mistura de fluidos (Zheng & Hoefs, 1993). 70A- As curvas representam a mistura de dois fluidos, A, com composição $\delta^{18}\text{O} = -2$ e $\delta^{13}\text{C} = -7$, compatível com águas meteóricas e fluido B, com composição isotópica de $\delta^{18}\text{O} +10$ permil e $\delta^{13}\text{C} +2$, próximo da água magmática ou "deep seated", no espaço de $\delta^{13}\text{C} \times \delta^{18}\text{O}$, no intervalo de temperatura entre 300 e 50°C. As curvas traçadas representam a união dos pontos com igual razão de concentração de carbono na mistura. Em preto, está traçada a curva obtida através da utilização de dados de fracionamento isotópico entre dolomita e H_2O e em cinza, entre siderita e H_2O . Os dados de X_a (fração molar de fluido A) representados no gráfico referem-se à curva da dolomita com $P=1$. 70B- Distribuição composicional dos carbonatos hidrotermais e de ganga da mineralização willemítica no espaço $\delta^{13}\text{C} \times \delta^{18}\text{O}$ e os campos obtidos pelo modelamento de mistura fluidal. A figura 70C apresenta o campo de distribuição dos carbonatos de Vazante em relação aos campos composicionais resultantes das mistura.

Nestas condições os carbonatos poderiam ter se formado a partir da mistura dos fluidos em proporções entre $X_A=0,8$ e $X_B=0,2$, tendo o fluido B, até o dobro da concentração de carbono ^{12}C que o fluido A.

A composição dos carbonatos de ganga da mineralização willemítica, com composição média de $\delta^{13}\text{C} = 0,7\text{‰}$, estão próximas das composições esperadas para maiores concentrações do fluido B e maiores temperaturas, concordantes com as temperaturas estimadas pelos diferentes geotermômetros para a mineralização willemítica (entre 294 e 260°C).

Valores menores de $\delta^{13}\text{C} = 0,70\text{‰}$ podem representar diferentes graus de mistura, correspondentes a concentrações intermediárias de X_A e valores maiores podem corresponder a altas concentrações do fluido A e menores condições de temperatura, representando composições mais próximas da rocha inalterada. Os dois modelos utilizados representam condições de temperatura para formação dos minerais hidrotermais bastante coerentes com aquelas obtidas através da utilização dos geotermômetros, que não representam diferenças significativas para as duas mineralizações.

As composições isotópicas do **fluido A** pode ser interpretada como próxima à de águas meteóricas, que, segundo Taylor (1987), apresentam valores de $\delta^{18}\text{O}$ próximos a 0‰, e podem apresentar valores negativos de $\delta^{13}\text{C}$, que são compatíveis com dissolução de CO_2 atmosférico ($\delta^{13}\text{C} = -7\text{‰}$).

A mistura de **águas meteóricas** com o fluido B, na zona de falha, pode ser responsável por grande fluxo de fluidos e brechamento hidráulico associado à mineralização willemítica.

O fluido B, assemelha-se, em relação às razões isotópicas de oxigênio, ao fluido responsável pela formação dos carbonatos relacionados à mineralização sulfetada ($\delta^{18}\text{O}_1 = \delta^{18}\text{O}_2 = +10\text{‰}$), entretanto, diferente quanto às razões isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C} = -7$ e $+2\text{‰}$, respectivamente). As características isotópicas do fluido **fluido B** também apresenta semelhança com mais de um tipo de reservatório, tais como, magmático, metamórfico e profundo (*deep seated*), como discutido a seguir:

■ Fluidos formacionais ou profundos (*deep-seated*):

As salmouras formadas a partir de águas formacionais, que incluem as salmouras dos campos petrolíferos, ou as formadas a partir de evaporação em bacias restritas, são fontes importantes de fluidos mineralizantes em áreas não metamorfisadas, como em depósitos MVT. Embora estas águas possam apresentar significativo acréscimo nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ em relação à água meteórica, segundo Pierre *et al.* (1984) e O'Neil (1986) os **valores finais** de $\delta^{18}\text{O}$ geralmente não ultrapassam $+10\text{‰}$. Observamos que os valores finais relacionados aos fluidos mineralizantes são $\delta^{18}\text{O} = +18$ e $+12\text{‰}$, para a mineralização sulfetada e willemítica, respectivamente.

A adição no fluido de espécies oxidadas formadas a partir da **oxidação de hidrocarbonetos** relacionado à redução de sulfatos (Moritz *et al.*, 1996) é um estágio comum de mineralização MVT, onde a redução dos sulfatos aumenta a atividade de H_2S e Zn e Pb podem ser precipitados. Com a precipitação, ocorre um excesso de H^+ que resulta em dissolução carbonática. Os íons liberados se misturam com HCO_3 derivada da oxidação de hidrocarbonetos (Ghazban *et al.*, 1991) que formam novos carbonatos mais depletados em ^{13}C .

Estes processos podem explicar a assinatura isotópica de C dos minerais de ganga da mineralização sulfetada, porquanto seja imprescindível a ocorrência de hidrocarbonetos, não descritos na sequência.

■ Fluidos magmáticos:

Assume-se que o intervalo de valores de $\delta^{18}\text{O}$ de águas magmáticas varia entre $+5,5$ e $+10\text{‰}$ (Taylor, 1979) e valores de CO_2 exsolvido de $\delta^{13}\text{C}$ entre $-3,5$ e $-5,5\text{‰}$ (Taylor, 1986) e -7‰ . (Zheng & Hoefs, 1993).

Os carbonatos presentes em rochas ígneas apresentam variações de $\delta^{18}\text{O}$ entre $+2$ e -10‰ e carbono reduzido entre -15 e -30‰ (Ohmoto & Rye, 1979).

Calcitas com razões de carbono muito negativas ($\delta^{13}\text{C} = -10,31\text{‰}$) ocorrem apenas em contato com rochas metabásicas na zona de falha, o que pode indicar que o carbono constituinte deste mineral foi originado a partir de contribuição ígnea, de modo análogo ao descrito por Alt *et al.* (1885) para calcitas em fraturas de basaltos alterados.

Embora os corpos de metabásica apresentem relações espaciais com os corpos de minério, na zona de cisalhamento, não podemos estimar a contribuição para as trocas isotópicas dos pequenos corpos de metabásicas e sua implicação na formação dos carbonatos

associados aos corpos sulfetados.

Por outro lado, fluidos metamórficos podem ter características mistas, ígneas e sedimentares, dependendo da natureza da sequência metamorfizada, o que pode possibilitar a contribuição local de carbono leve a partir da rocha metabásica, explicando a diferença de valores de $\delta^{13}\text{C}$ calculados para a Fluido B, envolvido na mistura de fluidos na zona de falha, e o fluido responsável pela deposição de carbonatos de ganga da mineralização sulfetada.

■ Fluidos metamórficos:

Fluidos metamórficos apresentam, segundo Taylor (1974), composições de $\delta^{18}\text{O}$ entre +5 a +25‰, sendo segundo Hoefs (1987), em geral, menores que as razões da sequência metamorfizada.

Estes fluidos podem ser gerados a partir da liberação de voláteis da sequência hospedeira decorrentes do processo metamórfico por desidratação, descarbonatização e perda de enxofre. Segundo Valley (1986) a liberação dos fluidos gerados tipicamente resulta em mudanças positivas de volume, criando uma pressão diferencial suficiente para a expulsão dos fluidos. A liberação destes fluidos pode causar mudanças significativas na composição isotópica da rocha residual.

A **descarbonatização**, além de ser responsável por diminuição de $\delta^{13}\text{C}$ das rochas alteradas, também acarreta diminuição da razão $\delta^{18}\text{O}$ do carbonato precipitado, devido à presença de CO_2 no fluido, conforme ilustrado pela equação apresentada por Laube *et al.* (1995).

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{mineral}} + X_{\text{CO}_2} * \Delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}}$$

onde: $X_{\text{CO}_2} = \text{CO}_2 / (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$

O CO_2 derivado das reações de descarbonatização são enriquecidos em ^{13}C e podem, em fluidos com razões $\text{CO}_2/\text{CH}_4 \gg 1$, apresentar razões isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ entre +6 e -2‰, mas fluidos tamponados devido à presença de grafita, podem apresentar valores consideravelmente mais baixos ($\delta^{13}\text{C} = -25$ ‰).

Figura 71- Variações isotópicas em carbonatos em relação à profundidade. (A) apresenta o perfil da sondagem F-551-65, mostrando a zona mineralizada. (B) a (D) apresentam a variação de $\delta^{18}\text{O}$ e (F) a (H) a de $\delta^{13}\text{C}$, em siderita, dolomita e para o conjunto de carbonatos hidrotermais, respectivamente. Em (E) é apresentada a variação de CO_2 , indicando descarbonatização das rochas alteradas na zona de falha. A siderita que apresenta razão isotópica maior na zona de falha, corresponde a ganga da mineralização sulfetada.

A covariância das razões de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ representa uma evidência importante de descarbonatização, segundo Shieh & Taylor (1969), Rumble (1982), Valley (1986) e Taylor (1987). Nas sequências hospedeiras, as paragêneses minerais são indicativas de reações de

descarbonatização, como a de formação de flogopita e talco, a partir de dolomita e quartzo e que podem resultar no decréscimo de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ nos metadolomitos.

No entanto, as razões isotópicas dos carbonatos hidrotermais relacionados à mineralização sulfetada, não podem ser explicadas unicamente pela descarbonatização, visto que a **interação fluido-rocha** pode ter sido um importante processo modificador das razões originais do fluido.

Os perfis apresentados na **Figura 71** mostram que as variações das composições isotópicas de C e O, de modo análogo ao observado em relação aos metais, estão relacionadas a zona da Falha de Vazante e apresentam correlação positiva com o CO_2 que decresce na zona de falha devido à descarbonatização dos metadolomitos com localização próxima a 300m, e aumenta em profundidades maiores que 400m, assim como as razões isotópicas de carbonatos de ganga relacionados à mineralização sulfetada.

Assim, o **Fluido B**, responsável pela mineralização sulfetada, apresenta características isotópicas compatíveis com fluidos metamórficos, porém, outros aspectos, tais como, a **interação dos fluidos metamórficos** com as **rochas** da sequência hospedeira e a atuação dos mesmos na zona de cisalhamento constituem fatores a serem objeto de estudos futuros.

As investigações de Ferry (1987) indicam que o fluxo de fluidos durante o metamorfismo de sequências carbonáticas pode ser fortemente canalizado, visto que estas rochas comportam-se como aquitardos menos permeáveis, e que os fluidos são pervasivos apenas em condições de metamorfismo de mais alto grau, o que não se verifica na Formação Vazante.

A canalização de fluidos de origem metamórfica na zona de falha pode ter assim um importante papel na gênese das mineralizações.

A **mistura** destes **fluidos** com águas meteóricas, na zona de cisalhamento, pode ter sido responsável por mudanças de estado físico da água, o que, segundo Ohmoto (1972) pode causar aumento das condições de fugacidade de oxigênio, possibilitando a formação da assembléia constituída por willemita, franklinita e zincita associada a hematita, dolomita e barita.

6.3 Fonte de enxofre

A origem do enxofre nos depósitos minerais pode ser discutida unicamente com base na composição isotópica calculada para o enxofre total na solução ($\delta^{34}\text{S}_{\text{ss}}$). No entanto, os valores $\delta^{34}\text{S}$ dos sulfetos são similares ao $\delta^{34}\text{S}_{\text{ss}}$ apenas quando é possível assumir que a concentração de enxofre reduzido no sistema é aproximadamente igual ao conteúdo total de enxofre.

Em condições de alta fugacidade de oxigênio e/ou baixo pH parte do H_2S torna-se oxidado, formando SO_4^{2-} e o valor de $\delta^{34}\text{S}_{\text{ss}}$ reflete as razões isotópicas tanto dos componentes oxidados como dos reduzidos. Devido ao grande fracionamento entre sulfatos e sulfetos, que pode exceder 30‰, e das considerações de balanço de massa entre formas oxidadas e reduzidas de enxofre presentes no fluido, os sulfetos podem tornar-se progressivamente empobrecidos em ^{34}S em relação a $\delta^{34}\text{S}_{\text{ss}}$, visto que $\delta^{34}\text{S}$ dos sulfatos tende a ser maior que a $\delta^{34}\text{S}$ dos sulfetos (Field & Fifarek, 1985).

Assim reações *redox* e modificações no estado de oxidação do sistema hidrotermal são importantes devido ao controle da composição isotópica de enxofre exercido por condições de Eh-pH, como definido por Sakai (1968) e Ohmoto (1972) e discutido por Rye & Ohmoto (1974), Ohmoto & Rye (1979), Ohmoto (1986 e 1996).

A determinação do estado de equilíbrio isotópico entre minerais coexistentes (não necessariamente co-precipitados) pode informar sobre mecanismos de deposição de metais e de espécies de enxofre reduzido e oxidado ou sobre a química do fluido (Ohmoto, 1972, Ohmoto, 1986). Acima das condições de equilíbrio isotópico a seguinte relação pode ser verificada:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{ZnS}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{PbS}}$$

A condição essencial para co-precipitação e fracionamento isotópico de equilíbrio de esfalerita e galena é que concentração de SO_4 e H_2S na solução exceda o conteúdo total de metais. A remoção de uma fração importante de enxofre durante a precipitação de um mineral pode causar desequilíbrio isotópico nas fases subsequentes, o que dependerá diretamente da concentração de enxofre restante no fluido hidrotermal, o que é controlado pela história termal do fluido, litologia, fases com ferro e abundância de matéria orgânica (Ohmoto, 1972, Ohmoto & Rye, 1979).

O desequilíbrio isotópico é o fenômeno mais comum para pares de sulfetos envolvendo pirita e/ou calcopirita em comparação à esfalerita-galena, porque pirita e calcopirita não co-precipitam com os demais sulfetos, necessitando de algum mecanismo de oxidação de H_2S (como mistura de fluidos com O_2), mas, frequentemente co-existem com os demais sulfetos, principalmente substituindo-os, contribuindo para um desequilíbrio aparente (Ohmoto, 1986).

O equilíbrio isotópico entre sulfatos e sulfetos é esperado a 200°C, porém, mesmo em minérios formados a 500°C pode haver desequilíbrio, possivelmente por incorporação de SO_4 distinto isotopicamente. Neste caso o desequilíbrio desenvolveu-se no sítio deposicional através de:

- mistura de fluido com SO_4 , como água do mar
- oxidação de H_2S proveniente do fluido
- hidrólise de SO_2 em altas temperaturas.

Se o sistema está em desequilíbrio isotópico, sulfetos e sulfatos mantêm $\delta^{34}\text{S}$ original e a fonte de H_2S pode ser determinada.

Se o sistema está em equilíbrio, geralmente relacionado a temperaturas maiores que 200°C, então, $\delta^{34}\text{S}$ é controlado por fatores de fracionamento de equilíbrio e pela composição isotópica total do fluido segundo a equação:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{ss}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} + \Delta_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}} (R/1 + R), \text{ onde:}$$

$\Delta_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}}$ = fator de fracionamento isotópico entre SO_4 e H_2S

R = fração molar de sulfato e sulfetos na solução ($R = X_{\text{SO}_4}/X_{\text{H}_2\text{S}}$)

Em todos os casos, a composição isotópica de S é uma função da $\delta^{34}\text{S}_{\text{ss}}$, temperatura, $f\text{O}_2$, pH e potencial iônico (Ohmoto, 1972), o que é demonstrado por Ohmoto (1972) através da utilização de diagramas $\log f\text{O}_2 \times \text{pH}$, nos quais os contornos de $\delta^{34}\text{S}$ de determinada espécie pode ser apresentado juntamente com os campos de estabilidade mineral, a partir de valores fixos de temperatura, potencial iônico e $\delta^{34}\text{S}_{\text{ss}}$.

Através destes diagramas pode-se definir três campos que correspondem aos campos do SO_4 (regiões de alta $f\text{O}_2$), campo do S_2 (baixa fugacidade de oxigênio e alto pH) e campo predominante do H_2S (baixa $f\text{O}_2$ e baixo pH). Em cada um destes os sulfetos precipitados a partir do fluido hidrotermal com determinada $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}}$ apresentará valor de $\delta^{34}\text{S}$ muito menor (campo do SO_4), maior (campo do S_2) ou similar (campo do H_2S) em relação a $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}}$.

Nestes três campos, as mudanças de pH e/ou $f\text{O}_2$ não afetarão a composição isotópica dos minerais, mas nas regiões nas quais as diferentes espécies aquosas estão presentes em proporções significantes, uma leve mudança nestes fatores pode mudar o valor de $\delta^{34}\text{S}$ drasticamente, ou seja, nas regiões intermediárias nas quais os contornos das espécies de $\delta^{34}\text{S}$ apresentam-se muito próximos e a composição isotópica é altamente sensível a mudanças de $f\text{O}_2$ e/ou pH.

No entanto, os efeitos do pH e da $f\text{O}_2$ nas composições isotópicas apenas pode ser avaliado se os contornos de $\delta^{34}\text{S}$ são comparados aos campos de estabilidade dos minerais, porque se um sulfeto tem grande variação de $\delta^{34}\text{S}$ e a estabilidade do mineral é restrita à baixa $f\text{O}_2$ e baixo pH estes fatores não podem ser a causa da variação isotópica, porém, se um sulfeto é estável em grande faixa de $f\text{O}_2$, este pode ser o mecanismo que produz variações de $\delta^{34}\text{S}$.

Os valores de $f\text{S}_2$ não afetam a posição do contorno de $\delta^{34}\text{S}$ mas definem campos de estabilidade de minerais com enxofre e conseqüentemente, limitam os valores de $\delta^{34}\text{S}$ possíveis para os minerais (Ohmoto, 1972).

Desta forma, **condições redox** inferidas a partir dos campos de estabilidade da assembléia mineral podem informar sobre a relação entre $\delta^{34}\text{S}$ dos minerais de minério e o $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}}$, informando sobre a **fonte de enxofre** no sistema.

Po outro lado, algumas assembléias minerais, como as que apresentam pirrotita são indicadoras de $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}}$, devido à coincidência entre o campo de estabilidade deste mineral e o campo do H_2S . Assim, com o valor de $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}}$ conhecido, a composição isotópica dos minerais pode determinar a temperatura, $f\text{O}_2$ e/ou pH dos fluidos mineralizantes.

As razões isotópicas de sulfetos do **depósito de Vazante**, apresentadas na **Figura 72**, representam valores para esfalerita e galena bastante uniformes ($\delta^{34}\text{S}_{\text{ZnS}} = +13.1$ a $+14.4\text{‰}$ e $\delta^{34}\text{S}_{\text{PbS}} = +11.8$), enquanto a pirita presente nos folhelhos carbonosos do Membro Morro do Pinheiro apresenta composição isotópica distinta ($\delta^{34}\text{S} = -2.5\text{‰}$).

Estas assinaturas isotópicas podem refletir fonte de enxofre e condições de formação diferentes para a pirita e os demais sulfetos, o que é coerente com o contexto geológico observado, que indica que a pirita, considerada diagenética, não está relacionada com a mineralização, ocorrendo unicamente na unidade estratigráfica basal em relação à mineralização (Membro Morro do Pinheiro), enquanto os corpos de minério ocorrem associados aos metadômitos e ardósias brechadas e alteradas do Membro Pamplona. Condições paleoambientais distintas também são inferidas para os dois membros citados, visto que um ambiente microeuxínico, estabelecido devido à associação com *algal mats*, pode estar relacionado com a formação da pirita, enquanto, os metassedimentos do Membro Pamplona não apresentam evidências de condições redutoras.

Figura 72- Variações dos isótopos de enxofre em sulfetos (esfalerita e galena) de corpos *stratabound* e filonianos e pirita de folhelhos carbonosos do Membro Morro do Pinheiro.

Os sulfetos diagenéticos apresentam intervalo de valores de $\delta^{34}\text{S}$ muito grande ($\delta^{34}\text{S} = -50$ a $+50\text{‰}$) (Field & Ficarek, 1985), e podem ser formados a partir da reação de óxidos de ferro com H_2S produzido por bactérias sulfato redutoras, que utilizam matéria orgânica sedimentar como fonte de carbono (Donnelly & Crick, 1992).

Algal mats podem exercer um importante papel para a manutenção de condições redutoras em ambientes de águas rasas, como o da sequência estudada, possibilitando microambientes euxínicos separados de águas oxigenadas pela membrana do *algal mat*.

Nestes ambientes, bactérias anaeróbicas do gênero *Desulfovibrio* podem estar presentes, de modo análogo ao observado em ambientes anóxicos modernos (Chambers & Trudinger, 1979, Trudinger, 1992). Estas bactérias oxidam a matéria orgânica e reduzem o sulfato, através da reação unidirecional:

A composição isotópica de sulfetos biogênicos é determinada por efeitos cinéticos, pela natureza aberta ou fechada do sistema em relação a SO_4 e H_2S e pela composição isotópica da água do mar (Goodfellow & Peter, 1996), o que pode resultar em razão semelhante à verificada no depósito de Vazante.

Em relação à mineralização, os intervalos de $\delta^{34}\text{S}$ ($+14.4$ a $+11.8\text{‰}$) podem estar expressar a uma única fonte de S ou fontes múltiplas, bem homogeneizadas. Podem também refletir, conjuntamente com valores de $\delta^{13}\text{C}$, condições de $f\text{O}_2$, segundo a tabela abaixo:

Valores $\delta^{34}\text{S}$	Valores de $\delta^{13}\text{C}$	$f\text{O}_2$
variável	uniforme	alta
uniforme	uniforme	intermediária
uniforme	variável	baixa

Tabela 20 - Condições de $f\text{O}_2$ dos fluidos mineralizantes inferidas através das variações de $\delta^{34}\text{S}$ de sulfetos e $\delta^{13}\text{C}$ de carbonatos de um mesmo depósito. (Ohmoto, 1972).

Os carbonatos relacionados à mineralização sulfetada apresentam maiores variações de $\delta^{13}\text{C}$ que os relacionados à mineralização willemítica. Entretanto, a associação entre esfalerita, hematita e franklinita e o conteúdo de FeS da esfalerita nesta associação, indicam condições de $f\text{O}_2$ elevadas.

Os sulfetos analisados representam a mineralização *stratabound* que apresenta evidências de milonitização (amostra VZ-28) e remobilização de sulfetos (VZ-01 e VZ-29g) e seus valores isotópicos podem refletir re-equilíbrio relacionado ao metamorfismo. Entretanto, como observado em outros depósitos (Von Gehlen *et al.*, 1983) as composições isotópicas de enxofre podem refletir condições pré-metamórficas.

Neste caso, a interpretação dos valores de $\delta^{34}\text{S}$ dos sulfetos do depósito de Vazante levarão em conta razões altas de $f\text{O}_2/f\text{S}_2$ inferidas através da estabilidade das associações minerais, o que implica em valores $\delta^{34}\text{S}_{\text{Zns}}$ e $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pbs}}$ menores que o de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CS}}$.

Segundo Ohmoto & Rye (1979) e Ohmoto (1996) os valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CS}}$ em depósitos hidrotermais podem ser divididos em três grupos:

- valores levemente positivos (**próximos a zero**), que são relacionados com fonte ígnea, que inclui enxofre liberado de fusões silicáticas e enxofre lixiviado de sulfetos de rochas ígneas.
- valores semelhantes aos valores de sulfatos em equilíbrio com a água do mar; próximos de $+20\text{‰}$ em depósitos fanerozóicos, entre $+10$ e $+30\text{‰}$ em depósitos proterozóicos e próximos a $+2\text{‰}$ em depósitos arqueanos.
- valores intermediárias ($+5$ a $+15\text{‰}$) que podem ser derivados de rochas locais, a partir de sulfetos disseminados, ou de enxofre proveniente de depósitos de minério pré-existent.

As razões isotópicas dos sulfetos presentes no depósito, por serem inferiores a $\delta^{34}\text{S}_{\text{CS}}$ do sistema indicam incompatibilidade com origem ígnea e consistência com fontes crustais para o enxofre.

As fontes crustais de enxofre podem compreender matéria orgânica com enxofre, reservatório de gases com H_2S , evaporitos, salmouras bacinais, água do mar conatada e sulfetos diagenéticos pré-existent (Heyl *et al.*, 1974).

A geração de H_2S através de hidratação de pirita diagenética pré-existente, resulta em

valor de $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ igual ao da pirita, o que não corresponde ao observado no depósito.

A formação dos sulfetos a partir da incorporação de H_2S biogênico da coluna de água do mar reduzida, através da **redução bacterial** progressiva de sulfato proposta por Goodfellow & Jonasson (1984) e Goodfellow (1987) é intrinsecamente relacionada a bacias anóxicas fechadas ou semi-fechadas, que não corresponde ao ambiente deposicional das sequências do Membro Pamplona.

Ohmoto (1986, 1996) propõe que parte do enxofre que forma sulfetos em muitos depósitos, incluindo os dos tipos SEDEX e vulcanogênico, pode ter **origem hidrotermal**, a partir de fluidos que transportam tanto metais como enxofre reduzido originado a partir da lixiviação de sulfetos das sequências encaixantes e da redução de sulfatos por minerais com Fe^{2+} . Este mecanismo de redução inorgânica resulta, segundo Ohmoto (1996) em valores $\delta^{34}\text{S}$ variáveis (-8 a +22‰, em depósitos vulcanogênicos) dependendo do grau de redução e da razão isotópica do sulfato e da temperatura.

Uma fonte hidrotermal de enxofre pode ser compatível com as características do depósito de Vazante, visto que condições para redução de sulfatos da água do mar *in situ*, por bactérias dependeria de condições anóxicas não verificadas. O transporte de enxofre reduzido juntamente com metais através de fluidos hidrotermais profundos ou conatados pode ser coerente tanto com a assinatura de isótopos de O e C do fluido mineralizante, como com uma fonte hidrotermal para o enxofre.

O envolvimento de fluidos metamórficos, no entanto, também representa uma alternativa viável para a formação meta-hidrotermal ou para remobilização de mineralização pré-existente para a zona de cisalhamento. Neste último caso, a fonte de enxofre pode estar relacionada tanto a sulfetos presentes nas sequências encaixantes como com depósitos de sulfetos pré-existent.

7 CONCLUSÕES

■ As evidências estruturais, petrográficas e isotópicas indicam que os episódios de deformação e de mineralização willemítica são sincrônicos ao desenvolvimento da Zona de Cisalhamento de Vazante de idade brasileira. Esta é de natureza transcorrente sinistral, exibe atitude N50E/60NW, padrão geométrico anastomosada e rede de zonas de alta deformação, representadas por um sistema complexo resultante da intersecção estruturas tipo C e de fraturas de Riedel dos tipos D, R, R' e P e T.

■ O desenvolvimento da zona de cisalhamento foi responsável por deformações rúpteis-dúcteis (dissolução sob pressão, recristalização, estiramento e orientação da willemita), e rúpteis (cataclase) e por imbricamento tectônico do minério com corpos sulfetados de pequenas dimensões (<10m de espessura), constituídos por esfalerita e galena, e a metadolomitos, ardósias e metabasitos da Formação Vazante.

■ Na zona de cisalhamento brechas são formadas por sobreposições de processos tais como, fraturamento hidráulico, introdução de cimentos químicos (siderita, dolomita, quartzo, hematita, jaspe) e cataclase dos minerais neoformados. Várias gerações de veios hidrotermais contendo siderita, dolomita, hematita e jaspe preenchem fraturas paralelas e normais ao bandamento original dos metadolomitos ou fraturas de Riedel dos tipos D e P, além de outros veios extensionais associados a fraturas de partição T.

A alteração hidrotermal nesta zona é evidenciada principalmente pelas características isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$) dos metadolomitos alterados, que diferem da composição isotópica das rochas inalteradas, definindo halos de alteração, que podem ser importantes como guias em trabalhos de prospecção mineral.

Os cálculos de balanço de massa indicam que a alteração hidrotermal foi aproximadamente isovolumétrica, apesar da silicificação dos metadolomitos do Membro Pamplona, e provocou enriquecimento em Zn e Pb em todos os litotipos presentes na zona de falha. A rocha metabásica milonitizada, devido às suas características químicas, respondeu diferentemente às alterações, tendo havido pequeno aumento de massa (3%) e perda de Fe_2O_3 , Ba e Sr e ganhos de MgO e P.F. (em torno de 60%), Pb de 174% e Zn 212%.

■ Os estudos petrográficos e em MEV permitiram caracterizar diferentes associações de minerais nos minérios em diferentes situações geológicas, quais sejam: esfalerita - galena - hematita - quartzo - dolomita (corpos sulfetados *stratabound*) e esfalerita - galena - hematita - franklinita - dolomita - siderita (corpos sulfetados filonianos) e diferentes associações no minério willemítico, sendo, willemita - quartzo - dolomita - franklinita - zincita $\pm$ hematita - clorita e barita (*minério carijó*, sem esfalerita); willemita - dolomita - hematita - franklinita - galena - esfalerita (tipos transicionais, sem quartzo em excesso) e quartzo - barita - willemita - smithsonita - zincita (veios).

■ Os corpos de sulfetos *stratabound* exibem intercalações de sulfetos e minerais de ganga segundo a foliação Sn , que pode representar um bandamento original ou a formação sintectônica dos sulfetos segundo esta foliação. A willemita forma-se ao longo das foliações Sn e $\text{Sn}+1$, de caráter rúptil-dúcil. Está associada ao quartzo, dolomita e franklinita e é cataclada pela $\text{Sn}+2$, de caráter rúptil, sendo também, substituída por dolomita, hematita, clorita, galena e, mais raramente, esfalerita. Esta estruturação é a mesma observada na rocha metabásica, que apresenta cloritização associada ao desenvolvimento da $\text{Sn}+1$ e carbonatização relacionada à $\text{Sn}+2$.

■ As condições de formação dos sulfetos presentes nos corpos de sulfetos e das fases minerais do minério willemítico são semelhantes, como indicam geotermômetros baseados em isótopos estáveis (O, C, S) e na química mineral, que resultam em intervalos de temperatura de 294 e 206°C (minério willemítico) e entre 330 e 246°C, para os sulfetos. Estes intervalos correspondem às condições que prevaleceram durante o desenvolvimento das foliações Sn e $\text{Sn}+1$, rúpteis- dúcteis, associadas ao desenvolvimento da zona de cisalhamento. Os sulfetos, que constituem a matriz de brechas cataclásticas com fragmentos de willemita, foram formados em condições de temperaturas inferiores (127 e 110°C), correspondentes ao desenvolvimento das estruturas rúpteis, $\text{Sn}+2$.

■ As condições de estado redox, assim como as de temperatura, são semelhantes para as associações dos corpos sulfetados e do minério willemítico. O teor de Fe da esfalerita dos corpos sulfetados em equilíbrio com hematita e franklinita, é coerente com condições de alta

fO_2 , nas quais pirita e pirrota são instáveis, representando condições bastante incomuns nos depósitos de metais de base. A associação esfalerita - zincita - quartzo e esfalerita - willemita - quartzo são compatíveis com intervalos estreitos de fO_2/fS_2 , correspondentes a condições de fO_2 mais altas e/ou baixa fS_2 .

Mudanças destes parâmetros devem ter sido fundamentais para a formação das assembléias minerais que compõem o minério, visto que a reação de formação da willemita a partir de esfalerita e quartzo é dependente do estado redox. Oscilações nas condições de fO_2 e fS_2 podem ser responsáveis ainda pela substituição local da willemita pela esfalerita, que ocorre em veios e fraturas sin e pós Sn+1.

■ Os fluidos em equilíbrio com as fases minerais presentes em veios e brechas hidráulicas apresentam composição isotópica semelhante à do fluido em equilíbrio com a willemita ($\delta^{18}O = +12\text{‰}$). Em contrapartida, o fluido responsável pela formação dos minerais de ganga dos corpos de sulfeto apresenta razão de $\delta^{18}O = +18\text{‰}$, representando um fluido muito enriquecido em ^{18}O , o que pode ter sido causado por processo de interação fluido-rocha, que não apenas reflete a covariância isotópica das razões $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$, como explica as razões relativamente altas de $\delta^{13}O$ (+25 a +31‰) para os carbonatos de ganga.

As interações fluido-rocha ocorreram com fluidos hidrotermais quentes, possivelmente de origem metamórfica, com razões $\delta^{18}O = +10\text{‰}$ e $\delta^{13}C = -7\text{‰}$, e rochas hospedeiras relativamente frias ($\delta^{18}O = +27,71\text{‰}$ e $\delta^{13}C = +2,22\text{‰}$) ao longo de fraturas abertas.

No início da interação, com condições próximas a 300°C e $W/R \approx 1,0$, as razões isotópicas do carbonato precipitado seriam próximas à do fluido hidrotermal. Com o decorrer da interação, tanto a temperatura como a razão W/R diminuíram, possibilitando a formação de carbonatos com valores isotópicos mais próximos ao da sequência hospedeira, ou seja, com enriquecimento em ^{18}O . A interação deste fluido metalífero, foi também responsável pela introdução de Zn no sistema, juntamente com Cd, Pb, Cr, Co, Hg e S.

A deposição dos carbonatos hidrotermais ocorreu como decorrência da diminuição da temperatura, porque o fator de fracionamento entre os carbonato e H_2O , para oxigênio, e entre os carbonatos e CO_2 , para carbono, é relacionado à temperatura. A correlação positiva de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ pode ser decorrência de degaseificação (perda de CO_2) produzida pela mudança progressiva da temperatura associada à interação fluido-rocha.

■ A razão $^{13}C/^{12}C$ da calcita que preenche fraturas no metadolomito em contato com a rocha metabásica é muito negativa ($\delta^{13}C = -10,31\text{‰}$) e pode indicar que o carbono constituinte deste mineral foi originado a partir de contribuição ígnea.

Os fluidos metamórficos, que apresentam características mistas, ígneas e sedimentares, dependendo da natureza da sequência metamorfoisada, possibilitaram a contribuição local de carbono leve a partir da rocha metabásica. Embora os corpos de metabásica apresentem relações espaciais com os corpos de minério na zona de cisalhamento, não podemos estimar, no entanto, a contribuição para as trocas isotópicas dos pequenos corpos de metabasitos e sua implicação na formação dos carbonatos associados aos corpos sulfetados.

■ No caso da mineralização willemítica, os carbonatos de ganga apresentam uma tendência de covariância positiva das razões $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$, que não pode ser explicada por um processo único de interação fluido-rocha, mas pode refletir processos de mistura de fluidos, envolvendo, além do fluido metamórfico, fluidos meteóricos, com composição isotópica de $\delta^{18}O = 0\text{‰}$ e $\delta^{13}C = -7\text{‰}$.

As composições isotópicas dos carbonatos hidrotermais de ganga e dos veios refletem diferentes graus de mistura entre os dois fluidos e diferentes temperaturas de formação. A mistura responsável pela formação dos carbonatos relacionados ao estágio principal da mineralização willemítica apresenta maior proporção do fluido metamórfico e, conseqüentemente, representa condições de temperaturas um pouco mais altas, concordantes com as temperaturas estimadas pelos diferentes geotermômetros para a formação da willemita (entre 294 e 260°C).

Estes processos representam importantes mecanismos para a precipitação de minerais hidrotermais e podem induzir modificações nas condições físico-químicas do fluido, tais como aumento da fO_2 , coerentes com a formação da associação paragenética característica desta mineralização.

Os fluidos meteóricos podem ter sido responsáveis ainda, pela introdução de SiO_2 , Fe_2O_3 , As, Sb, V e W e pelo forte enriquecimento em ETRL associado à mineralização willemítica.

■ A presença de fluidos metamórficos pode implicar em uma origem meta-hidrotermal

para os corpos de sulfetos, isto é, com formação sin-tectônica na zona de cisalhamento. Porém, estas características não são incompatíveis com a remobilização de corpos de sulfetos pré-existent.

As razões isotópicas $\delta^{34}\text{S}$ dos sulfetos do depósito (+14,4 a +11,8‰) são coerentes com as duas hipóteses, indicando uma origem crustal para o enxofre, que, no entanto, não pode ter sua origem explicada a partir do enxofre da pirita diagenética, devido à grande diferença do valor de composição isotópica desta (-2,5‰). A incorporação de H_2S biogênico da água do mar, através da redução bacteriana, também não pode explicar a origem do enxofre, visto que não existem evidências da existência de condições anóxicas durante a deposição da sequência hospedeira. Assim, o enxofre pode ter sido transportado juntamente com metais através de fluido metamórfico, podendo ter sido originado a partir de corpos de sulfetos pré-existent.

■ Algumas das características da sequência hospedeira podem ter sido favoráveis à formação de depósitos SEDEX, posteriormente remobilizados, como a associação com ambiente extensional (*rift* cratônico), a associação de pequenos corpos de metabásica e as deformações comuns em depósitos SEDEX, devido ao ciclo de extensão-contracção da bacia sedimentar. No entanto, faltam evidências de condições anóxicas na sequência hospedeira, que possibilitariam a formação e preservação dos sulfetos nos depósitos SEDEX. A descarga de salmouras metalíferas em condições oxidantes, por sua vez, pode ter sido responsável pela formação de produtos que refletem alta $f\text{O}_2$, explicando a ausência de sulfetos de ferro no depósito, de modo análogo ao descrito para sedimentos metalíferos do Mar Vermelho e para o protólito da mineralização do depósito de Sterling Hill, Nova Jersey, USA.

■ A gênese do minério willemítico não vincula-se a processos supérgenos como indicam o controle estrutural da mineralização, a deformação imposta e a temperatura de formação, mas pode estar associada com a combinação de diferentes fatores, tais como: a presença de mineralizações pré-existent, semelhantes à do tipo SEDEX, formadas por descargas metalíferas em condições oxidantes, e o desenvolvimento da Zona de Cisalhamento de Vazante, durante o Brasiliano.

A associação da mineralização willemítica com zonas de cisalhamento pode constituir um importante guia prospectivo para depósitos deste tipo na província, por favorecer a mistura de fluidos, representando um importante mecanismo para precipitação de minerais hidrotermais. No entanto, depósitos com diferentes características podem corresponder ao contexto geológico estudado, tais como: depósitos com predominância de sulfetos de Zn, Pb e Fe sedimentares-exalativos associados a fácies de deposição mais profunda e ambiente euxínico, deformados durante o Brasiliano, depósitos com corpos de sulfetos de pequenas dimensões constituídas predominantemente por esfalerita pobre em Fe, associados a fácies mais oxidadas e minério willemítico, associado a fácies oxidada e às zonas de cisalhamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AERDEN, D.G.A.M. - 1991 - Foliation-Boudinage control on the formation of the Rosebery Pb-Zn orebody, Tasmania. *Journal of Structural Geology*, **13**(7):759-775.
- AERDEN, D.G.A.M. - 1994 - Microstructural timing of the Rosebery massive sulphides, Tasmania: evidence for a metamorphic origin through mobilisation of disseminated base metals. *Journal of Metamorphic Geology*, **12**:505-522.
- AISSAOUI, D.M. - 1988 - Magnesian calcite and their diagenesis: dissolution and dolomitization, Mururoa Atoll. *Sedimentology*, **35**:821-841.
- ALKIMIN, F. F.; CHEMALE Jr., J.; BACELLAR, L. A. P.; OLIVEIRA, J. R. P.; MAGALHÃES, P. M. - 1989 - Arcabouço estrutural da Porção Sul da Bacia do São Francisco. In: V Simpósio de Geologia do Núcleo Minas Gerais/ I Simpósio de Geologia do Núcleo Brasília, *Anais*, SBG, Brasília, p. 289-293.
- ALMEIDA, F.F.M. de. - 1967 - Origem e evolução da plataforma brasileira. Rio de Janeiro, *Boletim*, **243**, DNPM, 36p.
- ALMEIDA, F. F. M. de. - 1968 - Evolução Tectônica do Centro Oeste Brasileiro no Proterozóico Superior. In: Academia Brasileira de Ciências, *Anais*, **40**, p. 285-295.
- ALMEIDA, F.F.M. de - 1993 - Limites do Cráton do São Francisco em Minas Gerais - Síntese dos conhecimentos. In: II SIMPÓSIO DO CRÁTON DO SÃO FRANCISCO, *Anais*, Salvador, p. 256-259.
- ALMEIDA, F.F.M. de. & HASUI, Y. - 1969 - Idade Potássio-Argônio de rochas do centro-oeste brasileiro. Res. Conf. Comun., Sociedade Brasileira de Geologia., *Boletim especial*. nº 1, p.80-81.
- AMARAL, G. - 1966 - Isótopos de chumbo e gênese das jazidas de Vazante e Itacarambi (resumo). Publicação número 1. Sociedade Brasileira de Geologia - Núcleo Rio de Janeiro. p.45.
- AMARAL, G. - 1968a. - *Geologia e depósitos de minério na região de Vazante, Estado de Minas Gerais*. Tese de doutoramento. Departamento de Engenharia de Minas, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 133 p.
- AMARAL, G. - 1968b - Contribuição ao conhecimento dos depósitos de Zn-Pb-Cu-Ag da Serra do Poço Verde, Vazante, Estado de Minas Gerais. In: XXII Congresso Brasileiro de Geologia, *Anais*, SBG, Belo Horizonte, p. 13-31.
- AMARAL, G. - 1968c - Resultados preliminares do estudo sobre a mineralização e composição isotópica do chumbo em galenas de depósitos encaixados no Grupo Bambuí. In: XXII Congresso Brasileiro de Geologia, *Anais*, SBG, Belo Horizonte, p. 51-53.
- AMARAL & KAWASHITA, -1967 -Determinação da idade do Grupo Bambuí pelo método Rb/Sr. In: XXI Congresso Brasileiro de Geologia., *Anais*, SBG, p.214-217.
- AMIEUX, P. -1982 - La cathodoluminescence: méthode d'étude sédimentologique des carbonates. *Bulletin des Centres Recherches Exploration*, **6**:437-483.
- ANDERSON, G.M. - 1973 - The hydrothermal transport and deposition of galena and sphalerite near 100°C. *Economic Geology*, **68**:480-492.
- ANDERSON, G.M. - 1975 - Precipitation of Mississippi Valley-Type ores. *Economic Geology*, **70**: 937-942.
- ANDERSON, G.M. - 1983 - Some geochemical aspects of sulphide precipitation in carbonates rocks. In: Kisvarsanyi, G., Grant, S.K.; Pratt, W.P.; Koenig, J.W. (eds)- International Conference on Mississippi Valley-Type Lead-Zinc Deposits, Proceedings Volume. University of Missouri-Rolla, Rolla, Missouri, p.61-76.
- ANDERSON, G.M & GARVEN, G. - 1987 - Sulfate-sulfide-carbonate Associations in of Mississippi Valley-Type Lead-Zinc Deposit. *Economic Geology*, **82**: 482-488.
- ANDERSON, G.M & MACQUEEN, R.W.- 1988 - Mississippi Valley-Type Lead-Zinc Deposit. In: Roberts, R.G. & Sheatan, P.A. -1988 - Ore Deposits Models- Geoscience Canada- Geological Association of Canada.: 79-90.
- ANDERSON, I.K.; ANDREW, C.J.; ASHTON, J.H.; BOYCE, A.J.; CAULFIELD, J.B.D.; FALLICK, A.E.; RUSSELL, M.J. -1989 - Preliminary sulphur isotope data of diagenetic and vein sulphides in the Lower Paleozoic strata of Ireland and southern Scotland: implications for Zn+Pb+Ba mineralization. *Journal of the Geological Society, London*, **146**:715-720.

- APPOLD, M.S., KESLER, S.E., ALT, J.C. -1995 - Sulfur Isotope and Fluid Inclusion Constrain on the Genesis of Mississippi Valley-Type Mineralization in the Central Appalachians. *Economic Geology*, **90**(4): 902-919.
- ARNE, D.C.; CURTIS, L.W.; KISSIN, S.A. - 1991 - Internal zonation in carbonate-hosted Zn-Pb-Ag deposit. Nanisivik, Baffin Island, Canada. *Economic Geology*, **86**: 699-717.
- ARRHENIUS, G. & BONATTI, E. - 1965 - Neptunism and volcanism in the ocean. In: Progress in oceanography. Pergamon, Oxford, p.07-22.
- ASSERETO, R.L.A.M. & KENDALL, C.G.S.C. - 1977 - Nature, origin and classification of peritidal tepee structures and related breccias. *Sedimentology*, **24**: 153-210.
- BAERTSCHI, P. -1976 - Absolute ^{18}O content of Standard Mean Ocean Water. *Earth planet. Sci. Lett.*, **31**:341.
- BAILEY, S.A. & SMITH, J.W. - 1972 - Improved method for the preparation of sulfur dioxide from barium sulfate for isotope ratio studies. *Analytical Chemistry*, **44**(8): 1542-1543.
- BAKER, J.H. & DE GROOT, P.A. - 1983 - Proterozoic seawater-felsic volcanics interaction W. Bergslagen, Sweden. Evidence for high REE mobility and implications for 1.8 Ga seawater compositions. *Contributions Mineralogy and Petrology*, **82**:119-130.
- BANKS, D.A. & RUSSELL, M.J. -1992 - Fluid mixing during ore deposition at the Tynagh base-metal deposit, Ireland, *European Journal of Mineralogy*, **4**:921-931.
- BANNER, J.L. & HANSON, G.N. - 1990 - Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**:3123-3137.
- BARBOSA, O. - 1965 -Série Bambuí. In: Simpósio das Formações Eo-Paleozóicas do Brasil. XIX Congresso Brasileiro de Geologia, *Anais*, Rio de Janeiro.
- BARRETT, T.J.; JARVIS, I.; JARVIS, K.E. - 1990 - Rare earth geochemistry of massive sulfides-sulfates and gossans on the Southern Explorer Ridge. *Geology*, **18**:583-586.
- BARTON, P.B.Jr.-1967 - Possible role of organic matter in the precipitation of the Mississippi Valley areas. *Economic Geology Monograph*, **3**:371-378.
- BARTON, P.B.Jr.- 1978 - Some ore textures involving sphalerite from Furotoke mine, Akita Prefecture, Japan. *Mining Geology*, **28**:293-300.
- BARTON, P.B.Jr.- 1982 - Sulfide Petrology. In: Ribbe, P.H. (ed)- *Sulfide Mineralogy*, v.1. Reviews in Mineralogy- Mineralogical Society of America.
- BARTON, P.B.Jr. BETHKE, P.M., TOULMIN, P.II -1963 - Equilibrium in ore deposits. Mineralogical Society of America. *Special Paper*, **1**: 171-183.
- BARTON, P.B.Jr. & SKINNER, B.J.- 1979 - Sulfide Mineral stabilities- In: Barnes, H.L. (ed) - Geochemistry of Hydrothermal Ore deposits- John Wiley & sons, Inc, p.278-403.
- BAU, M.&MÖLLER, P. -1991 - REE Systematics as source of information on minerogenesis - In: Pagel & Leroy (eds) - Source, Transport and Deposition of metals - Balkema. Rotterdam.
- BEALES, F.W & HARDY, J.W. -1980 - Criteria for recognition of diverse dolomite types with emphasis on studies of host rocks for Mississippi Valley-Type ore deposits. In: Zenger, D.J.; Dunham, J.B; Ethington, R.L. (eds)- Concepts and models of dolomitization. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Special Publication, **28**: 197-213.
- BEALES, F.W. & JACKSON, S.A. -1966 - Precipitation of lead-zinc ores in carbonate reservoirs as illustrated by Pine Point ore field, Canada. *Institution of Mining and Metallurgy, Transactions*, **75**:B278-B285.
- BECKER, R.H. & CLAYTON, R.N.- 1976 -Oxygen isotope study of a Precambrian banded iron formation. Hamersley Range, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**:1153-1165.
- BERNARD, A.J.- 1973- Metallogenic process of intra-karstic sedimentation In: Amstutz, G.C & Bernard, A.J. (eds). *Ore in Sediments*. Springer, Heidelberg, p. 43-57.
- BETHKE, C. M. -1985 - A numerical model of compaction-driven groundwater flow and heat transfer and its application to the paleohydrology of intracratonic sedimentary basins. *Journal of Geophysical Research*, **80**: 6817-6828.
- BETHKE, C. M. -1986 - Hydrologic constraints from Illinois Basin brines. *Economic Geology*, **81**: 233-148.
- BETHKE, C. M. & MARSHAK, S. - 1990- Brine migrations across North America - The plate tectonics of groundwater. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **18**, p. 228-

- BEURLIN, H. -1973- *Blei-zink-fluorit-vollkommen in Jungpräkambriischen Sedimentgesteinen der Bambui-Gruppe in Minas Gerais (Zentralbrasilien)* - Erlangung der Doktorwurde - Rprech-Karl- Universität Heidelberg. 159 p.
- BEURLIN, H. -1974 - Sobre a origem singenético-sedimentar de alguns corpos mineralizados em chumbo, zinco e fluorita do Grupo Bambui e dispersão geoquímica primária dos elementos mineralizantes. *In: XXVII Congresso Brasileiro de Geologia, Anais, SBG, Porto Alegre, 6, p. 49-60.*
- BHALLA, R.J.R.S.B. & WHITE, E.W. - 1970 - Porarizes cathodoluminescence emission from willemite single crystals. *Journal of Luminescence, 4:194-200.*
- BOAST, A.M.; COLEMAN, M.L.; HALLS, C. -1981 -Textural and stable isotopic evidence for the genesis of Tynagh base metal deposit, Ireland. *Economic Geology, 76:27-55.*
- BOGACZ, K.; DZULYNSKI, S.; HARANCZYK, C. - 1970 - Ore-filled hydrothermal karst features in the Triassic rocks of Cracow-Silesian region. *Acta Geol. Pol., 20: 247-265.*
- BORTHWICK, J. & HARMON, R.S.- 1982 - A regarding ClF_3 as an alternative to BrF_3 for oxygen isotope anlysis, *Geochimica and Cosmoquímica Acta, 46:1665-1668.*
- BORTNIKOV, N.S.; DOBROVOL'SKAYA, M.G.; GENKIN, A.D. 1995 - Sphalerite-Galena Geothermometers: Distribution of cadmium, manganese, and the fractionation of sulfur isotope. *Economic Geology, 90:155-180.*
- BOSTRÖM, K. - 1973 - Submarine volcanism as a source for iron. *Earth and Planetary Science Letters, 9: 348-354.*
- BOUZENOUNE, A. & LÉCOLLE, P. -1997- Petrographic and geochemical arguments for hydrothermal formation of the Quenza siderite deposit (NE Algeria). *Mineralium Deposita, 32:189-196.*
- BOYCE, A.J.; ANDERTON, R.; RUSSELL, M.J. -1983 - Rapid subsidence and early Carboniferous base-metal mineralization in Ireland. *Transactions of Institution of Mining and Metallurgy, 92, B55-66.*
- BRANCO, J.J.R. & COSTA, M.T.da - 1961 - Roteiro para a excursão Belo Horizonte-Brasília. XV Congresso de Geologia. Escola de Engenharia da universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte, v.15, 25p.
- BRANCO, J. J. R. - 1962 -Principais ocorrências de zinco em Minas Gerais *In: SICEG - II Semana de Estudos - Alumínio e Zinco. Publicação 2, p. 148-184.*
- BRANNON, J.C.; PODOSEK, F.A.; VIETS, J.G.; LEACH, D.L.;GOLDHABER, M. ROWAN, E.L.-1991 - Strontium isotopic constraints on the origin of ore -forming fluids of the Viburnum Trend, southeast Missouri. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 55:1407-1419.*
- BRAUN, O. P. G. - 1968 -Contribuição à estratigrafia do Grupo Bambui. *In: XXII Congresso Brasileiro de Geologia, Anais, SBG, Belo Horizonte, p. 155-166.*
- BRONGERSMA-SANDERS, M. -1992 - On the Association of ore Deposits with Stromatolites.-*In: Schidlowski, M.; Golubic, S.; Kimberley, M.M.; McKirdy, D.M.; Trudinger, P.A. - 1992 - Early Organic evolution-Implications for Mineral and Energy Resources- Springer-Verlag.*
- BUELTER, D. P. & GUILMETTE, R. N. - 1988 - Geochemistry of epigenetic dolomite associated with lead-zinc mineralization of the Viburn Trend, Southeast Missouri: A reconnaissance study. *In: Skula, V. & Backer, P. A. (eds) - Sedimentology and Geochemistry of Dolostone. SEPM Special Publication, 43. The Society of Economic Paleontologists and Mineralogist.*
- BURT, D.M. - 1988 - Stability of genthelvite, $\text{Zn}_4(\text{BeSiO}_4)_3\text{S}$: An exercise in chalcophilicity using exchange operators. *The American Mineralogist, 73:1384-1394.*
- CALLAHAN, W.H. - 1966 - Genesis of the Franklin-Sterling, N.J. ore bodies. *Economic Geology, 61: 1100-1141.*
- CAMPOS NETO, M.C. -1979- Contribution a l'étude des Bressilides - Lithostratigraphie et structure des Groupes Canastra, Paranoá et Bambuí dans LouestL'ouest - Nord-Ouest Letatde L'état de Minas Gerais (Bresil) - Depart. Geotect.. Univ. Pierre et Marie Curie (Tese), 155 p.
- CAMPOS NETO, M.C. -1984a - Litoestratigrafia e evolução paleogeográfica dos Grupos Canastra e Paranoá (Região Vazante-Lagamar, MG). *Revista Brasileira de Geociências, 14(2): 81-91..*

- CAMPOS NETO, M.C. -1984b - Geometria e fases de dobramento brasileiros superpostos no oeste de Minas Gerais: *Revista Brasileira de Geociências*, **14**(2): 60-68.
- CARNE, R.C. & CATHRO, R.J. - 1982 - Sedimentary exhalative (sedex) zinc-lead-silver deposits, northern Canadian Cordillera. *CIM Bulletin*, **75**(840): 66-78.
- CAROTHERS, W.W., ADAMI, L.H., ROSENBAUER, R.J. - 1988 - Experimental oxygen isotope fractionation between siderite-water and phosphoric acid liberated CO₂-siderite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**:2445-2450.
- CARPENTER, A.B. & OGLESBY, T.W. - 1976 - A model for the formation of luminescently zoned calcic cements and its implications. Geological Society of America, *Abstracts with Programs*, **8**: 469-470.
- CARR, G.R. & SMITH, J.W. -1977 - A comparative isotopic study of the Lady loretta zinc-lead-silver deposit. *Mineral. Deposita*, **12**: 105-110.
- CARVALHO, P.; GUIMARÃES, D.; DEQUECH, D. -1962- Jazida Plumbo-zincífera do Município de Vazante- Minas Gerais- Divisão de Fomento da Produção Mineral, DFPM, *Boletim*, Nº 110, 147p.
- CASSEDANE, J. - 1966a - Niveau à galets mous dans le calcaire de Bambui. Importance paléogéographique. In: Acad. Bras. Ciências, *Anais*, **38**, p. 281-288.
- CASSEDANE, J. - 1966b - Minérios de chumbo e zinco do Brasil. In: II Semana de Debates Geológicos, CAEG, Porto Alegre, p.130-203.
- CASSEDANE, J. - 1968a - Nota sobre o ambiente de sedimentação das rochas encaixando a mineralização de Vazante (MG). In: XXII Congresso Brasileiro de Geologia, *Anais*, SBG, Belo Horizonte, p. 33-40.
- CASSEDANE, J. - 1968b - Description du Biostrome à Collénias de la Mine de Vazante (Minas Gerais). In: Academia Brasileira de Ciência, *Anais*, **40**, p. 215-225.
- CASSEDANE, J. - 1969 - Les minéralisations plombo-zincifères du Groupe Bambui. In: Acad. Bras. Ciências, *Anais*, **41**, p. 549-563.
- CASSEDANE, J. - 1973 - Paleogéographie et minéralisations de la zone Itacarambi-Vazante dans le Nord-Ouest de l'état de Minas Gerais-Brésil. *Mineralium Deposita*, **8**, 101-114.
- CASSEDANE, J. & LASSERRE, M. - 1969 - Análise isotópica pelo método do chumbo em algumas galenas brasileiras: descrição do método utilizado. *Min. Met*, **XLIX**(293): 215-224.
- CATHLES, L.M. & SMITH, A.T. - 1983 - Thermal constraints on the formation of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits and their implications for episodic basin dewatering and deposit genesis. *Economic Geology*, **78**:983-1002.
- CATHELINÉAU, M. - 1988 - Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clays Minerals*, **23**:471-485.
- CAULFIELD, J.B.D.; Le HURAY, A.P.; RYE, D.M. -1986 - A review of lead and sulphur isotope investigations of Irish sediment-hosted base metal deposits with new data from the Keel, Ballinalack, Moyvoughly and Tatestown deposits. In: Andrew, C.J.; CROWE, R.W.A.; FINLAY, S.; PENNELL, W.N.; PYNE, J.F.(eds), *Geology and Genesis of mineral deposits in Ireland*. Irish Association for Economic Geology, 419-439.
- CHAMBERS, L.A. & TRUDINGER, P.A. - 1979 - Microbiological fractionation of stable sulphur isotopes: a review and critique. *Geomicrobiology Journal*, **1**(3): 249-293.
- CHRISTENSEN, J.N., HALLIDAY, A.N., VEARNCOMBE, J.R., KESLER, S.E. - 1995 - Testing Models of Large-Scale Crustal Fluid Flow Using Direct Dating of Sulfides: Rb-Sr Evidence for Early Dewatering and Formation of Mississippi Valley-Type Deposits, Canning Basin, Australia. *Economic Geology*, **90**(4): 877-884.
- CLIFFORD, J.A.; RYAN, P. KUCHA, H. -1986 - A review of geological setting of the tynagh orebody, Co. Galway. In: Andrew, C.J.; CROWE, R.W.A.; FINLAY, S.; PENNELL, W.N.; PYNE, J.F.(eds), *Geology and Genesis of mineral deposits in Ireland*. Irish Association for Economic Geology, 419-439.
- CLAYPOOL, C.E.; HOSLER, W.T.; SAKI, I.R.; ZAK, I. - 1980 - The age curves for sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, **28**:199-260.
- 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. *Journ. Geophys. Res.*, **77**:3057-3067.
- CLENDENIN, C.W. - 1991 - Structure, Stratigraphy and Mineralization: An interrelationship triangle and the Southeast Missouri Mississippi Valley-Type Deposits. *Economic Geology*, **86**(1): 179-184.
- CLENDENIN, C.W. - 1993 - Small-scale positive flower structures- An ore control identified in the Viburnum Trend, Southeast Missouri, USA. *Mineralium Deposita*, **28**(1):22-27.
- CLENDENIN, C.W. - 1995 - Chemical Reaction Path Modeling of Ore Deposition in Mississippi Valley-Type Pb-Zn Deposits of the Osark Region, U.S. Midcontinent: A Discussion. *Economic Geology*, **90**: 1346-1349.
- CLENDENIN, C.W., NIEWENDORP, C.A., DUANE, M.J., LOWELL, G.R. - 1994 - The paleohydrology of Southeast Missouri Mississippi Valley-Type Deposits: Interplay of faults, fluids, and Adjoining Lithologies. *Economic Geology*, **89**(2): 322-332.
- CLOUD, P.E. & DARDENNE, M.A. -1973- Proterozoic age of the Bambuí Group in Brazil. *Geol. Soc. Am. Bull.*, vol.84, p. 1673-1676.
- COLE, I.R. - 1994 - Evidence for oxygen isotope disequilibrium in selected geothermal and hydrothermal ore deposit systems. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, **111**:283-296.
- COLLINS, J.A. & SMITH, L. -1975 - Zinc deposits related to diagenetic and intrakarstic sedimentation in the Lower Ordovician St. George Formation, western Newfoundland, Canadian Society of Petroleum Geologists, Bulletin, **23**:393-427.
- COOMER, P.G. & ROBINSON, B.W. -1976 - Sulphur and Sulphate-oxygen Isotopes and the Origin of the Silvermines Deposits, Ireland. *Mineralium Deposita*, **11**:155-169.
- COPLIN, T.B., KENDALL, C., HOPPLE, J. - 1983 - Comparison of stable isotope reference samples. *Nature*, **302**:236-238.
- COSTA, M.J. & BRANCO, J.J.R. - 1960 - Série Bambuí - Roteiro para excursão Belo Horizonte-Brasília. In: XIV Congresso Brasileiro de Geologia, Escola Engenharia, UFMG, Publicação **15**, p.15-20.
- COUTO, J.G.P. & PINHEIRO, S.O. - 1978 - Estratigrafia e mineralização zincífera da jazida de Cercado- Vazante - MG. In:XXX Congresso Brasileiro de Geologia, *Anais*, SBG, v.4, p.1471-1478, Recife
- CRAIG, H. -1957 - Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **12**: 133-149.
- CRISS, R.E. & TAYLOR, H.P. - 1986 - Meteoric- hydrothermal systems. In: Valley, J.W.; Taylor, H.P., Jr. & O'Neil, J.R.(eds)- Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes., Reviews in Mineral., **16**, Mineralogical Society Of America, p.373-424.
- CROCETTI, C.A. & HOLLAND, H.D. -1989 - Sulfur-lead isotope systematics and the compositions of fluid inclusions in galena from Viburnum Trend, Missouri. *Economic Geology*, **84**:2196-2216.
- CZAMASKE, G.K. & RYE, R.O. -1974 - Experimentally determined sulfur isotope fractionations between sphalerite and galena in temperature range 600°C to 275°C. *Economic Geology*, **69**:17-25.
- DA ROCHA ARAÚJO, P.R., FLICOTEAUX, R., PARRON, C., TROMPETTE, R. - 1992 - Phosphorites of Rocinha Mine-Patos de Minas(Minas Gerais, Brazil): Genesis and Evolution of a Middle Proterozoic Deposit Tectonized by the Brasiliano Orogeny. *Economic Geology*, **87**(2): 332-351.
- DANTAS, M.G.S. -1986- Geologia da cava da Mina a céu aberto - CMM - Vazante - MG. Relatório Interno da Companhia Mineira de Metais.
- DARDENNE, M. A. - 1972a - A mineralização sulfetada de Pb-Zn de Morro Agudo (MG, Brasil). In: XXVI Congresso Brasileiro de Geologia, SBG, Belém, *Resumos*, Boletim 1, p. 55-56.
- DARDENNE, M. A. - 1972b - Os recifes algais da região de Vazante (MG). In: XXVI Congresso Brasileiro de Geologia, SBG, Belém, *Resumos*, Boletim 1, p.247-248.
- DARDENNE, M. A. - 1974 - Geologia da região de Vazante, Minas Gerais, Brasil. In: XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia, SBG, Porto Alegre, *Resumos*, p.182-185.
- DARDENNE, M. A. - 1976 - Tipos de depósitos de chumbo e zinco no Grupo Bambuí de Minas

- Gerais. In: XXIX Congresso Brasileiro de Geologia, SBG, *Resumos*, p.289.
- DARDENNE, M.A. - 1978a - Síntese sobre a estratigrafia do Grupo Bambuí no Brasil Central. In: XXX Congresso Brasileiro de Geologia, *Anais*, SBG, Recife, v. 2, p. 597- 610.
- DARDENNE, M.A. - 1978b - Zonação tectônica na borda Ocidental do Craton do São Francisco. In: XXX Congresso Brasileiro de Geologia, *Anais*, SBG, Recife, v. 1, p.299
- DARDENNE, M.A -1979 - Les minéralisations plomb-zinc du Groupe Bambui et leur contexte géologique. *Thèse de Doct. Etat.*, Univ. Pierre et Marie Curie (Paris VI), 275 p.
- DARDENNE, M.A - 1981 -Os grupos Paranoá e Bambuí na Faixa dobrada Brasília. Simpósio sobre o Cráton do São Francisco e suas Faixas Marginais, *Anais*, CPM/SBG, p. 140-157.
- DARDENNE, M.A. & CAMPOS NETO, M.C. -1976- Geologia da região de Lagamar, MG. In: XXIX Congr. Bras. Geol. *Resumos*, Ouro Preto, SBG, p. 17.
- DARDENNE, M.A. & MELO, S. M.G.; MOERI, E. -1971 - Os estromatólitos do Grupo Bambuí: classificação, importância estratigráfica e metalogênica. In: XXV Congresso Brasileiro de Geologia, *Boletim especial*, 1: 88.
- DARDENNE, M.A. & MELO, S. M.G.; MOERI, E. -1971 - Conophyton: um fóssil index do Pré-Cambriano no Grupo Bambuí, In: XXV Congresso Brasileiro de Geologia, *Boletim especial*, 24(2): 199-203.
- DAVIS, J.H. - 1977 - Genesis of southeast Missouri lead deposits. *Economic Geology*, **72**: 443-450.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. - 1966 - Minerais Constituintes das Rochas - Uma introdução. Fundação Calouste Gulbekian, 558p.
- De GROOT, P.A. - 1993 - Stable isotope (C, O, H), major- and trace element studies on hydrothermal alteration and related ore mineralization in the volcano-sedimentary belt of Bergslagen, Sweden. *Geologica Ultraiectina*, **98**.
- DEINES, P. - 1977 - On the oxygen isotope distribution among mineral triplets in igneous rocks. *Cosmochimica and Cosmochimica Acta*, **41**:1709-1730.
- De MILLE, G. SHOULDICE, J.R.; NELSON, H.W. - 1964 - Collapse structures related to evaporites of Prairie Formation, Saskatchewan. *Geol. Soc. America. Bull.*, **75**: 307-316.
- DERBY, O. A. - 1880 - Contribuições para o estudo da geologia do vale do São Francisco In: Arch. Mus. Nac., **4**, p. 89-119.
- DERRY, D.R.; CLARK, G.R. & GILLATT, N.-1965 - The Northgate base metal deposit at Tynagh, County Galway, Ireland. *Economic Geology*, **60**:1218-1237.
- De WAAL, S. A. & JOHNSON, J.A. - 1981 - Chemical heterogeneity of sphalerite in a base metal sulfide deposit. *Economic Geology*, **76**:694-705.
- DICKSON, J.A.D. - 1966 - Carbonate identification and genesis as revealed by staining. *Journal of Sed. Petrology*, **29** (2):491-505.
- DIX, G.R. & EDWARDS, C.-1996 - Carbonate-hosted, shallow-submarine and burial hydrothermal mineralization in the Upper Mississippian Big Cove Formation, Port au Port peninsula, western Newfoundland. *Economic Geology*, **91**:180-203.
- DONNELLY, T.H. & CRICK, I. - 1992 - Biological and Abiological Sulfate Reduction in Two Northern Australian Proterozoic Basins. In: Schidlowski, M.; Golubic, S.; Kimberley, M.M.; McKirdy, D.M.; Trudinger, P.A. - 1992 - Early Organic evolution-Implications for Mineral and Energy Resources- Springer-Verlag.
- DOWNING, D.T. & ASHTON, J.H.- 1985 - Geology of Navan ore body. *Transaction of Institution of Mining and Metallurgy*, **94**:A3-12.
- DUNHAM, R.J. - 1962 - Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: Ham, W.E. (ed) - Classification of carbonate rocks. American Association of Petroleum Geologists, Memoir 1, 108-121.
- DUYSTER, J. - 1997 - StereoNett - Version 1.1a - (software).
- ESSENE, E.J. & PEACOR, D.R. - 1987 - Petedunnite ($\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$) a new clinopyroxene from Franklin, New Jersey, and phase equilibria for zincian pyroxenes. *American Mineralogist*, **72**: 157-166.
- FARIA, A. & DARDENNE, M.A. - 1986 -Geologia da Região de Paracatu - Roteiro da excursão Cristalina - Morro do Ouro - Morro Agudo. In: XXXIV Congresso Brasileiro de Geologia, Boletim Nº 02, Roteiro das excursões técnico-científicas. SBG, Goiânia, p. 156-191.
- FERRY, J.M. - 1987 - Metamorphic hydrology at 13-km depth and 400-550°C. *American*

- FIELD, C.W. & FIFAREK, R.H. - 1985 - Light stable-isotope systematics in the epithermal environment. *In*: Berger, B.R. & Bethke, P.M. (eds.) - *Geology and Geochemistry of epithermal systems*. Reviews in Economic Geology, 2:99-128.
- FINCH, A.A. - 1990 - Genthelvite and willemite, zinc minerals associated with alkaline magmatism from the Motzfeldt centre, South Greenland. *Mineralogical Magazine*, 54: 407-412.
- FINLOW-BATES, T. - 1980 - The chemical and physical controls on the genesis of submarine exhalative orebodies and their implications for formulating exploration concepts: a review. *Geologisches Jahrbuch*, Reihe D-Heft 40.
- FLÜGEL, E. - 1982 - *Microfacies analysis of limestones*. Berlin, Springer, p.
- FOLK, R.L. - 1959 - Practical petrographic classification of limestones. *American Association of petroleum Geologists Bulletin*, 43:1-38.
- FOLK, R.L. - 1965 - Some aspects of recrystallization in ancient limestones. *In*: Pray, L.C. & Murray, R.C. (eds) - *Dolomitization and limestone diagenesis*. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. Special Publication, 13: 14-48.
- FORCE, E.R. - 1991 - Sedimentary Processes as Ore-Forming Processes. *In*: Force, E.R.; Eidel, J.J.; Maynard, J.B. (eds) - *Sedimentary and diagenetic Mineral Deposits: A basin Analysis approach to exploration*, Reviews in Economic Geology, 5:17-20.
- FOWLWE, A.D. & ANDERSON, M.T. - 1991 - Geopressure zones as proximal sources of hydrothermal fluids in sedimentary basins and the origin of Mississippi Valley-type deposits in shale-rich sequences. *Transactions of Institution of Mining and Metallurgy*, 100, Section B: B14-B18.
- FRANK, J.R. ; CARPENTER, A.B.; OGLESBY, T.W. - 1982 - Cathodoluminescence and composition of calcite cement in the Taum Sauk limestone (Upper Cambrian), Southeast Missouri. *Journal of Sedimentary Geology*, 52: 631-638.
- FREITAS-SILVA, F.H ; DARDENNE, M.A. -1992a - Quadro estratigráfico das Formações Paracatu e Vazante na Região de Paracatu -MG- *Revista da Escola de Minas*, Ouro Preto, 45, (1/2), p. 57-59.
- FREITAS-SILVA, F.H ; DARDENNE, M.A. -1992b- Evolução estrutural das Formações Paracatu e Vazante na Região de Paracatu -MG- *Revista da Escola de Minas*, Ouro Preto, 45, (1/2), p. 91-93.
- FREITAS-SILVA, F.H ; DARDENNE, M.A. -1997- Pb/Pb isotopic patterns of galenas from Morro do Ouro (Paracatu Formation), Morro Agudo/Vazante (Vazante Formation) and Bambuí Group deposits. *In*: South-American Symposium on Isotope Geology, *Extended Abstracts*, p. 118-120.
- FRIEDMAN, G.M. - 1959 - Identification of carbonate minerals by staining methods - *Journal of Sed. Petrology*, 29 (1): 87-97.
- FRIEDMAN, I. & O'NEIL, J.R. -1977 - Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. *In*: Data of Geochemistry, 6th Edition, Friedman, I. & O'Neil, J.R. (eds), *Geological Survey Professional Paper*, 440-KK.
- FRONDEL, C. & KLEIN, C. - 1965 - Exsolution in franklinite. *American Mineralogist*, 50: 1670-1680.
- FRONDEL, C. - 1972 - The minerals of Franklin and Sterling Hill - A check list. 149p.
- FRONDEL, C. & BAUM, J.L. - 1974 - Structure and mineralogy of the Franklin Zinc-Iron - Manganese Deposit, New Jersey. *Economic Geology*, 69:157-180.
- FUCK, R. A -1994 -A Faixa Brasília e a compartimentação tectônica na Província Tocantins. *In*: IV Simpósio de Geologia do Centro-Oeste, *Anais*, SBG, 184-187, Brasília.
- FUCK, R. A; JARDIM DE SA, E.F.; PIMENTEL, M.M.; DARDENNE, M.A.; PEDROSA SOARES, A.C.-1993- As faixas de dobramentos marginais do Cráton do São Francisco: síntese dos conhecimentos. *In*: Dominguez, J.M.L. & Misi, A.- O Cráton do São Francisco: trabalhos apresentados na reunião preparatória do II Simpósio sobre o Cráton do São Francisco. SBG.SGM. CNPq, Salvador, p.161-186.
- GARVEN, G. - 1985 - The role of regional flow in the genesis of the Pine Point deposit, Western Canada Sedimentary Basin. *Economic Geology*, 80:307-324.
- GARVEN, G. & FREEZE, R.A. - 1984a - Theoretical analysis of the role of groundwater flow in the genesis of stratabound ore deposits 1: Mathematical and numerical model: *American*

- GARVEN, G. & FREEZE, R.A. - 1984b - Theoretical analysis of the role of groundwater flow in the genesis of stratabound ore deposits 2: Quantitative results. *American Journal Of Science*, **28**: 1125-1174.
- GARVEN, G.; GE, S.; PERSON, M.A.; SVERJENSKY, D.A. - 1993 - Genesis of stratabound ore deposits in the midcontinent basins of North America. 1. The role of regional groundwater flow. *American Journal of Science*, **293**: 197-568.
- GAT, J.R. - 1981 - Groundwater. In: Gat, J.R.; Gonfiantini, R. (eds) - Stable isotope hydrology - Deuterium and oxygen-18 in the water cycle. IAEA, Vienna, *Technical Report Series*, **210**: 223-240.
- GE, S. & GARVEN, G. - 1994 - A theoretical model for thrust-induced deep groundwater expulsion with application to Canadian Rocky Mountains. *Journal of Geophysical Research*, **99**: 851-870.
- GELETII, V.F.; CHEENISHEV, L.V.; PASTUSHKOVA, T.M. - 1979 - Distribution of cadmium and manganese between galena and sphalerite. *Geologiya Rudnykh Mestorozhdenii*, **21**(6): 66-75.
- GHAZBAN, F.; SCHWARZ, H.P.; FORD, D.C - 1990 - Carbon and sulfur isotope evidence for in situ reduction of sulfate, Nanisivik lead-zinc deposits, Northwest Territories, Baffin Island, Canada. *Economic Geology*, **85**: 360-375.
- GHAZBAN, F.; SCHWARZ, H.P.; FORD, D.C - 1991 - Correlated strontium, carbon and oxygen isotopes in carbonate gangue at Nanisivik zinc-lead deposits, northern Baffin Island, N.W.T. Canada. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*: **87**: 137-146.
- GILLIGAN, L.B. & MARSHALL, B. - 1987 - Textural evidence for remobilization in metamorphic environments. In: Marshall, B. & Gilligan, L.B (eds) - Mechanical and Chemical (Re) Mobilization of Metalliferous Mineralization. *Ore Geology Review*, **2**: 205-229.
- GOLDHABER, M.B., CHURCH, S.E., DOE, B.R., ALEINIKOFF, J.N., BRANNON, J.C., PODOSEK, F.A., MOSIER, E.L., TAYLOR, C.D., GENT, C.A. - 1995 - Lead and Sulfur Isotope Investigation of Paleozoic Sedimentary Rocks from the Southern Midcontinent of the United States: Implications for Paleohydrology and Ore Genesis of the Southeast Missouri Lead Belts. *Economic Geology*, **90**(7): 1875-1910.
- GOLDHABER, M.B. & KAPLAN, I.R. - 1974 - The sedimentary sulphur cycle. The sea, 5, Marine chemistry. Goldberg Wiley Interscience, New York: 569-655.
- GOLYSHEV, S.I.; PADALCO, N.L.; PECHENKIN, S.A - 1981 - Fractionation of stable oxygen and carbon isotopes in carbonate systems. *Geokhimiya*, **10**: 1427-1441.
- GOMES, J.C.F. - 1957 - Minério de Zn em Vazante - Estudo petrográfico. *Anais E.M.O.P.*, **30**: 35-48.
- GOODFELLOW, W.D. - 1897 - Anoxic stratified oceans as a source of sulphur in sediment-hosted stratiform Zn-Pb deposits (Selwyn basin, Yukon, Canada). *Chemical Geology*, **65**: 359-382.
- GOODFELLOW, W.D - 1992 - Chemical evolution of the oceans as discerned from the temporal distribution of sedimentary-exhalative (SEDEX) Zn-Pb-Ag deposits: International Geological Congress, Kyoto, Japan, Program with Abstracts, **1**, p. 185.
- GOODFELLOW, W.D & JONASSON, I.R. - 1984 - Ocean stagnation and ventilation defined by $\delta^{34}\text{S}$ trends in pyrite and barite, Selwyn Basin, Yukon. *Geology*, **12**: 583-586.
- GOODFELLOW, W.D; LYDON, J.W; TURNER, R.J.W - 1993 - Geology and Genesis of stratiform sediment-hosted (SEDEX) zinc-lead-silver sulphide deposits. In: Kirkham, R.V; Sinclair, W.D; Thorpe, R.I; Duke, J.M (eds) - *Mineral Deposit Modeling*. Geological Association of Canada, *Special Paper*, **40**, p. 201-251.
- GOODFELLOW, W.D & PETER, J.M. - 1996 - Sulphur isotope composition of the Brunswick No. 12 massive sulphide deposit, Bathurst Mining camp, New Brunswick: implications for ambient environment, sulphur source and ore genesis. *Canadian Journal of Earth Science*: **33**: 231-251.
- GRAF, J.L Jr. - 1984 - Effects of Mississippi Valley-Type mineralization on REE patterns of carbonate rocks and minerals, Viburnum Trend, Southeast Missouri. *Journal of Geology*, **92**: 307-324.
- GRANT, J.A. - 1986 - The Isocon Diagram - A simple solution to Gresens' Equation for

- metasomatic Alteration - *Economic Geology*, **81**: 1976-1982.
- GREENSMITH, J.T. - 1989 - Petrology of the sedimentary rocks. Unwin Hyman, 262p.
- GREGORY, R.T.; CRISS, R.E.; TAYLOR, H.P., Jr. - 1989 - Oxygen isotope exchange kinetics of mineral pairs in closed and open systems: applications to problems of hydrothermal alteration of igneous rocks and precambrian iron formations. *Chemical Geology*, **75**: 01-42.
- GRESENS, R.L. - 1967 - Composition-volume relationships of metasomatism. *Chemical Geology*, **2**:47-55.
- GUIMARÃES, D - 1962 -Gênese do minério de zinco de Vazante -Minas Gerais. II Semana de Estudos Alumínio e zinco- Sociedade de Intercâmbio Cultural e Estudos Geológicos, Nº 2., p. 101-147.
- GUSTAFSON, L.B. & WILLIAMS, N. - 1981 - Sediment-hosted stratiform deposits of copper, lead, and zinc. *Economic Geology*, *75th anniversary vol.*: 139-178.
- HARRIS, P.M.; KENDALL, C.G.St.C.; LERCHE, I. - 1985 - Carbonate cementation: A brief review. In: Schneidermann, N. & Harris, P. (eds) - Carbonate Cements. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists:79-95.
- HARKER, R.I. & HUTTA, J.J. - 1956 - The stability of smithsonite. *Economic Geology*, **51**: 375-381.
- HALL, W.; ROSE, H.J.; SIMON, F. -1971 - Fractionations of minor elements between galena and sphalerite, Darwin lead-silver-zinc mine, Inyo County, California and its significance in geothermometry. *Economic Geology*, **83**:1205-1220.
- HANOR, J.S. - 1978 - Precipitation of beachrock cements: Mixing of marine and meteoric waters vs. CO₂-degassing. *Journal of Sedimentary Petrology*, **48**: 489-501.
- HASUI, Y & ALMEIDA, F.F.M. de -1970- Geocronologia do Centro Oeste Brasileiro. SBG, *Boletim*, v.19, p.5-26.
- HAYBA, D.O.; BETHKE, P.M.; HEALD, P.; FOLEY, N.K. - 1985 - Geologic, Mineralogic, and Geochemical Characteristics of Volcanic-hosted Epithermal Precious-metal Deposits. In: Berger, B.R. & Bethke, P.M. (eds) - Geology and geochemistry of Epithermal systems - *Reviews in Economic Geology*, **2**:129-168.
- HAYNES, F.M. & KESLER, S.E. -1987 - Chemical evolution of brines during Mississippi Valley-type mineralization: Evidence from East Tennessee and Pine Point, *Economic Geology*, **82**:53-71.
- HELGESON, H.C. - 1970 - A chemical and thermodynamic model of ore deposition in hydrothermal systems. In: Morgan, B.A. (ed) - Mineralogical Society of America, Special Paper, 50th Anniv. Symp., **3**:155-186.
- HENRY, A.L., ANDERSON, G.M., HEROUX, Y. - 1992 - Alteration of Organic Matter in the Viburnum Trend lead-Zinc District of Southeast Missouri. *Economic Geology*, **87**(2): 288-309.
- HEY, M.H. - 1954 - A new review of the chlorites. *Mineralogical Magazine*, **30**:277.
- HEYL, A.V.; LANDIS, G.P.; ZARTMAN, R.E. - 1974 - Isotopic evidence for the origin of Mississippi Valley-type mineral deposits: a review. *Economic Geology*, **67**:992-1006.
- HILL, C. -1990 - Sulfuric acid speleogenesis of Carlsbad Cavern and its relationship to hydrocarbons, Delaware Basin, New Mexico and Texas. *American Association Petrol. Geol Bulletin*, **74**(11):1685-1694.
- HILL, C. -1995 - Sulfur redox reactions: Hydrocarbons, native sulfur, Mississippi Valley-type deposits, and sulfuric acid Karst in the Delaware Basin, New Mexico and Texas. *Environmental Geology*, **25**: 16-23.
- HITZMAN, M.W. - 1995 - Mineralization in the Irish Zn-Pb- (Ba-Ag) Orefield. In:Thompson, T.B.- Irish Carbonate-hosted Zn-Pb Deposits, Guidebook Series, **21**, Society of Economic Geologists.
- HITZMAN, M.W. & LARGE, D. -1986 - A review and classification of the Irish carbonate-hosted base metal deposits. In: Andrew, C.J.; CROWE, R.W.A.; FINLAY, S.; PENNELL, W.N.; PYNE, J.F.(eds), Geology and Genesis of mineral deposits in Ireland. Irish Association for Economic Geology, 419-439.
- HODGSON, C.J. - 1989 - The structure of shear-related, vein-type gold deposits: a review. *Ore Geology Reviews*, **4**:231-273.
- HODGSON, C.J & LYDON, J.W. - 1977 - Geological setting of some volcanogenic massive

- sulphide deposits and active hydrothermal systems: some implications for exploration. *CIM Bulletin*, **70**(786): 95-106.
- HOEFS, J. - 1987 - *Stable isotope geochemistry*. 3rd ed. Springer, Berlin Heidelberg New York, 241p.
- HUTCHINSON, R. W. - 1982 - Syn-Depositional Hydrothermal Processes and Precambrian Sulphide Deposits. In: Hutchinson, R. W., Spense, C. D., Franklin, J. M. (eds)- *Precambrian sulphide Deposits*. The Geological Association of Canada, Special Paper 25.
- HUTCHINSON, R. W. - 1992 - Mineral Deposits and Metallogeny: Indicators of Earth's Evolution In: Schidlowski, M.; Golubic, S.; Kimberley, M.M.; McKirdy, D.M.; Trudinger, P.A. - 1992 - Early Organic evolution-Implications for Mineral and Energy Resources- Springer-Verlag, 521-545.
- IRVINE, T.N. & BARAGER, W.R.A. - 1971 - A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canadian Journal of the Earth Sciences*, **8**:523-548.
- IYER, S.S.; KROUSE, H.P.; BABINSKI, M. -1993 - Isotope investigations on carbonate rocks hosted Lead-zinc deposits from Bambuí Group, Minas Gerais, Brazil : Implications for ore genesis and Prospect Evaluation. In: II Simpósio do Cráton do São Francisco, *Anais*, Salvador, p. 338-339.
- IYER, S.S.; HOEFS, J & KROUSE, H.R - 1992 - Sulfur and Lead isotope geochemistry of galenas from Bambuí Group, Minas Gerais, Brazil.- Implications on Ore Genesis. *Econ. Geol.*, **87**(2): 437-443.
- JACKSON, S.A. & BEALES, F.W. -1967 - An aspect of sedimentary basin evolution : the concentration of Mississippi Valley-types ores during late stages of diagenesis. Canadian association of Petroleum Geologists, Bulletin, **15**:393-433.
- JONES, H.D.; KESLER, S.E.; FURMAN, F.C.; KILE, J.R. -1996 - Sulfur Isotope Geochemistry of Southern Appalachian Mississippi Valley-Type Deposits. *Economic Geology*, **91**:355-367.
- JOHNSON, C.A.; RYE, D.M.; SKINNER, B.J.- 1990 - Petrology and Stable Isotope Geochemistry of the Metamorphosed Zinc-Iron-Manganese Deposit at Sterling Hill, New Jersey. *Economic Geology*, **85**:1133-1161.
- KAJIWARA, Y. & KROUSE, H.R. (1971) -Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **8**:1397-1408.
- KALEGEROPOULOS, S.I; KILIAS, S.P.; ARVNITIDIS, N.D. - 1996 - Physicochemical conditions of deposition and origin of carbonate-hosted base metal sulfide mineralization, Thermes ore-field, Rhodope Massif, northeastern Greece. *Mineralium Deposita*, **31**:407-418.
- KENDALL, A.C. - 1985 - Radiaxial fibrous calcite: A reappraisal. Society of Economic Mineralogists and Paleontologists. Special Publication, **36**: 59-77.
- KESLER, S.E., CUMMING, G.L., KARSTIC, D., APPOLD, M.S. - 1994 - Lead Isotope Geochemistry of Mississippi Valley-Type Deposits of the Southern Appalachians. *Economic Geology*, **89**(2): 307-321.
- KIYOSU, Y. -1973 - Sulfur isotopic fractionations among sphalerite, galena and sulfide ions. *Geochem. Journ.*, **7**: 191-199.
- KLAUS, W. & LARGE, D.E. -1980 - Submarine-exhalative Cu-Pb-Zn deposits: a discussion of their classification and metallogenesis. *Geologisches Jahrbuch*, Reihe D-Heft 40: 13-58.
- KILIAS, S.P.; KALEGEROPOULOS, S.I; KONNERUP-MADSEN, J. - 1996 - Fluid inclusion evidence for the physicochemical conditions of sulfide deposition in the Olympias carbonate-hosted Pb-Zn(Au,Ag) sulfide ore deposit, E.Chalkidiki peninsula, N. Greece. *Mineralium Deposita*, **31**:394-406.
- KORZHINSKII, D.S. - 1959 - Physicochemical basis of the analysis of the paragenesis of minerals. New York, *Consultants Bureau*, 142p.
- KREBS, W. - 1969 - Early void-filling cementation in Devonian Fore-reef limestones (Germany). *Sedimentology*, **12**: 279-299.
- KUCHA, H.; VIAENE, W.A. - 1993 - Compounds with mixed and intermediate sulfur valences as precursors of banded sulfides in carbonate-hosted Zn-Pb deposits in Belgium and Poland. *Mineralium Deposita*, **28**:13-21.
- KUHLEMANN, J., ZEEH, S. - 1995 - Sphalerite Stratigraphy and Trace Element Composition of East Alpine Pb-Zn Deposits (Draurange, Austria-Slovenia). *Economic Geology*, **90**(7):

- KYSER, T.K. - 1987- Equilibrium fractionation factors for stable isotopes -In: Stable isotope geochemistry of low temperature fluids. *Short Course*, 13, Mineralogical Association of Canada. p. 01-84.
- LAMBERT, I.B. & DONELLY, T.H. -1992 -Global Oxidation and a supercontinent in the Proterozoic: Evidence from Stable Isotopic Trends. In: Schidlowski, M.; Golubic, S.; Kimberley, M.M.; McKirdy, D.M.; Trudinger, P.A. - 1992 - Early Organic evolution- Implications for Mineral and Energy Resources- Springer-Verlag.
- LANDERGREN, S. -1978 - Vanadium . In: Wedepohl, K.H. - Handbook of Geochemistry, II-2: 23B-23O.
- LARGE, D.E. -1980 - Geological parameters associated with sediment-hosted, submarine-exhalative lead-zinc Deposits: an empirical model for mineral exploration. *Geologisches Jahrbuch*, Reihe D-Heft 40: 59-129.
- LARGE, D.E. -1983 - Sediment-hosted massive sulphide Lead-Zinc Deposits: An Empirical Model. In : Sangster, D.F. (ed) -Short Course in Sediment-hosted stratiform lead-zinc deposits. Mineralogical Association of Canada. P. 1-25.
- LARTER, R.C.L.; BOYCE, A.J.; RUSSELL, M.J. -1981 - Hydrothermal Pyrite chimneys from the ballynoe Baryte deposit, Silvermines, County Tipperary, Ireland. *Mineralium Deposita*, 16: 309-318.
- LAUBE, N.; FRIMMEL, H.E.; HOERNES, S. - 1995 - Oxygen and carbon isotopic study on the genesis of the Steirischer Erzberg siderite deposit (Austria). *Mineralium Deposita*, 30: 285-293.
- LAZNICKA, P. -1988 - Breccias and coarse fragmentites: petrology, environments, associations ores. *Developments in Economic Geology*, 25. Elsevier Science Publishers. 832 p.
- LAZNICKA, P. -1989 - Breccias and ores. Part1: History, organization and petrography of breccias. *Ore Geology Reviews*, 4: 315-344.
- LEACH, D.L. & ROWAN, E.L. -1986 - Genetic link between Ouachita folded belt tectonism and the Mississippi Valley-type lead-zinc deposits of the Ozarks. *Geology*, 14:931-935.
- LEACH, D.L. & SANGSTER, D.F. - 1993.- Mississippi Valley-type Lead-Zinc deposits In: Kirkhan, R.V; Sinclair, W.D; Thorpe, R.I; Duke, J.M (eds) - Mineral Deposit Modeling: Geological Association of Canada, *Special Paper*, 40, p.289-314.
- LEAL, E. D.; FORLIN, R.; SILVA, R.B.- 1978 - Prospecção de zinco e chumbo na região de Vazante, MG. In: XXX Congresso Brasileiro de Geologia, *Anais*, SBG, v.4, p. 1805-1816, Recife.
- LeHURAY, A.P.; CAULFIELD, J.B.D.; RYE, D.M.; DIXON, P.R. - 1987 - Basements controls on sediment-hosted Zn-Pb deposits: A Pb isotope study of Carboniferous mineralization in Central Ireland. *Economic geology*, 82:1695-1709.
- LENTZ, D.R.; GOODFELLOW, W.D. - 1996 - Intense silicification of footwall sedimentary rocks in the stockwork alteration zone beneath the Brunswick No.12 massive sulphide deposit, Bathurst, New Brunswick. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 33: 284-302.
- LEVENTHAL, J.S. -1983 - An interpretation of carbon and sulfur relationships in the Black Sea sediments as indicators of environment of deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47: 133-137.
- LEVERENZ, H.W. - 1968 - *An introduction to luminescence of solids*. New York. Dover, 780p.
- LEWIS, H.; COUPLES, G.D.; RUSSELL, M.J. -1995 - Characterization of fluid-flow systems for the Irish lead-zinc deposits-contributions from mass balance. *Transactions of Institution of Mining and Metallurgy*, 104: B145-155.
- LIU, H & RIGBY, J.K. - 1992 - Diagenesis of the Upper Permian Jiantianba Reef, West Hubei, China. *Journal of Sedimentary Petrology*, 62(3):367-381.
- LOTTERMOSER, B.G. - 1992 - Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes. *Ore Geology Reviews*, 7:25-41.
- LYDON, J.W. -1983 - Chemical Parameters Controlling the Origin and Deposition of Sediment-hosted stratiform lead-zinc deposits In : Sangster, D.F. (ed) -Short Course in Sediment-hosted stratiform lead-zinc deposits. Mineralogical Association of Canada. p.175-245.
- LYDON, J.W. -1986 - Models for the generation of metalliferous hydrothermal systems within sedimentary rocks and their applicability to the Irish Carboniferous Zn-Pb deposits. In: ANDREW, C.J.; CROWE, R.W.A.; FINLAY, S.; PENNELL, W.N.; PYNE, J.F.(eds),

- Geology and Genesis of mineral deposits in Ireland. Irish Association for Economic Geology: 555-577.
- MACQUEEN, R.W. & POWELL, T.G. -1983 - Organic Geochemistry of the Pine Point Lead-Zinc Orefield and region, Northwest Territories, Canada. *Economic Geology*, **78**:1-25.
- MADALOSSO, A. -1979- Stratigraphy and Sedimentation of the Bambuí Group in Paracatu Region, MG, Brazil (*Dissertação de Mestrado*).
- MADALOSSO, A. - 1980 - Considerações sobre a Paleogeografia do Grupo Bambuí na região de Paracatu-MG. In: XXXI Congresso Brasileiro de Geologia, *Anais*, SBG, Camburiú, v. 2, p. 772-785.
- MADALOSSO, A. - 1980 - Aspectos da diagênese dos carbonatos do Grupo Bambuí na Região de Paracatu (MG). In: XXXI Congresso Brasileiro de Geologia, *Anais*, SBG, Camburiú, v. 4, p. 2069-2081.
- MADALOSSO, A. & VALLE, C. R. O. - 1978 - Considerações sobre a estratigrafia e sedimentologia do Grupo Bambuí na Região de Paracatu - Morro Agudo (MG). In: XXX Congresso Brasileiro de Geologia, *Anais*, SBG, v.2, p. 622-631.
- MAGALHÃES, F.S.; HASUI, Y.; PINHOTTI, M.C.; RIGOBELLO, A.E.; SANTOS, R.B.dos; GRAÇA, R. - 1994- A influência do modelo estrutural na escolha do método e estabilização de lavra subterrânea. In: I Simpósio Brasileiro de Mecânica das Rochas, ABMS, Foz do Iguaçu, p.287-294.
- MARINI, O.J; FUCK, R.A; DANNI, J.C; DARDENNE, M.A.-1981 - A evolução geotectônica da Faixa Brasília e de seu embasamento. In: Simpósio sobre o Cráton do São Francisco e suas Faixas Marginais, *Anais*, CPM/SBG, p. 100-115.
- MARKHAM, N.L. - 1960 - The willemite/hemimorphite relationship. *Economic Geology*, **55**: 844-847.
- MARSHALL, B. & GILLIGAN, L.B. - 1993 - Remobilization, syn tectonic process and massive sulphide deposits. In: Groves, D.I. & Benett, J.M. (eds) - Structural Setting and Controls on Mineral Deposits. Special Issue -. *Ore Geology Reviews*, **08**: 39-65.
- MARSHALL, B. & GILLIGAN, L.B. - 1987 - An introduction to remobilization: information from the orebody geometry and experimental considerations. *Ore Geology Reviews*, **2**: 87-131.
- MARSHALL, D.J. -1988 - *Cathodoluminescence of Geological Materials: an introduction*. Allen & Unwin Inc., Unwin Hyman Ltda. 146 p.
- MARTINI, J.E.J., ERIKSSON, P.G., SNYMAN, C.P. -1995 - The early Proterozoic Mississippi Valley-Type Pb-Zn-F deposits of the Campbellrand and Malmani Subgroups, South Africa. *Mineralium Deposita*, **30**:135-145.
- MAYNARD, J.B - 1991 - Shale-hosted deposits of Pb, Zn, and Ba: Syngenetic Deposition from Exhaled brines in deep marine basins. In: Force, E.R.; Eidel, J.J.; Maynard, J.B. (eds) - Sedimentary and diagenetic Mineral Deposits: A basin Analysis approach to exploration, Reviews in Economic Geology, **5**:59-73.
- MAYNARD, J.B & KLEIN, G.D. - 1995 - Tectonic subsidence analysis in the characterization of Sedimentary Ore deposits: Examples from the Witwatersrand (Au), White Pine (Cu) and Molango (Mn). *Economic Geology*, **90**:37-50.
- MAYNARD, J.B., MORTON, J. VALDES-NODARSE, E.L., DIAZ-CARMONA, A. - 1995 - Sr Isotopes of Bedded Barites: Guide to Distinguishing Basins with Pb-Zn Mineralization. *Economic Geology*, **90**(7):2058-2065.
- McCLAY, K.R. -1983 - Deformation of stratiform Lead-Zinc Deposits. In : Sangster, D.F. (ed) - Short Course in Sediment-hosted stratiform lead-zinc deposits. Mineralogical Association of Canada. p.283-307.
- McCLAY, K.R. -1991 - Deformation of stratiform Zn-Pb (-barite) deposits in the northern Canadian Cordillera. In: Vokes, F.M. (ed) - Ores and metamorphism. *Ore Geology Review*, **6**:435-462.
- McCREA, J.M. - 1950 - On the isotope chemistry of carbonates and paleotemperature scale. *Journ. Chem. Phys.*, **18**: 849-857.
- McLIMANS, R.K.; BARNES, H.L.; OHMOTO, H.-1980- Sphalerite stratigraphy of upper MississippiValley zinc-lead district, southwestern Wisconsin. *Economic Geology*, **75**:351-361.
- MELCHER, F.; PROCHASKA, W., RAITH, J.G., SAINI-EIDUKAT, B. - 1996 - The

- metamorphosed molybdenum vein-type deposit of the Alpeinerscharte, Tyrol (Austria) and its relation to Variscan granitoids. *Mineralium Deposita*, 31:277-289.
- METCALF-JOHANSEN, J. - 1977 - Willemite from Ilimaussaq alkaline intrusion. *Mineralogical Magazine*, 41:71-75.
- MEYLAN, M.A.; GLASBY, G.P.; KNEDLER, K.E.; JOHNSTON, J.H. -1981 - Metalliferous deep-sea sediments. In: Wolf, K.H. (ed) - *Handbook of stratabound and stratiform deposits: regional studies and specific deposits*. Part III., 9:77-178. Elsevier, Amsterdam.
- MISHRA, B. & MOOKHERJEE, A. -1988 - Geothermometry based on fractionation of Mn and Cd between coexisting sphalerite and galena from some carbonate hosted sulfide deposits in India. *Mineralium Deposita*, 23:179-185.
- MISI, A.; VIVEIROS SÁ, P. V.S.; LOBATO, L. M.; PEDROSA-SOARES, A. C. -1993- Os depósitos minerais do Cráton do São Francisco e seu contexto geotectônico. In: II SIMPÓSIO DO CRÁTON DO SÃO FRANCISCO, *Anais*, Salvador, p. 187-215.
- MISI, A., IYER, S.S., TASSINARI, C.C.G. - 1996 - BOQUIRA (2.5 Ga) and Morro Agudo (0.65 Ga) Lead-Zinc Deposits, Brazil: New SEDEX Subtypes? In: XXXIX Congresso Brasileiro de Geologia, IGCP Project 342: Age and Isotopes of South American Ores, *Resumos extendidos*, v. p.251-253.
- MISI, A., TASSINARI, C.C.G., IYER, S.S. - 1997 - New isotope data from the Proterozoic lead-zinc (Ag) sediment-hosted sulfide deposits of Brazil: Implications for their metallogenic evolution. In: South-American Symposium on Isotope Geology, *Extended Abstracts*, 201-203.
- MISIČ, M. - 1971 - Observations concerning calcite veinlets in carbonate rocks. *Journal of Sedimentary Petrology*, 41(2):450-460.
- MISRA, K.C. & CHANGSHENG, L. -1992 - Hydrothermal calcites from the Mississippi Valley-type Elmwood-Gordonsville zinc deposits, Central Tennessee, U.S.A.: Fluid Inclusion and stable isotope data. *European Journal of Mineralogy*, 4: 977-988.
- MOERI, E. - 1972 -On a columnar stromatolite in the Precambrian Bambuí Group of Central Brazil. *Eclog. Geol. Helv.*, 65, p.185-195.
- MONSEUR, G. & PEL, J. -1973 - Reef Environment and Stratiform Ore Deposits (Essay of synthesis of the relationship between them). In: Asmutz, G.C & Bernard, A. J. (eds) - *Ore in sediments*. Springer, Heidelberg.
- MONTEIRO, L. V. S.; BETTENCOURT, J. S.; GRAÇA, R. - 1996 - Contribuição à gênese das mineralizações de Zn e Pb da Mina Vazante (MG): Um estudo preliminar. In: XXXIX Congresso Brasileiro de Geologia, , Salvador, SBG, 5: 501-503.
- MOORE, S.L. -1956- Zn and Cu deposits of the Vazante area, MG, Brazil: U.S.G.S. Open File Report , 238, 16p.
- MORAES, S.L.- 1955- Nota preliminar sobre as jazidas de Zn, Pb e Cu das serras do Poço Verde e Barroão, Município de Vazante, MG. Relatório à Cia. Níquel Tocantins, 22p, inédito.
- MORAES, J. A. P. de - 1976 - As perspectivas geológicas de Zn, Pb, Cu no Grupo Bambuí. In: XXIX Congresso Brasileiro de Geologia, SBG, Ouro Preto, V. 1, , p.33-39.
- MORGAN, J.W. & WANDLESS, G.A. - 1980 -Rare earth elements in some hydrothermal minerals: evidence for crystallographic control. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 973-980.
- MORGANTI, J.M. -1977 - Howards Pass: an example of a sedimentary-exhalative base metal deposit. Geological Association of Canada-Mineralogical Association of Canada, Program with Abstracts, 2:38.
- MORGANTI, J.M. - 1979 - Sedimentary-Type Stratiform Ore Deposits: Some Models and a New Classification. In: Roberts, R.G. & Sheatan, P.A. -1988 - Ore Deposits Models-Geoscience Canada- Geological Association of Canada, 67-78
- MORGANTI, J.M. - 1988 - The geology and ore deposits of the Howards stratiform ore deposits: some models and a new classification. *Geoscience Canada*, 8:65.
- MORITZ, R., FONTBOTÉ, L., SPANGENBERG, J. ROSAS, S., SHARP, Z., FONTIGNIE, D. - 1996 - Sr, C and O isotope systematics in the Pucará Basin, central Peru - Comparision between Mississippi Valley-type deposits and barren areas. *Mineralium Deposita*, 31:147-162.
- MUIR, M.D. -1981 - The microfossils from the Proterozoic Urquhart Shale, Mount Isa, Queensland and their significance in relation to the depositional environment, diagenesis,

- and mineralization. *Mineralium Deposita*, **16**: 51-58.
- MUIR, M.D. -1983 - Depositional environments of host rocks to Northern Australian Lead-Zinc deposits, with special reference to McArthur River. In : Sangster, D.F. (ed) -Short Course in Sediment-hosted stratiform lead-zinc deposits. Mineralogical Association of Canada. p.141-169.
- NASCIMENTO, F.S. & CHEM, S.C. -1976 - Sensoriamento remoto aplicado a prospecção de Zn no Grupo Bambuí, baseados em estudos geobotânicos. In: XXIX Congresso Brasileiro de Geologia, *Boletim de resumos*, SBG, p.301.
- NORTHROP, D.A. & CLAYTON, R.N. -1966 - Oxygen isotope fractionations in systems containing dolomite. *Journal of Geology*, **74**:174-195.
- NOTEBAART, C.W. & KOROWSKI, S.P. - 1980 - The Broken Hill mine, Zambia. *Mineralogical Record*, **11**: 339-348.
- OHLE, E.L. - 1959 - Some considerations in determining the origin of ore deposits of the Mississippi Valley type. *Economic Geology*, **54**(5): 769-789.
- OHLE, E.L. - 1980 - Some considerations in determining the origin of ore deposits of the Mississippi Valley type-Part II. *Economic Geology*, **75**: 161-172.
- OHLE, E.L. - 1985 - Breccias in Mississippi Valley- Type Deposits. *Economic Geology*, **80**, p. 1736-1752.
- OHMOTO, H - 1972 - Systematics of Sulfur and Carbon Isotopes in Hydrothermal Ore Petrology. *Economic Geology*, **67**, p. 552- 579.
- OHMOTO, H - 1986 - Stable Isotope Geochemistry of Ore Deposits - In: Valley, J.W.; Taylor, H.P., Jr. & O'Neil, J.R.(eds) - Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes., *Reviews in Mineralogy*, **16**, Mineralogical Society Of America, p. 491-560.
- OHMOTO, H. - 1992 - Biochemistry of sulfur and the mechanisms of sulfide-sulfate mineralization in Archean Oceans. In: Schidlowski, M.; Golubic, S.; Kimberley, M.M.; McKirdy, D.M.; Trudinger, P.A. - 1992 - Early Organic evolution-Implications for Mineral and Energy Resources- Springer-Verlag.
- OHMOTO, H & LAGASA, A.C.-1992- Kinetics of reactions between aqueous sulphates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**: 1727-1747.
- OHMOTO, H & RYE, R.O.- 1979 - Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes, H.L. (ed) - Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, 509-567.
- OHMOTO, H. - 1996 - Formation of volcanogenic massive sulfide deposits: The Kuroko perspective. In: Veielreicher, R.M.; Groves, D.I.; Heinrich, C.A.; Washe, J.L. (eds) - The conjunction of Processes resulting in the formation of orebodies - Special Issue - *Ore Geology Reviews*, **10**:135-178.
- OLIVEIRA, M.A.M. -1967 - Contribuição à geologia da parte sul da Bacia di São Francisco e áreas adjacentes. In: CENPES- Coletânea de relatórios de exploração I: Ciência-Técnica-Petróleo, Seção Exploração de Petróleo, Petrobrás, **3**: 71-105.
- OLSON, R.A. - 1877 - Geology and genesis of zinc-lead deposits within a Late Proterozoic dolomite, northern Baffin Island, N. W. T. Ph.D. Thesis, Univ. British Columbia, Vancouver, B.C., 317p.
- OLSON, R.A. - 1984 - Genesis of Paleokarst and Strata-Bound Zinc-Lead Sulfide deposits in the Proterozoic Dolostone, Northern Baffin Island, Canada. *Economic Geology*, **79**: 1056-1103.
- O'NEIL, J.R. -1986 - Theoretical and experimental aspects of isotope fractionations. In: Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. Valley, J.W.; Taylor, H.P., Jr. & O'Neil, J.R. (eds), *Reviews in Mineralogy*, **16**, Mineralogical Society Of America, p.1-33.
- O'NEIL, J.R, CLAYTON, R.N. & MAYEDA, T.K. - 1969 - The oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Journal Chem. Phys.*, **51**: 5547-5558.
- ONISHI, H. -1978 - Arsenic. In : Wedepohl, K.H (ed) - Handbook of Geochemistry. II-3, 33B-33O.
- ONISHI, H. -1978 - Antimony. In : Wedepohl, K.H (ed) - Handbook of Geochemistry. II-3, 51B-51O.
- PALACHE, C. - 1935 - The minerals of Franklin and Sterling Hill. *U.S. Geological Survey Professional Paper*, **180**, 135p.
- PANNO, S.V.& MOORE, D.M. - 1994 - Mineralogy of the Clay-Sized Fraction of the Davis

- Shale, of Southeast Missouri: Alteration Associated with a Mississippi Valley-Type Ore Deposit. *Economic Geology*, **89**(2): 333-340.
- PEARCE, J.A. & CANN, J.R. - 1973 - Petrogenetic implications of Ti, Zr, Y, and Nb variations in volcanic rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **69** : 33-47.
- PEARCE, J.A. & NORRY, G. - 1979 - Tectonics setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. *Earth and Planetary Science Letters*, **19** : 290-300.
- PEDROSA-SOARES, A. C.; DARDENNE, M. A.; HASUI, Y.; CASTRO, F. D. C. DE; CARVALHO, M.V.A. -1994- *Nota explicativa dos mapas geológico, metalogenético e de ocorrências minerais do Estado de Minas Gerais. Escala 1:1.000.000*. Belo Horizonte. COMIG - Companhia Mineradora de Minas Gerais.
- PETER, J.M. & GOODFELLOW, W.D.- 1996 - Mineralogy, bulk and rare earth element geochemistry of massive sulphide-associated hydrothermal sediments of the Brunswick Horizon, Bathurst Mining Camp, New Brunswick. *Canadian Journal Earth Sciences*, **33**: 252-283.
- PIERRE, C., ORTLIEB, L., PERSON, A. -1984- Supratidal evaporitic dolomite at Ojo de Liebre lagoon: mineralogical and isotopic arguments for primary crystallization. *Journal of Sedimentary Petrology*, **54**:1049-1061.
- PINHO, J.M.M. -1990 - *Evolução tectônica da mineralização de zinco de Vazante*. Dissertação de Mestrado- Universidade de Brasília. p.
- PINHO, J.M.M; DARDENNE, M.A, RIGOBELLO, A.E. - 1989 - Evolução tectônica da mineralização de zinco de Vazante. - In: V Simpósio de Geologia do Núcleo Minas Gerais, *Anais*, bol. 110, p. 275-276.
- PINHO, J.M.M; DARDENNE, M.A, RIGOBELLO, A.E. - 1990 - Caracterização da movimentação transcorrente da falha de Vazante, Vazante, MG. In: XXXVI Congresso Brasileiro de Geologia, *Anais*, SBG, Natal, v. **5**, p. 2284-2295.
- PLUMLEE, G.S., LEACH, D.L., HOFSTRA, A.H., LANDIS, G.P., ROWAN, E.L., VIETS, J.G. - 1994 - Chemical Reaction Path Modeling of Ore Deposition in Mississippi Valley-Type Pb-Zn Deposits of the Osark Region, U.S. Midcontinent. *Economic Geology*, **89**(6):1361-1383.
- PLUMLEE, G.S., LEACH, D.L., HOFSTRA, A.H., LANDIS, G.P., ROWAN, E.L., VIETS, J.G. - 1995 - Chemical Reaction Path Modeling of Ore Deposition in Mississippi Valley-Type Pb-Zn Deposits of the Osark Region, U.S. Midcontinent: A Reply. *Economic Geology*, **90**: 1344-1346.
- POUGH, F.H. - 1941 - Occurrence of willemite. *American Mineralogist*, **26**: 92-102.
- PURSER, B.H. & SCHROEDER, H. - 1986 - The diagenesis of reefs: A brief review of our present understanding. In: Schroeder, H. & Purser, B.H.(eds) - Reef Diagenesis. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- QING, H. & MOUNTJOY, E.W. -1994 - Origin of Dissolution vugs, caverns and breccias in the Middle Devonian Presquile Barrier, Host of Pine Point Mississippi Valley Type deposits. *Economic Geology*, **89**(4):858-976.
- QUINLAN, J.F. -1972 - Karst-related mineral deposits and possible criteria for the recognition of paleokarsts: A review of preservable characteristics of Holocene and older karst terranes: Intern. Geol. Congres, 24th, Montral, Proc., v.4, p.156-168.
- RAFTER, T.A. - 1965 - Recent sulfur isotope measurements on a variety of specimen examined in New Zealand. *Bull. Volcanology*: **28**: 03-20.
- RAMDOHR, P. - 1980 - The ore minerals and their intergrowths - Pergamon Press. 2Vol., 1205p.
- RAMSAY, J.G. -1967- Folding and Fracturing of rocks. McGraw-Hill, New York. 568p.
- RECZKO, B.F.F., ERIKSSON, P.G., SNYMAN, C.P. - 1995 - Some evidence for the base-metal potential of Pretoria Group: stratigraphic targets, tectonic setting and REE patterns. *Mineralium Deposita*, **30**:162-167.
- RHOADS, D.C. & MORSE, I.W. - 1971 - Evolutionary and ecological significance of oxygen-deficient marine basins. *Lethaia*, **4**: 413-428.
- RHODES, D., LANTOS, E.A., LANTOS, J.A., WEBB, R.J., OWENS, D.C. -1984 - Pine Point Orebodies and Their Relationship to the Stratigraphy, Structure, Dolomitization and Karstification of the Middle Devonian Barrier Complex. *Economic Geology*, **79**: 991-1055.

- RICHARD, L. -1995 - Minpet for Windows. Version 2.02. (*software*).
- RIEDEL, D.- 1980 - Ore structures and Genesis of the Lead-zinc Deposit Tynagh, Ireland. *Geol. Rundschau*, Band 69, Heft 2:361-383.
- RIGOBELLO, A.E., BRANQUINHO, J.A., DANTAS, M.G. da S., OLIVEIRA, T. F., NEVES FILHO, W.- 1988- Mina de Zinco de Vazante. In: Shobbenhaus, C & Coelho, C.E.S. (coords) - *Principais depósitos minerais do Brasil*. DNPM, v.3. 101- 110
- ROEDDER, E. - 1967 - Fluid inclusion evidence on the genesis of ore in sedimentary and volcanic rocks. In: Wolf, K.H. (ed.) *Handbook of Stratabound and Stratiform Ore Deposits*, Elsevier, Amsterdam, p.67-110.
- ROEDDER, E. - 1976 - Fluid inclusions evidence on the genesis of ores in sedimentary and volcanic rocks. In: Wolf, K.H. (ed) -*Handbook of Stratabound and Stratiform Ore Deposits*. p. 67-109.
- ROEDDER, E. - 1984 - Fluid inclusions. In: Ribbe, P.H. (ed)- *Reviews in Mineralogy*, v.12. Mineralogical Society of America, 646 p.
- ROUVIER, H.- 1971 - Minéralisations plombo-zincifères et phénomène karstique Exemple tunisien: Le gisement du Djebel Hallouf. *Mineralium Deposita*, 6:196-208.
- ROY, D.M. & MUMPTON, F.A. -1956- Stability of minerals in the system ZnO-SiO₂-H₂O. *Economic Geology*, 51(5):432-443.
- ROWAN, E.L. & LEACH, D.L. -1989 - Constrains from fluid inclusion on sulfide precipitation mechanisms and ore fluid migration in the Viburnum Trend lead district, Missouri. *Economic Geology*, 84: 1948-1965.
- RUMBLE, D., III, -1982 - Stable isotope fractionation during metamorphic volatilization reactions. In: Ferry, J.M. (ed) - *Characterization of Metamorphism Through Mineral Equilibria. Reviews in Mineralogy*, 10, Mineralogical Society of America, Washington, p. 327-353.
- RUSSELL, M.J. - 1968 - Structural controls of base metal mineralization in Ireland in realltion to continental drift. *Transactions of Institution of Mining and Metallurgy*, 77: B117-128.
- RUSSELL, M.J. - 1978 - Downward-escavating hydrothermal cells and Irish-type ore deposits: Importance of an underlying thick Caledonian prism. *Transactiomn of Institution of Mining and Metallurgy*, 87, B168-171.
- RUSSELL, M.J. - 1983 - Major Sediment-Hosted Exhlatve Zinc +Lead Deposits: Formation from hydrothermal convection cells that deepen during crustal extension. In : Sangster, D.F. (ed) -Short Course in Sediment-hosted stratiform lead-zinc deposits. Mineralogical Association of Canada. p.251-282.
- RUSSELL, M.J. - 1986 - Extension and convection: A genetic model for the Irish Carboniferous base metal and barite deposits. In: Andrew, C.J.; CROWE, R.W.A.; FINLAY, S.; PENNELL, W.N.; PYNE, J.F.(eds), *Geology and Genesis of mineral deposits in Ireland*. Irish Association for Economic Geology, 419-439.
- RUSSELL, M.J., SOLOMON, M., WALSH, J.L. - 1981 - The genesis of sediment-hosted, exalative zinc plus lead deposits. *Mineralium Deposita*, 16:113-127.
- RYE, R.O.- 1974 - A comparison of sphalerite - galena sulfur isotope temperatures with filling temperatures of fluid inclusions. *Economic Geology*, 69:26-32.
- RYE, R.O. & OHMOTO, H. - 1974 - Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: a review. *Economic Geology*, 69, p. 826-842.
- SAKAI, H. - 1968 - Isotopic properties of sulfur compounds in hidrothermal processes. *Geochemical Journal*, 2:29-49.
- SAMSON, I.M. & RUSSELL, M.J. - 1987 - Genesis of the Silvermines Zinc-Lead-barite Deposit, Ireland: Fluid Inclusion and Stable Isotope Evidence, *Economic Geology*, 82: 371-394.
- SANGSTER, D. F. - 1979 - Sulphur and lead isotopes in strata-bound deposits. In: Wolf, K.H. (ed) *Handbook of Stratabound and Stratiform Ore Deposits*, 8: 219-266. Elsevier, Amsterdam
- SANGSTER, D. F. -1988 - Breccia-hosted lead-zinc deposits in carbonate rocks. In: James, N.P. & Choquette, P.W (eds). *Paleokarst*. Springer-Verlag, NY. Inc. p. 102-116.
- SANGSTER, D.F. -1990 - Mississippi Valley-type and sedex lead-zinc deposits: a comparative examination, *Transactions of Institution of Mining and Metallurgy, Section B*, 99: B21-B42.

- SANGSTER, D. F., NOWLAN, G.S.; McMCRACKEN, A.D. - 1994 - Thermal Comparison of Lead-Zinc Deposits and Their host rocks using Fluid Inclusion and Conodont Color Alteration Index Data. *Economic Geology*, **89**(3):493-514.
- SASAKI, A. ARIKAWA, Y., FOLINSBEE, R.E. - 1979 - Kiba reagent method of sulfur extraction applied to isotope work. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **30**:241-245.
- SASAKI, A & KROUSE, H.R. - 1969 - Sulphur isotopes and the pine Point lead zinc mineralization. *Economic Geology*, **64**: 718-730.
- SASS-GUSTKIEWICZ, M. DZULYNSKI, S. RIDGE, J.D. -1982 - The emplacement of zinc-lead sulfide ores in the upper Silesian District - a contribution to the understanding of Mississippi Valley Type deposits. *Economic Geology*, **77**:392-412.
- SATO, T.- 1977 - Los sulfuros masivos volcanogeneticos: su metalogenia y cladificacion. Dept. Geologia, Univ. Sonora, Publ. N°. 1, 54p.
- SAVARD, M.M. - 1996 - Pre-ore burial dolomitization adjacent to the carbonate-hosted Gays River Zn-Pb deposit, Nova scotia. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **33**:303-315.
- SAWKINS, F.J. - 1984 - Ore genesis by episodic dewatering of sedimentary basins: Application to giant Proterozoic lead-zinc deposits. *Geology*, **12**:451-454.
- SCHIEBER, J. -1990 - Pyritic shales and microbial mats: Significant factors in the genesis of stratiform Pb-Zn deposits of the Proterozoic deposits of the Proterozoic? *Mineralium Deposita*, **25**: 7-14.
- SCLAR, C.B. & LEONARD, B. F. - 1992 - Quantative chemical relationship in franklinite-magnetite exsolution intergrowth from Franklin, Sussex County, New Jersey. *Economic Geology*, **87**: 1180-1183.
- SCOTT, S.D.- 1973 - Experimental calibration of the sphalerite geobarometer. *Economic Geology*, **68**: 466-474.
- SCOTT, S.D.- 1983 - Chemical behaviour of sphalerite and arsenopyrite in hydrothermal and metamorphic environments. *Mineralogical Magazine*, **47**: 427-435..
- SCOTT, S.D. & BARNES, H.L. - 1967- Sphalerite geothermometer at 330° to 580°C. *Economic Geology*, **62**: 874-875.
- SCOTT, S.D. & BARNES, H.L. - 1969- Sphalerite geobarometry. Geological Society of America, *Abstracts with Programs*, **7**: 202.
- SCOTT, S.D. & BARNES, H.L. - 1971- Sphalerite geothermometer and geobarometry. *Economic Geology*, **66**: 653-669.
- SHEPPARD, S.M.F. -1986 - Characterization and isotopic variations in natural waters. In: Valley, J.W.; Taylor, H.P., Jr. & O'Neil, J.R.(eds)- Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes., Reviews in Mineral., **16**, Mineralogical Society Of America, p.165-181.
- SHEPPARD, S.M.F. & SCHWARCZ, H.P. -1970 - Fractionation of carbon and oxygen isotope and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite. *Contributions of Mineralogy and Petrology*, **26**:161-198.
- SHIEH, Y.N. & TAYLOR, H.P., Jr.- 1969 - Oxygen and Carbon isotope Studies of Contact Metamorphism of Carbonate Rocks - *Journal of Petrology*, **10**:307-331.
- SHINN, E. A. - 1968- Pratical significance of bird eyes. *Journal of Sed. Petrology*, **38** (1): 215-223.
- SHINN, E. A. - 1990- Submarine lithification of Holocene carbonates sediments in the Persian Gulf. In: Tucker, M. E.; Bathurst, R. G. C. (eds) - *Carbonate Diagenesis*. The International Association of Sedimentologist. p. 11-46.
- SIBSON, R.H., MOORE, J.McM; RANKIN, A.H. - 1975 - Seismic pumping- a hydrothermal fluid transport mechanism. *J.Geol. Soc. Lond.* **130**:163-177.
- SMITH, J.W. & CROXFORD, N.J.W. - 1973 - Sulphur isotope rations in the McArthur lead-zinc-silverdeposit. *Nature*, **245**:10-12.
- SKINNER, B.J. -1967- Precipitation of Mississippi Valley-type ore: A possible mechanism. In: Brown, J.S. (ed) Genesis of Stratiform Lead-Zinc-Barite-Fluorite Deposits in carbonates Rocks. *Economic Geology Monograph*, **3**: 363-369.
- SPANGENBERG, J.; FONTBOTÉ, L.; SHARP, Z.D.; HUNZIKER, J. - 1996 - Carbon and oxygen isotope study of hydrothermal carbonates in the zinc-lead deposits of san Vicente district, central Peru: a quantative modeling on mixing processes and CO₂ degassing. *Chemical geology*, **133**:289-315.

- SPIRAKIS, C.S. -1983 - A possible precipitation mechanisms for sulfide minerals in Mississippi Valley-type lead-zinc deposits. In: Kisvarsanyi, G., Grant, S.K., Pratt, W.P.; Koenig, J.W. (eds)- International Conference on Mississippi Valley-Type Lead-Zinc Deposits, Proceedings Volume. University of Missouri-Rolla, Rolla, Missouri, p.211-215.
- SPIRAKIS, C.S. -1986 - The valence of sulfur in disulfides -an overlooked clue to genesis of Mississippi Valley-type Lead-Zinc Deposits. *Economic Geology*, **81**:1544-1546.
- SPIRAKIS, C.S & HEYL, A.V.- 1995a - Evaluation of proposed precipitation mechanisms for Mississippi Valley-Type deposits. *Ore Geology reviews*, **10**:1-17.
- SPIRAKIS, C.S & HEYL, A.V.- 1995 - Interaction between thermally convecting basinal brines and organic matter in genesis of Upper Mississippi Valley lead-zinc district. *Transactions of Institution of Mining and Metallurgy, Section B*, **104**, B37-B65.
- SUBÍAS, I.; RECIO, C.; FANLO, I.; FERNÁNDEZ-NIETO, C. - 1997 - Stable isotope composition of F-Pb-Zn mineralization in the Valle de Tena (Spanish Central Pyrenees). *Mineralium Deposita*, **32**: 180-188.
- SUN, S.S. & McDONOUGH, W.D. -1989 - Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. In: Magmatism in the ocean basins. Geological Society, Special Publication, **42**:313-345.
- SVERJENSKY, D. A. - 1981a - The origin of a Mississippi Valley-type deposit in the Viburnum Trend, Southeast Missouri. *Economic Geology*, **76**, 1848-1872.
- SVERJENSKY, D. A. - 1981b - Isotopic alteration of carbonate host rocks as a function of water to rock ratio - An example from Upper Mississippi Valley zinc-lead district. *Economic Geology*, **76**:154-157.
- SVERJENSKY, D. A. - 1984 - Europium equilibria in aqueous solution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **67**: 70-78.
- SVERJENSKY, D. A. - 1986 - Genesis of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits. *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences*, **14**:177-199.
- SWEENEY, M.A.; PATTRICK, R.A.D.; VAUGHAN, D.J. -1991 - The nature and genesis of the Willemite deposits of Zambia. In: Pagel & Leroy (eds) - *Source, Transport and Ore Deposition of Metals*, Balkema, Rotterdam: 139-142.
- TAKAHASHI, T. - 1960 - Supergene alteration of zinc and lead deposits in limestones. *Economic Geology*, **55**: 1083-1115.
- TAYLOR, S. -1984 - Structural and paleotopographic controls of lead zinc mineralization in the Silvermines orebodies, Republic of Ireland. *Economic Geology*, **79**:529-548.
- TAYLOR, B.E.- 1987 - Stable geochemistry of ore-forming fluids. In: Stable isotope geochemistry of low temperature fluids. *Short Course*, **13**, Mineralogical Association of Canada. p. 337-452.
- TAYLOR, H.P.Jr. - 1974 - The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Economic Geology*, **69**, p. 843-883.
- TAYLOR, H.P. Jr. - 1977 - Water/Rock interactions and the origin of H₂O in granitic batholiths. *Journal Geological Society of London*, **133**:509-558.
- TAYLOR, H.P.Jr.- 1979 - Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits. In: Barnes, H.L. (ed) -Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, p.336-377.
- THODE, H.G., MOSTER, J., DUNFORD, H.B. - 1961 - Sulphur isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **18**: 81-93.
- THORMAN, C. H. & NAHASS, S. - 1979 - Reconnaissance Geological Study of the Vazante Zinc District Minas Gerais, Brazil - Shorter Contributions to stratigraphy and Structural Geology, Geological Survey Professional Paper, **1126-I**, 12p.
- THORMAN, C. H. & HITZMAN, M.W. - 1996 - New ideas regarding the origin and tectonic setting of Mineral deposits (Morro Agudo Zn-Pb and Morro do Ouro Au) in The Paracatu-Vazante Fold Belt. Minas Gerais. XXXIX Congresso Brasileiro de Geologia, *Resumos extendidos*, SBG, Salvador, p. 344-346.
- TOMPKINS, L.A.; RAYNER, M.J.; GROVES, D.I.- 1994a - Evaporites: In Situ Sulfur Source for Rhythmically Banded Ore in the Cadjebut Mississippi Valley-Type Zn-Pb Deposit, Western Australia. *Economic Geology*, **89**:467-492.
- TOMPKINS, L.A.; PEDONE, V.A.; ROCHE, M.T., GROVES, D.I.- 1994b - The Cadjebut Deposit as an Example of Mississippi Valley-Type Zn-Pb Mineralization on the Lennard

- Shelf, Western Australia- Single Episode or Multiple Events? *Economic Geology*, **89**:450-466.
- TRUDINGER, P.A. -1992 - Bacterial Sulfate Reduction: current Status and Possible Origin. *In*: Schidlowski, M.; Golubic, S.; Kimberley, M.M.; McKirdy, D.M.; Trudinger, P.A. - 1992 - Early Organic evolution-Implications for Mineral and Energy Resources- Springer-Verlag, 367-377.
- TSCHAUDER, R.J.; LANDIS, G.P.; NOYES, R.R. - 1990a - Late Mississippian Karst Caves and Ba-Ag-Pb-Zn Mineralization in Central Colorado: Part I. Geologic Framework, mineralogy, and cave morphology. *Economic Geology, Monograph*, **7**: 308-338.
- TSCHAUDER, R.J.; LANDIS, G.P.; NOYES, R.R. - 1990b - Late Mississippian Karst Caves and Ba-Ag-Pb-Zn Mineralization in Central Colorado: Part II. Fluid inclusion, Stable Isotope, and Rock Geochemistry Data and a Model of Ore Deposition. *Economic Geology, Monograph*, **7**: 339-366.
- TURNER, R.J.W. - 1990 - Jason stratiform Zn-Pb barite deposit, Selwyn Basin, Canada (NTS 105/01): Geological setting, hydrothermal facies and genesis. *In*: Abott, J.G. & Turner, R.J.W. (eds) - Mineral Deposits of the Northern Canadian Cordillera: International Association on the Genesis of Ore Deposits, Field Trip 14, Guidebook, p. 137-175.
- TURNER, R.J.W. - 1992 - Formation of Phanerozoic stratiform sediment-hosted zinc-lead deposits: Evidence for the critical role of ocean anoxia. *Chemical Geology*, **99**:165-188.
- VALENTE, C. R. - 1993 - A tectônica Transpressiva Proterozóica da Borda Ocidental do Craton do São Francisco. *In*: II SIMPÓSIO DO CRÁTON DO SÃO FRANCISCO, *Anais*, Salvador, p. 292-294.
- VALENTINO, A.J. & SCLAR, C.B. - 1982 - Experimental study of the magnetite (FeFe_2O_4)-franklinite (ZnFe_2O_4) solid-solution series. *American Geophysics Union Transactions*, **63**:470.
- VALENTINO, A.J.; CARVALHO III, A.V.; SCLAR, C.B. - 1990- Franklinite-magnetite-pyrophanite intergrowths in the Sterling Hill zinc deposit, New Jersey. *Economic Geology*, **85**:1941-1946.
- VALLEY, J.W. -1986 - Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks. *In*: Valley, J.W.; Taylor, H.P., Jr. & O'Neil, J.R. (eds) - Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes, Reviews in Mineral., **16**, Mineralogical Society of America, p.445-490.
- VEARNCOMBE, J.R.; DENTITH, M.; DORLING, S.; REED, A.; COOPER, R.; HART, J.; MUHLING, P.; WINDRIM, D.; WOAD, G. - 1995 - Regional and Prospect-scale faults controls on Mississippi Valley Type Zn-Pb mineralization at Blendvale, Canning Basin, Western Australia. *Economic Geology*, **90**, p. 181-186.
- VEARNCOMBE, J.R. - 1993 - Quartz vein morphology and implications for formation depth and classification of Archean gold-vein deposits. *Ore Geology Reviews*, **8**:407-424.
- VOKES, F.M. - 1969 - A review of the metamorphism of sulphide deposits. *Earth Sciences Review*, **5**: 122-129.
- VOKES, F.M. & CRAIG, J.R. - 1993 - Post-recrystallisation mobilisation phenomena in metamorphosed stratabound sulphide ores. *Mineralogical Magazine*, **57**: 19-28.
- VON BITTER, P.H. ; SCHENK, S.D.; SCHENK, P.E. -1990 - Early Carboniferous low temperature hydrothermal vent communities from Newfoundland. *Nature*, **344**:145-148.
- VON GEHLEN, K.; Nielsen, H.; Chunnett, I.; Rozendaal, A. - 1983 - Sulphur isotopes in metamorphosed Precambrian Fe-Pb-Zn-Cu sulphides and baryte at Aggeneys and Gamsberg, South Africa. *Mineralogical Magazine*, **47**:481-486.
- WALLACE, M.W.; BOTH, R.A.; RUANO, S.M.; HACH-ALI, P.F.; LEES, T. - 1994 - Zebra textures from carbonate-hosted sulfide deposits sheet cavity networks produced by fracture and solution enlargement. *Economic Geology*, **89**, p. 1183-1191.
- WARNE, S.S.J. - 1962 - A quick field or laboratory staining carbonate minerals. *Journal of Sedimentary Petrology*, **32**(1):29-38.
- WHITEHEAD, R.E.S., DAVIES, J.F., GOODFELLOW, W.D. - 1990 - Isotopic evidence for hydrothermal discharge into anoxic seawater, Sudbury basin, Ontario, Canada. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, **86**:49-63.
- WHITEHEAD, R.E.S., DAVIES, J.F., GOODFELLOW, W.D. - 1992 - Litogeochemical patterns related to sedex mineralization, Sudbury Basin, Canada. *Chemical Geology*, **98**:87-101.
- WILLIAMS, N. -1978 - Studies of the base metal sulphide deposits at McArthur River, Northern

- Territory, Australia I. The Cooley and Ridge deposits. *Economic Geology*, **73**:1036-1056.
- WOOD, D.A. - 1980 - The application of a Th-Hf-Ta diagram to problems of tectonomagmatic classification and the establishing the nature of crustal contamination of basaltic lavas of the British Tertiary volcanic province. *Earth and Planetary Science Letters*, **50**:11-30.
- WRIGHT, J.; SCHRADER, H.; HOLSER, W.T. - 1987 - Paleoredox variations in ancient oceans recordered by rare earth elements in fossil apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**:631-644.
- ZHENG, Y-F. - 1990 - Carbon-oxygen isotopic covariation in hydrothermal calcite during degassing of CO₂: a quantative evaluation and application to the Kushikino gold mining area in Japan. *Mineralium deposita*, **25**:246-250.
- ZHENG, Y-F. - 1991- Calculation of oxygen isotope fractionation in metal oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**: 2299-2307.
- ZHENG, Y-F. - 1993- Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**: 1079-1091.
- ZHENG, Y-F. - 1996- Oxygen isotope fractionation in zinc oxides and aplications for zinc mineralization in Sterling Hill deposit, USA. *Mineral Deposita*, **31**: 98-103.
- ZHENG, Y-F & HOEFS, J.- 1993 - Theoretical modeling on mixing processes and application to Pb-Zn deposits in the Harz Mountains, Germany. *Mineral Deposita*, **28**: 79-89.
- ZHOU, T. & DOBOS, S.K. -1995 - A carbon and oxygen stable isotopic study of siderite alteration in the Black Ridge gold deposit, Clermont, central Queensland. *Mineralium Deposita*, **30**:20-29.

Anexo 01

Listagem das amostras de sondagens

ANEXO 01 - Listagem das amostras de sondagem

■ Perfil 28' - Sondagem 466

Amostra	Descrição	Profundidade
F-466-1	Metadolomito róseo recristalizado e brechado (Mb. Pamplona)	220,10 - 220,30
F-466-2	Ardósia roxa	222,50 - 222,55
F-466-3	Metadolomito branco brechado (<i>bleached</i>)	229,90 - 230,10
F-466-4	Rocha metabásica milonitizada com serpentina e hematita	231,00 - 231,10
F-466-5	Rocha metabásica	232,4 - 232,45
F-466-6	Metadolomito róseo recristalizado e brechado (Mb. Pamplona)	264,20 - 264,30
F-466-7	Metadolomito róseo com veios de hm (Mb. Pamplona)	264,65 - 264,70
F-466-8	Folhelho preto grafitoso com piritita	265,90 - 266,00
F-466-11	Minério willemítico com esfalerita	282,80 - 282,25
F-466-14	Minério willemítico com esfalerita	290,00 - 290,05
F-466-12	Minério willemítico com esfalerita	290,06 - 290,10
F-466-13	Rocha willemítica com veios de hematita	290,25 - 290,50
F-466-10	Dolomito cinza brechado (Mb. Morro do Pinheiro)	325,30 - 325,40
F-466-9	Metarritmito argilo-grafitoso (Mb. Morro do Pinheiro)	367,35 - 367,45

■ Perfil 11750E - Sondagem 551-65°

Amostra	Descrição	Profundidade
F-551-13	Metadolomito cinza recristalizado com veio com dolomita. <i>chert</i> , siderita e magnetita (Mb. Pamplona)	291,60 - 291,70
F-551-14	Metadolomito róseo recristalizado e brechado (Mb. Pamplona)	292,60-292,80
F-551-15	Metamarga esverdeada com intercalações de metadolomito róseo (Mb. Pamplona)	294,00-294,10
F-551-16	Metadolomito róseo recristalizado e brechado (Mb. Pamplona)	295,90-296,00
F-551-17	Metadolomito róseo recristalizado e brechado com hematita fina disseminada (Mb. Pamplona)	319,70-319,90
F-551-18	Metadolomito róseo recristalizado e brechado (Mb. Pamplona)	321,55-322,7
F-551-20	Ardósia verde brechada (<i>estilobrechada</i>) com epidoto e clorita	323,3-323,4
F-551-21	Metadolomito róseo com veios de siderita, willemita, hematita e esfalerita	353,55-353,75
F-551-22	Minério willemítico com hematita, esfalerita, siderita e jaspe	354,35-354,45
F-551-23	Minério willemítico com jaspe	355,90-356,00
F-551-24	Minério willemítico com siderita e jaspe	356,90-357,00
F-551-25	Minério willemítico com esfalerita, siderita e jaspe	357,10-357,20
F-551-26	Mineralização willemítica (minério tipo "carijó")	357,25-357,30
F-551-27	Metarritmito argilo-grafitoso (Mb. Morro do Pinheiro)	361,70-361,75
F-551-10	Metadolomito róseo com veios de hematita (especularita)	368,30-368,35
F-551-09	Brecha dolomítica com veios de dolomita esparítica branca e siderita	368,50-368,55
F-551-08	Brecha dolomítica cortada por veios willemíticos, sideríticos, dolomíticos e calcíticos.	368,57-368,62
F-551-11	Minério willemítico cortado por veios milimétricos de willemita branca.	369,65-369,70
F-551-04	Mineralização willemítica (minério tipo "carijó")	371,55-371,60
F-551-05	Mineralização willemítica (minério tipo "carijó")	372,10-372,15
F-551-06	Minério willemítico com esfalerita	373,45-373,50
F-551-07	Minério willemítico em contato com rocha metabásica	373,95-374,00
F-551-01	Rocha metabásica	376,90-377,00
F-551-02	Rocha metabásica com crisotila e hematita	377,10-377,30
F-551-03	Metadolomito <i>bleached</i>	378,50-378,60
F-551-A	Metadolomito cinza recristalizado (Mb. Pamplona)	32,78-32,83
F-551-B	Metadolomito cinza recristalizado (Mb. Pamplona)	34,70-34,75
F-551-C	Metadolomito cinza recristalizado com intercalações de ardósias	52,85-52,90
F-551-D	Ardósia avermelhada	58,45-58,50
F-551-E	Metamarga	59,35-59,42
F-551-F	Metadolomito róseo recristalizado	70,10-70,16
F-551-G	Metadolomito cinza recristalizado com laminação algal	77,15-77,20
F-551-H	Metadolomito cinza recristalizado com laminação algal	81,10-81,27
F-551-I	Ardósia esverdeada	82,30-82,34
F-551-J	Metadolomito cinza recristalizado com laminação algal	90,94-91,00
F-551-L	Metadolomito cinza recristalizado com laminação algal	95,85-95,90
F-551-M	Metadolomito róseo recristalizado com laminação algal	97,30-97,50
F-551-N	Metadolomito cinza recristalizado com laminação algal	98,50-98,54
F-551-O	Metadolomito cinza recristalizado com laminação algal intercalado a metadolomito róseo	100,00-100,10
F-551-P	Ardósia esverdeada	100,45-100,50

Amostra	Descrição	Profundidade
F-551-Q	Ardósia esverdeada com intercalações de metadolomito róseo	111.80-111.84
F-551-R	Metadolomito cinza recristalizado com laminação algal	115.10-115.20
F-551-S	Metadolomito cinza recristalizado com laminação algal	121.75-121.82
F-551-T	Ardósia esverdeada	125.90-126.00
F-551-U	Metadolomito cinza recristalizado com laminação algal	136.50-136.58
F-551-V	Ardósia esverdeada	137.45-137.52
F-551-X	Ardósia esverdeada	144.40-144.45
F-551-Y	Metadolomito bege	155.20-155.30
F-551-W	Ardósia esverdeada	158.85-158.90
F-551-Z	Metadolomito róseo	170.10-170.20
F-551-I-1	Metadolomito cinza recristalizado (Mb. Pamplona)	183.95-184.10
F-551-I-2	Metadolomito cinza recristalizado (Mb. Pamplona)	189.30-189.35
F-551-I-3	Metadolomito cinza recristalizado (Mb. Pamplona)	192.15-192.25
F-551-I-4	Metadolomito cinza recristalizado (Mb. Pamplona)	201.85-201.90
F-551-I-5	Metadolomito cinza recristalizado com intercalações de ardósias	205.25-205.30
F-551-I-6	Metadolomito cinza recristalizado com intercalações de ardósias	208.95-209.05
F-551-I-7	Metadolomito róseo recristalizado com intercalações de ardósias	222.18-222.25
F-551-I-8	Metadolomito róseo com intercalações de ardósias	235.60-235.70
F-551-I-9	Metadolomito cinza recristalizado (Mb. Pamplona)	264.30-264.45
F-551-I-10	Metadolomito bege recristalizado com laminação algal	272.15-272.20
F-551-I-11	Ardósia esverdeada	274.00-274.10
F-551-I-12	Metadolomito cinza recristalizado (Mb. Pamplona)	283.00-283.10
F-551-I-13	Metadolomito cinza recristalizado com laminação algal	297.15-297.25
F-551-I-14	Metadolomito cinza recristalizado com laminação algal	301.50-301.60
F-551-I-15	Metadolomito cinza recristalizado (Mb. Pamplona)	307.70-307.75
F-551-I-16	Ardósia esverdeada com intercalações de metadolomito róseo	310.90-301.98
F-551-I-17	Ardósia esverdeada	312.50-312.60
F-551-I-18	Brecha com fragmentos de metadolomitos róseos cimentados por siderita e dolomita branca, cortados por veios dolomíticos	319.00-319.05
F-551-I-19	Brecha com fragmentos de metadolomitos róseos cimentados por siderita e dolomita branca, cortados por veios dolomíticos	321.60-321.66
F-551-I-20	Brecha com fragmentos de metadolomitos róseos cimentados por siderita e dolomita branca, cortados por veios dolomíticos	329.05-329.20
F-551-I-21	Brecha com fragmentos de metadolomitos róseos cimentados por siderita e dolomita branca, cortados por veios dolomíticos	333.00-333.05
F-551-I-22	Brecha com fragmentos de metadolomitos róseos cimentados por siderita e dolomita branca, cortados por veios dolomíticos	334.25-334.30
F-551-I-23	Brecha com fragmentos de metadolomitos róseos cimentados por siderita e dolomita branca, cortados por veios dolomíticos	334.45-334.50
F-551-I-24	Metadolomito cinza brechado	337.10-337.25
F-551-I-25	Brecha com fragmentos de metadolomitos róseos cimentados por dolomita	351.15-351.25
F-551-I-26	Brecha com fragmentos de metadolomitos róseos cimentados por siderita e dolomita branca, cortados por veios dolomíticos	351.80-352.00
F-551-I-27	Minério willemítico brechada com siderita	353.45-353.55
F-551-I-28	Minério willemítico brechada com siderita	355.90-355.95
F-551-I-29	Minério willemítico brechada com siderita	357.38-357.42
F-551-I-30	Minério willemítico	362.90-363.00
F-551-I-31	Minério willemítico com esfalerita	363.40-363.45
F-551-I-32	Minério willemítico com veios de siderita	364.20-364.28
F-551-I-33	Brecha com fragmentos de metadolomitos róseos cimentados por siderita e dolomita branca, cortados por veios dolomíticos	364.45-364.55
F-551-I-34	Minério willemítico	370.40-370.45
F-551-I-35	Minério willemítico	371.22-371.30
F-551-I-36	Minério willemítico	371.48-371.53
F-551-I-37	Minério willemítico	373.35-373.40
F-551-I-38	Brecha com fragmentos de metadolomitos róseos cimentados por siderita e dolomita branca, cortados por veios dolomíticos	379.80-379.85
F-551-I-39	Metadolomito cinza com fraturas preenchidas com dolomita espartica branca (Mb. Morro do Pinheiro)	381.55-381.60
F-551-I-40	Metadolomito cinza brechado (Mb. Morro do Pinheiro)	386.10-386.15
F-551-I-41	Metadolomito cinza brechado com partes róseas (Mb. Morro do Pinheiro)	394.10-394.20
F-551-I-42	Metadolomito cinza brechado com níveis róseos (Mb. Morro do Pinheiro)	402.05-402.20
F-551-I-43	Metadolomito cinza brechado (Mb. Morro do Pinheiro)	409.85-409.95

■ Perfil 11750E - Sondagem 543-65°

Amostra	Descrição	Profundidade
F-543-01	Metadolomito róseo recristalizado (Mb. Morro do Pinheiro)	239.00-239.15
F-543-02	Ardósia cinza	247.95-248.05
F-543-03	Metadolomito róseo intercalado a ardósia verde (Mb. Morro do Pinheiro)	251.10-251.18
F-543-04	Metadolomito róseo intercalado a ardósia verde (Mb. Morro do Pinheiro)	251.20-251.26
F-543-05	Metadolomito róseo recristalizado e brechado com veios de dolomita esparítica branca e siderita (Mb. Morro do Pinheiro)	254.40-254.45
F-543-06	Metadolomito cinza recristalizado e brechado	255.60-255.65
F-543-07	Metadolomito cinza recristalizado e brechado com venulações de dolomita branca	257.20-257.28
F-543-08	Metadolomito róseo com veios de siderita	261.80-261.85
F-543-09	Metadolomito róseo brechado com veios de siderita	264.25-264.30
F-543-10	Metadolomito róseo brechado com veios de siderita e dolomita branca	265.00-265.15
F-543-11	Metadolomito róseo brechado com veios de siderita	271.95-272.00
F-543-12	Ardósias verdes com intercalações de metadolomitos bege	274.00-274.08
F-543-13	Ardósias esverdeadas	274.65-274.70
F-543-13	Ardósias verdes brechadas com intercalações de metadolomitos bege	275.55-275.70
F-543-14	Ardósias esverdeadas	276.10-276.20
F-543-15	Ardósias esverdeadas	282.85-283.10
F-543-16	Ardósias esverdeadas	290.90-290.95
F-543-17	Ardósias esverdeadas brechadas	291.65-291.75
F-543-18	Ardósias esverdeadas com dobras de arrasto	294.55-294.59
F-543-19	Minério willemítico	295.70-295.75
F-543-20	Minério willemítico	297.00-297.10
F-543-21	Metadolomito róseo	299.90-300.00
F-543-22	Rocha metabásica	300.35-300.45
F-543-23	Metadolomito cinza	301.90-301.98
F-543-24	Metadolomito cinza com veios de siderita	305.40-304.46
F-543-25	Metadolomito cinza com veios de siderita	308.15-308.20
F-543-26	Ardósias intercaladas a metamarga	311.55-311.60
F-543-27	Metadolomito cinza milonitizado	314.10-314.15
F-543-28	Metadolomito cinza milonitizado	323.75-323.85
F-543-29	Metadolomito cinza milonitizado	326.95-327.05
F-543-30	Metadolomito cinza	336.70-336.80
F-543-31	Metadolomito cinza	337.45-337.50
F-543-32	Brecha com fragmentos do dolomito cinza cimentados por dolomita branca e siderita	338.40-338.55
F-543-33	Brecha com fragmentos do dolomito cinza cimentados por dolomita branca e siderita	350.80-350.85
F-543-34	Metadolomito cinza	373.82-373.87
F-543-35	Metadolomito cinza	374.60-374.70

■ Perfil 11750E - Sondagem 364-60°

Amostra	Descrição	Profundidade
F-364-1	Rocha metabásica com ilmenita	199.75-199.87
F-364-2	Minério willemítico	236.58-236.65
F-364-3	Minério willemítico	238.30-238.35
F-364-4	Minério willemítico	238.35-238.40
F-364-5	Minério willemítico	245.45-245.52
F-364-6	Minério willemítico	245.65-245.80
F-364-7	Metadolomito cinza	7.10-7.14
F-364-8	Metamarga	12.95-13.00
F-364-9	Metadolomito róseo recristalizado	17.03-17.08
F-364-10	Metadolomito róseo recristalizado	31.90-31.95
F-364-11	Metadolomito róseo recristalizado	40.75-40.80
F-364-12	Metadolomito cinza recristalizado com laminação algal	50.60-50.68
F-364-13	Ardósia com intercalação de metadolomito róseo	89.00-89.10
F-364-14	Metadolomito róseo recristalizado	102.50-102.55
F-364-15	Metadolomito róseo recristalizado com intercalações de ardósias esverdeadas	127.20-127.27
F-364-16	Metamarga	132.80-132.85
F-364-17	Metadolomito cinza recristalizado com laminação algal	134.70-134.75
F-364-18	Ardósia	141.40-141.45
F-364-19	Ardósia	164.40-164.45
F-364-20	Metadolomito cinza recristalizado com laminação algal	169.30-169.35
F-364-21	Metadolomito róseo recristalizado	172.55-172.60
F-364-22	Metadolomito róseo recristalizado	178.85-178.90
F-364-23	Metadolomito róseo recristalizado	182.25-182.30

F-364-24	Metadolomito róseo recristalizado	194.80-194.86
F-364-25	Metabásica	201.85-201.90

■ Perfil 11750E - Sondagem 568-60°

Amostra	Descrição	Profundidade
F-568-1	Minério willemítico	413.45-413.50
F-568-2	Minério willemítico	420.15-420.20
F-568-3	Minério willemítico	421.70-421.73
F-568-4	Metadolomito brechado em contato com rocha metabásica	438.80-438.95
F-568-5	Rocha metabásica	439.90-440.00
F-568-6	Metamarga grafitosa	441.25-441.32
F-568-7	Metamarga com intercalações de folhelhos cinza a pretos com pirita	442.20-442.25
F-568-8	Metamarga	453.95-454.00
F-568-9	Metamarga	464.10-464.15

■ Perfil 11250S - Sondagem F.04 e sondagem F.08

Amostra	Descrição	Profundidade
F-04-1	Metadolomito róseo brechado (Mb. Pamplona)	8.90 - 9.00
F-04-2	Metamarga verde (Mb. Morro do Pinheiro)	10.70-10.80
F-04-3	Metadolomito cinza (Mb. Morro do Pinheiro)	40.30-40.45
F-04-4	Metadolomito cinza (Mb. Morro do Pinheiro)	43.90-44.00
F-08-1	Metadolomito cinza brechado (Mb. Morro do Pinheiro)	21.00-21.10
F-08-2	Metadolomito cinza (Mb. Morro do Pinheiro)	18.15-18.25

Anexo 02

**Análise química de fases minerais por microsonda
eletrônica**

WILLEMITA

Amostra	Localização	SiO2	Al2O3	MgO	CaO	MnO	FeO	CdO	ZnO	Total
F-551-21	C3	27.502	0.000	0.041	0.000	0.000	0.192	0.000	73.965	101.700
F-551-21	C3	27.377	0.005	0.091	0.002	0.000	0.278	0.000	74.026	101.780
F-551-21	C3	27.136	0.000	0.023	0.017	0.000	0.121	0.042	74.011	101.350
F-551-21	C2	27.411	0.000	0.000	0.009	0.000	0.066	0.000	74.250	101.740
F-551-21	C2	27.395	0.017	0.000	0.032	0.006	0.099	0.006	74.003	101.560
F-551-21	C2	27.438	0.000	0.048	0.084	0.000	0.233	0.036	73.349	101.190
F-551-21	C2	27.280	0.000	0.048	0.132	0.019	0.293	0.000	72.590	100.360
F-551-21	C2	27.326	0.000	0.061	0.083	0.000	0.315	0.000	73.992	101.780
F-551-21	C2	26.942	0.000	0.036	0.175	0.000	0.497	0.000	71.875	99.530
F-551-21	C2	27.515	0.006	0.022	0.265	0.052	0.407	0.000	71.952	100.220
F-551-21	C2	27.112	0.000	0.165	0.246	0.000	0.526	0.000	72.231	100.280
F-551-21	C2	27.491	0.002	0.000	0.113	0.013	0.012	0.000	73.989	101.620
F-551-21	C3	27.548	0.005	0.063	0.026	0.000	0.208	0.000	74.170	102.020
F-551-21	C3	27.670	0.005	0.044	0.067	0.000	0.338	0.006	73.486	101.620
F-551-21	C3	27.202	0.023	0.071	0.157	0.000	0.375	0.055	72.536	100.420
F-551-21	C1	27.250	0.002	0.077	0.058	0.000	0.210	0.000	74.169	101.770
F-551-21	C1	27.525	0.000	0.027	0.071	0.020	0.199	0.018	74.056	101.920
F-551-21	C1	27.359	0.015	0.031	0.030	0.000	0.270	0.048	73.447	101.200
F-551-21	C1	27.333	0.019	0.000	0.104	0.000	0.220	0.060	73.461	101.200
F-551-21	C1	27.326	0.031	0.053	0.000	0.000	0.230	0.000	72.758	100.400
F-551-25	C1	27.303	0.000	0.026	0.048	0.000	0.313	0.042	73.555	101.290
F-551-25	C1	26.910	0.001	0.000	0.000	0.000	0.365	0.036	73.096	100.410
F-551-25	C1	27.361	0.000	0.032	0.023	0.000	0.239	0.000	73.917	101.570
F-551-25	C1	27.152	0.007	0.010	0.016	0.000	0.292	0.000	73.170	100.650
F-551-25	C1	27.453	0.006	0.027	0.073	0.000	0.265	0.000	74.051	101.880
F-551-25	C4	27.161	0.000	0.098	0.097	0.001	0.565	0.012	73.392	101.330
F-551-25	C4	27.116	0.000	0.042	0.042	0.001	0.504	0.006	73.489	101.200
F-551-25	C4	27.309	0.000	0.055	0.000	0.021	1.848	0.000	73.065	102.300
F-551-25	C4	27.156	0.000	0.024	0.040	0.000	0.477	0.000	74.177	101.870
F-551-25	C3	27.145	0.037	0.000	0.028	0.035	0.771	0.000	73.603	101.620
F-551-25	C3	27.360	0.000	0.000	0.017	0.000	0.224	0.085	72.525	100.210
F-551-25	C3	27.549	0.000	0.035	0.011	0.000	0.335	0.000	73.773	101.700
F-551-25	C3	27.312	0.000	0.028	0.003	0.000	0.248	0.054	74.511	102.160
F-551-25	C3	27.379	0.000	0.036	0.011	0.005	0.188	0.000	73.395	101.010
F-551-25	C3	26.868	0.012	0.008	0.007	0.000	0.207	0.000	73.555	100.660
F-551-25	C3	26.996	0.007	0.043	0.012	0.000	0.227	0.000	73.177	100.460
F-551-25	C3	27.083	0.012	0.005	0.044	0.000	0.203	0.090	73.690	101.130
F-551-25	C3	27.049	0.008	0.077	0.045	0.000	0.341	0.103	72.599	100.220
F-551-25	C3	27.049	0.004	0.040	0.025	0.000	0.281	0.000	72.977	100.380
F-551-5	C2	27.246	0.003	0.001	0.029	0.029	0.414	0.000	72.785	100.510
F-551-5	C2	27.283	0.000	0.000	0.004	0.000	0.446	0.146	72.731	100.610
F-551-5	C2	26.795	0.012	0.031	0.000	0.000	0.889	0.054	73.783	101.560
F-551-5	C2	27.344	0.013	0.030	0.010	0.012	0.450	0.000	72.953	100.810
F-551-5	C2	27.410	0.007	0.036	0.000	0.000	0.450	0.000	72.820	100.720
F-551-5	C2	27.087	0.005	0.000	0.009	0.000	0.521	0.000	73.389	101.010

WILLEMITA

Amostra	Localização	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	FeO	CdO	ZnO	Total
F-551-5	C2	28.395	0.000	0.012	0.025	0.000	0.479	0.079	71.863	100.850
F-551-5	C2	27.253	0.000	0.021	0.000	0.017	0.332	0.000	74.892	102.520
F-551-5	C3	27.265	0.002	0.030	0.159	0.000	0.537	0.073	73.399	101.460
VZ-13	C1	27.316	0.011	0.000	0.000	0.000	0.009	0.000	74.883	102.220
VZ-13	C1	27.343	0.000	0.087	0.013	0.000	0.095	0.000	74.365	101.900
VZ-28	C1	27.161	0.000	0.000	0.032	0.016	0.186	0.078	73.996	101.470
VZ-28	C3	26.998	0.000	0.072	0.069	0.000	0.094	0.066	72.950	100.250
VZ-28	C1	27.606	0.000	0.011	0.007	0.000	0.194	0.012	74.031	101.860
VZ-28	C3	27.177	0.000	0.027	0.114	0.000	0.243	0.000	72.830	100.390
VZ-28	C3	27.375	0.000	0.077	0.001	0.000	0.135	0.000	73.026	100.610
VZ-28	C3	27.105	0.005	0.000	0.008	0.000	0.035	0.000	72.496	99.650
VZ-28	C3	26.087	0.003	0.922	0.954	0.000	0.242	0.000	71.643	99.850
VZ-28	C3	27.342	0.000	0.028	0.018	0.000	0.227	0.000	73.417	101.030
VZ-28	C3	27.272	0.024	0.005	0.004	0.000	0.263	0.000	72.826	100.390
VZ-28	C3	27.574	0.000	0.046	0.011	0.000	0.311	0.000	73.897	101.840
VZ-28	C3	28.146	0.017	0.021	0.027	0.010	0.464	0.121	72.916	101.720
VZ-28	C3	27.434	0.000	0.032	0.000	0.000	0.215	0.084	72.591	100.360
VZ-28	C3	27.169	0.000	0.053	0.063	0.000	0.289	0.043	72.538	100.150
VZ-28	C3	27.241	0.000	0.002	0.013	0.000	0.187	0.145	72.978	100.570
VZ-28	C3	27.054	0.000	0.000	0.017	0.050	0.092	0.024	74.041	101.280
VZ-28	C3	27.558	0.000	0.000	0.012	0.000	0.173	0.000	74.623	102.370
VZ-28	C3	26.819	0.000	0.000	0.016	0.003	0.235	0.060	71.787	98.920
VZ-30	C1	25.469	0.000	0.000	0.000	0.000	1.821	0.000	72.344	99.630

BARITA

Amostra	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	BaO	PbO	SrO	MgO	FeO	SO ₃	AgO	TOTAL
Vz-28-1	0.476	0.000	0.015	65.675	0.000	0.242	0.000	0.060	34.273	0.026	100.741
Vz-28-2	0.493	0.046	0.000	65.111	0.000	0.196	0.000	0.000	34.253	0.000	100.145
VZ-28-3	0.494	0.041	0.001	65.839	0.000	0.000	0.000	0.072	34.634	0.000	101.122
Vz-28-4	0.543	0.000	0.027	65.541	0.000	0.000	0.017	0.055	34.740	0.016	100.940
Vz-28-5	0.514	0.012	0.000	66.586	0.000	0.036	0.004	0.000	35.694	0.069	102.862
Vz-28-6	0.514	0.012	0.000	66.586	0.000	0.036	0.004	0.000	35.694	0.069	102.862
Vz-28-7	0.490	0.037	0.003	66.798	0.000	0.062	0.002	0.000	35.343	0.082	102.774
Vz-28-8	0.539	0.017	0.006	65.893	0.000	0.077	0.009	0.033	34.009	0.026	100.609

Anexo 02

CLORITA														
Amostra	Na2O	SiO2	MgO	Al2O3	K2O	TiO2	FeO	Cr2O3	NiO	CaO	MnO	ZnO	H2O	Total
VZ-13-C2-1	0.000	26.971	20.488	16.533	0.000	0.039	2.408	0.015	0.021	1.161	0.000	18.177	11.180	96.990
VZ-13-C2-2	0.000	28.066	20.455	16.858	0.008	0.186	2.627	0.035	0.033	0.230	0.051	19.100	11.430	99.080
VZ-13-C2-3	0.000	28.112	20.281	16.701	0.003	0.688	2.997	0.009	0.026	0.139	0.000	19.683	11.500	100.140
VZ-13-C2-4	0.000	23.068	17.517	11.566	0.004	0.993	2.518	0.023	0.017	4.965	0.000	17.431	9.810	87.910
VZ-13-C2-5	0.000	28.562	20.573	16.360	0.023	0.017	2.975	0.030	0.040	0.559	0.001	18.990	11.470	99.600
VZ-13-C2-6	0.000	28.501	19.156	15.047	0.015	0.155	3.000	0.000	0.045	0.176	0.002	19.236	11.080	96.410
VZ-13-C2-7	0.000	27.959	19.855	15.858	0.003	1.385	2.831	0.019	0.026	0.159	0.000	18.147	11.280	97.520
VZ-13-C2-8	0.000	24.266	18.608	13.594	0.002	0.049	2.564	0.000	0.017	2.869	0.008	16.695	10.100	88.770
VZ-32-C1-1	0.016	33.832	30.719	13.744	0.029	0.000	7.911	0.023	0.041	0.048	0.088	0.160	12.400	99.010
VZ-32-C1-2	0.002	33.980	30.791	13.694	0.026	0.018	7.695	0.000	0.000	0.048	0.114	0.080	12.400	98.850
VZ-32-C1-3	0.000	34.056	30.952	13.941	0.035	0.008	8.254	0.029	0.000	0.067	0.148	0.128	12.520	100.140
VZ-32-C1-5	0.003	34.054	30.812	13.815	0.028	0.005	7.651	0.000	0.039	0.059	0.139	0.177	12.440	99.220
VZ-32-C1-6	0.014	34.200	31.094	13.577	0.033	0.028	7.587	0.036	0.049	0.039	0.093	0.056	12.460	99.270
VZ-32-C2-7	0.000	33.051	28.660	16.122	0.036	0.000	8.114	0.000	0.049	0.209	0.081	0.355	12.400	99.080
VZ-32-C2-9	0.000	33.775	30.107	15.089	0.004	0.000	8.104	0.026	0.003	0.107	0.132	0.407	12.550	100.300

CLORITA														
Fórmula estrutural														
Amostra	Si	AlIV	Sum_T	AlVI	Ti	Fe2	Cr	Mn	Mg	Ca	Na	K	Zn	Cations
VZ-13-C2-1	5.834	2.17	8	2.045	0.006	0.436	0.003	0.000	6.606	0.269	0.000	0.000	2.900	20.265
VZ-13-C2-2	5.914	2.09	8	2.097	0.029	0.463	0.006	0.009	6.425	0.052	0.000	0.002	2.970	20.053
VZ-13-C2-3	5.881	2.12	8	1.996	0.108	0.524	0.001	0.000	6.325	0.031	0.000	0.001	3.040	20.026
VZ-13-C2-4	5.873	2.13	8	1.341	0.190	0.536	0.005	0.000	6.648	1.354	0.000	0.001	3.280	21.355
VZ-13-C2-5	6.010	1.99	8	2.064	0.003	0.524	0.005	0.000	6.454	0.126	0.000	0.006	2.950	20.132
VZ-13-C2-6	6.223	1.78	8	2.092	0.025	0.548	0.000	0.000	6.235	0.041	0.000	0.004	3.100	20.045
VZ-13-C2-7	6.008	1.99	8	2.021	0.224	0.509	0.003	0.000	6.360	0.037	0.000	0.001	2.880	20.035
VZ-13-C2-8	5.879	2.12	8	1.757	0.009	0.519	0.000	0.002	6.720	0.745	0.000	0.001	2.990	20.743
VZ-32-C1-1	6.592	1.41	8	1.746	0.000	1.289	0.004	0.015	8.922	0.010	0.006	0.007	0.020	20.019
VZ-32-C1-2	6.622	1.38	8	1.765	0.003	1.254	0.000	0.019	8.946	0.010	0.001	0.006	0.010	20.014
VZ-32-C1-3	6.566	1.43	8	1.731	0.001	1.331	0.004	0.024	8.896	0.014	0.000	0.009	0.020	20.030
VZ-32-C1-5	6.618	1.38	8	1.780	0.001	1.244	0.000	0.023	8.927	0.012	0.001	0.007	0.030	20.025
VZ-32-C1-6	6.636	1.36	8	1.738	0.004	1.231	0.006	0.015	8.994	0.008	0.005	0.008	0.010	20.019
VZ-32-C2-7	6.488	1.51	8	2.215	0.000	1.332	0.000	0.013	8.387	0.044	0.000	0.009	0.050	20.050
VZ-32-C2-9	6.520	1.48	8	1.950	0.000	1.308	0.004	0.022	8.664	0.022	0.000	0.001	0.060	20.031

Anexo 02

ÓXIDOS											
Amostra	SiO2	Al2O3	TiO2	FeO	MnO	MgO	Cr2O3	CaO	ZnO	Fe2O3	TOTAL
Franklinita											
VZ-28-1	0.030	0.225	0.012	0.000	0.000	3.740	0.000	5.578	26.944	63.449	99.978
VZ-28-2	0.000	0.393	0.022	0.910	0.000	0.020	0.000	0.298	32.345	65.793	99.781
VZ-28-3	0.053	0.610	0.017	1.012	0.000	0.000	0.027	0.406	32.238	65.604	99.967
F-551-11	10.707	0.522	0.000	7.225	0.000	0.009	0.132	0.002	27.481	54.851	100.929
Magnetita											
VZ-28-4	0.001	0.019	0.018	27.551	0.011	0.000	0.000	0.000	0.359	61.917	89.876
VZ-28-5	0.034	0.015	0.000	29.915	0.000	0.000	0.000	0.004	0.022	66.477	96.467

SAMPLE	SiO2	Al2O3	TiO2	MgO	MnO	FeO	ZnO	PbO	TOTAL
Hematita									
VZ-28-C1-1	0.016	0.027	0.016	0.000	0.000	93.818	5.416	0.000	99.293
VZ-28-C1-2	0.099	0.017	0.000	0.059	0.000	98.966	1.314	0.000	100.46
VZ-28-C3-3	0.080	0.000	0.019	0.000	0.000	100.167	0.616	0.067	100.95
VZ-28-C3-4	0.039	0.056	0.002	0.000	0.000	100.623	0.000	0.000	100.72
VZ-28-C3-5	1.209	0.055	0.008	0.016	0.000	92.068	6.604	0.060	100.02
VZ-28-C1-7	0.056	0.016	0.000	0.003	0.000	98.752	2.149	0.075	101.05
VZ-28-C1-8	0.094	0.102	0.027	0.022	0.000	98.288	2.176	0.037	100.75
VZ-30-C1-2	0.018	0.005	0.000	0.000	0.000	96.913	3.810	0.082	100.83
VZ-30-C1-5	0.089	0.015	0.000	0.003	0.000	92.851	2.055	2.941	97.954
VZ-30-C3-6	0.156	0.166	0.150	0.071	0.000	99.926	0.156	0.135	100.76
VZ-13-C1-1	0.095	0.104	0.154	0.037	0.000	99.983	0.090	0.045	100.51
VZ-13-C1-2	0.271	0.185	0.145	0.172	0.000	99.469	0.355	0.007	100.6
VZ-13-C1-3	0.266	0.117	0.007	0.013	0.000	99.164	0.054	0.127	99.748
VZ-13-C2-4	0.068	0.131	0.028	0.987	0.000	96.888	0.091	0.037	98.23
VZ-13-C2-5	0.530	0.312	0.000	0.010	0.000	98.763	0.112	0.045	99.772
VZ-13-C2-6	0.039	0.028	0.000	0.029	0.000	99.778	0.144	0.097	100.12
VZ-13-C2-7	0.182	0.272	0.025	0.006	0.000	99.622	0.076	0.097	100.28
VZ-13-C2-8	0.262	0.290	0.054	0.076	0.000	98.590	0.290	0.000	99.562
F-551-5-C1-1	0.049	0.209	0.000	0.017	0.000	100.470	0.837	0.000	101.58
F-551-5-C3-2	0.127	0.081	0.000	0.062	0.000	99.220	0.660	0.000	100.15
F-551-5-C2-3	0.097	0.204	0.000	0.000	0.000	99.724	0.120	0.015	100.16
F-551-5-C3-4	0.037	0.178	0.038	0.000	0.000	100.240	0.261	0.000	100.75
F-551-5-C3-5	0.058	0.125	0.013	0.011	0.000	99.085	0.587	0.000	99.879

SAMPLE	SiO2	Al2O3	TiO2	MgO	MnO	FeO	ZnO	PbO	TOTAL
Ilmenite									
VZ-32-C1-2	0.402	0.103	54.664	0.118	0.027	44.553	0.077	0.232	100.18
VZ-32-C1-3	0.698	0.289	55.362	0.452	0.000	42.888	0.000	0.116	99.805
VZ-32-C1-4	5.519	1.308	41.394	0.894	0.000	49.114	0.115	0.059	98.403
VZ-13-C2-11	1.459	0.441	26.164	0.472	0.477	69.177	0.160	1.934	100.28
VZ-32-C1-1	1.514	0.261	23.027	0.297	0.053	71.293	0.084	0.393	96.922
VZ-32-C1-5	0.712	0.425	18.318	0.366	0.067	79.654	0.131	0.475	100.15
VZ-32-C2-6	0.219	1.351	28.002	0.047	0.044	70.580	0.015	0.236	100.49

Anexo 02

SULFETOS

Amostra	Análise	Localização	Mineral	As	Ga	Pb	Ag	Sb	Zn	Cu	Fe	Ge	Bi	Cd	S	Total
F-551-25	P2	C3	gn	0.000	0.000	87.799	0.023	0.000	0.328	0.043	0.037	0.071	0.000	0.228	13.399	101.928
F-551-25	P6	C3	gn	0.052	0.012	85.776	0.096	0.000	1.738	0.000	0.010	0.072	0.000	0.000	13.773	101.529
F-551-25	P7	C3	gn	0.017	0.000	86.181	0.000	0.000	0.141	0.050	0.087	0.000	0.000	0.070	13.730	100.276
F-551-25	P8	C3	gn	0.000	0.010	87.280	0.033	0.000	0.085	0.074	0.019	0.035	0.000	0.166	13.484	101.186
VZ-29g	1	C1	gn	0.000	0.000	88.099	0.000	0.000	0.000	0.020	0.000	0.096	0.000	0.183	13.432	101.830
VZ-29g	3	C1	gn	0.000	0.000	83.305	0.027	0.000	6.428	0.025	0.000	0.076	0.000	0.062	12.802	102.725
VZ-29g	4	C1	gn	0.000	0.009	87.018	0.006	0.000	1.116	0.002	0.012	0.000	0.000	0.016	13.543	101.722
VZ-29g	5	C1	gn	0.000	0.005	87.354	0.000	0.000	0.087	0.000	0.046	0.000	0.000	0.025	13.443	100.960
VZ-29g	7	C1	gn	0.000	0.020	87.383	0.076	0.000	0.340	0.006	0.004	0.007	0.000	0.000	13.479	101.315
VZ-29g	11	C1	gn	0.000	0.000	88.899	0.000	0.000	0.278	0.000	0.000	0.000	0.000	0.118	13.359	102.654
VZ-29g	14	C1	gn	0.002	0.000	87.951	0.000	0.000	0.052	0.000	0.000	0.028	0.000	0.000	13.412	101.445
VZ-30	P12	C3	gn	0.000	0.040	86.962	0.018	0.000	0.121	0.000	0.000	0.052	0.000	0.032	13.426	100.651
VZ-30	P2	C1	gn	0.015	0.032	87.644	0.000	0.000	0.306	0.073	0.000	0.055	0.000	0.064	13.184	101.373
VZ-28	1	C1	sp	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000	66.739	0.000	0.033	0.000	0.000	0.861	33.062	100.710
VZ-28	2	C1	sp	0.000	0.000	0.000	0.025	0.033	66.904	0.000	0.031	0.003	0.000	0.859	32.858	100.713
VZ-28	3	C1	sp	0.000	0.000	0.000	0.015	0.017	65.208	0.033	0.398	0.000	0.000	0.847	32.671	99.189
VZ-28	4	C1	sp	0.004	0.000	0.000	0.016	0.023	66.092	0.033	0.161	0.000	0.000	0.936	33.121	100.386
VZ-28	5	C1	sp	0.002	0.000	0.000	0.000	0.009	66.926	0.011	0.145	0.000	0.000	0.732	32.887	100.712
VZ-28	6	C1-remob	sp	0.000	0.000	0.000	0.007	0.017	65.375	0.000	0.348	0.005	0.000	0.722	32.690	99.164
VZ-28	7	C1	sp	0.000	0.000	0.000	0.181	0.011	58.121	0.067	0.331	0.015	0.000	3.782	29.756	92.264
VZ-28	10	C1	sp	0.005	0.000	0.000	0.005	0.014	66.806	0.000	0.039	0.000	0.000	0.682	32.911	100.462
VZ-28	12	C3-a	sp	0.002	0.000	0.000	0.014	0.024	66.186	0.000	0.031	0.013	0.000	0.810	32.723	99.803
VZ-28	13	C3-a	sp	0.000	0.000	0.000	0.006	0.015	66.987	0.014	0.041	0.000	0.000	0.827	32.673	100.563
VZ-28	14	C3-a	sp	0.043	0.000	0.000	0.000	0.000	67.289	0.027	0.010	0.000	0.000	0.858	32.973	101.200
VZ-28	16	C3-a	sp	0.000	0.000	0.000	0.016	0.018	66.291	0.017	0.039	0.084	0.000	0.907	33.075	100.447
VZ-28	17	C3-a	sp	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	66.208	0.033	0.024	0.000	0.069	0.862	32.947	100.146
VZ-28	18	C3-a	sp	0.000	0.000	0.000	0.009	0.000	64.994	0.009	0.053	0.023	0.000	0.781	33.159	99.028
VZ-28	19	C3-a	sp	0.030	0.000	0.000	0.003	0.011	66.710	0.028	0.055	0.000	0.000	0.771	32.767	100.375
VZ-28	21	C3-a	sp	0.025	0.000	0.000	0.000	0.018	66.828	0.017	0.145	0.000	0.000	0.951	32.611	100.595
VZ-28	22	C3	sp	0.014	0.000	0.000	0.013	0.041	67.106	0.009	0.028	0.000	0.000	0.924	33.108	101.243
VZ-28	23	C3	sp	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	66.737	0.040	0.050	0.000	0.002	0.862	33.123	100.814
VZ-28	25	C3	sp	0.026	0.000	0.000	0.044	0.000	65.752	0.016	0.930	0.000	0.004	0.787	32.290	99.849
VZ-28	28	C2	sp	0.045	0.000	0.000	0.000	0.000	66.182	0.142	0.013	0.000	0.000	0.798	32.769	99.949

Anexo 02

Amostra	Análise	Localização	Mineral	As	Ga	Pb	Ag	Sb	Zn	Cu	Fe	Ge	Bi	Cd	S	Total
VZ-28	29	C2	sp	0.000	0.000	0.000	0.057	0.017	66.040	0.287	0.078	0.039	0.059	0.804	32.745	100.126
VZ-28	30	C2	sp	0.003	0.000	0.000	0.004	0.000	66.145	0.086	0.013	0.000	0.096	0.862	32.584	99.793
VZ-28	31	C2	sp	0.000	0.000	0.000	0.043	0.000	66.507	0.110	0.025	0.012	0.000	0.740	32.836	100.273
VZ-28	32	C2	sp	0.021	0.000	0.000	0.931	0.000	34.845	26.565	0.033	0.054	0.000	5.914	31.689	100.052
VZ-28	33	C2	sp	0.005	0.000	0.000	3.389	0.005	36.321	25.512	0.007	0.002	0.000	0.617	30.686	96.544
VZ-28	34	C2	sp	0.000	0.000	0.000	0.000	0.019	66.733	0.104	0.022	0.000	0.000	0.868	32.790	100.536
VZ-28	37	C2	sp	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	66.933	0.008	0.007	0.029	0.000	0.000	33.140	100.117
VZ-28	38	C2	sp	0.000	0.000	0.000	0.021	0.000	67.045	0.000	0.010	0.000	0.000	0.837	32.882	100.795
VZ-29g	2	C1	sp	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	66.782	0.009	0.008	0.004	0.000	0.905	32.728	100.441
VZ-29g	20	C3	sp	0.010	0.000	0.000	0.000	0.005	67.005	0.000	0.078	0.000	0.000	0.928	32.820	100.846
VZ-29g	21	C3	sp	0.009	0.000	0.000	0.032	0.003	67.254	0.001	0.008	0.000	0.025	0.877	32.782	100.991
VZ-29g	22	C3	sp	0.028	0.000	0.000	0.000	0.009	66.050	0.008	0.269	0.103	0.000	0.875	32.538	99.880
VZ-29g	23	C3	sp	0.000	0.000	0.000	0.027	0.015	67.142	0.004	0.005	0.007	0.000	0.884	32.792	100.876
VZ-29g	24	C3	sp	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	66.649	0.004	0.024	0.028	0.000	0.870	30.912	98.487
VZ-29g	25	C3	sp	0.010	0.000	0.000	0.015	0.026	67.014	0.012	0.114	0.034	0.030	1.018	33.001	101.274
VZ-29g	6	C1	sp	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	66.297	0.000	0.012	0.003	0.000	0.899	32.053	99.264
VZ-29g	8	C1	sp	0.011	0.000	0.000	0.018	0.000	66.788	0.009	0.033	0.000	0.000	0.902	32.736	100.497
VZ-29g	10	C1	sp	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	65.663	0.000	0.541	0.063	0.000	0.889	31.995	99.151
VZ-29g	12	C1	sp	0.000	0.000	0.000	0.052	0.000	66.473	0.000	0.047	0.003	0.000	0.937	32.443	99.955
VZ-29g	13	C1	sp	0.032	0.000	0.000	0.003	0.000	65.980	0.026	0.021	0.027	0.000	0.988	32.848	99.925
VZ-29g	16	C1	sp	0.000	0.000	0.000	0.000	0.025	65.737	0.018	0.004	0.000	0.000	0.749	32.856	99.389
VZ-29g	17	C2	sp	0.015	0.000	0.000	0.000	0.050	65.875	0.000	0.143	0.000	0.000	0.942	32.833	99.858
VZ-29g	18	C2	sp	0.000	0.000	0.000	0.031	0.000	65.996	0.004	0.010	0.000	0.000	1.039	33.002	100.082
VZ-29g	19	C3	sp	0.022	0.000	0.000	0.000	0.000	66.948	0.012	0.000	0.033	0.000	0.943	32.756	100.714
VZ-30	P1	C1	sp	0.000	0.000	0.000	0.033	0.000	66.542	0.006	0.000	0.051	0.000	0.734	31.889	99.255
VZ-30	P10	C3	sp	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	66.910	0.020	0.028	0.001	0.000	0.837	32.984	100.789
VZ-30	P11	C3	sp	0.000	0.000	0.000	0.026	0.000	66.617	0.003	0.002	0.025	0.053	0.946	33.282	100.954
VZ-30	P3	C1	sp	0.000	0.000	0.000	0.009	0.000	66.941	0.018	0.030	0.035	0.000	0.827	33.167	101.027
VZ-30	P4	C1	sp	0.039	0.000	0.000	0.016	0.000	58.189	0.000	9.875	0.043	0.011	0.728	25.770	94.671
VZ-30	P5	C1	sp	0.025	0.000	0.000	0.000	0.005	67.119	0.000	0.018	0.000	0.000	0.840	33.045	101.052
VZ-30	P6	C1	sp	0.000	0.000	0.000	0.009	0.000	66.613	0.000	0.063	0.023	0.002	0.869	32.401	99.980
VZ-30	P7	C1	sp	0.000	0.000	0.000	0.026	0.000	66.830	0.000	0.609	0.000	0.000	0.870	32.611	100.946
VZ-30	P8	C1	sp	0.021	0.000	0.000	0.000	0.019	67.517	0.018	0.068	0.010	0.000	0.808	33.197	101.658
VZ-30	P9	C1	sp	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	66.076	0.009	0.029	0.000	0.000	0.791	31.631	98.536

Anexo 02

CARBONATOS

Amostra	Análise	Localização	Mineral	SiO2	BaO	SrO	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	PbO	ZnO	CO2	Total
F-551-21b	1	C1	dol	0.00	0.00	0.00	2.44	0.18	19.89	29.31	0.22	0.56	47.40	100.00
F-551-21b	1	C2	dol	0.01	0.02	0.00	2.09	0.22	20.43	29.41	0.69	0.60	46.53	100.00
F-551-21b	2	C1	dol	0.00	0.17	0.05	1.49	0.09	20.98	29.64	0.07	0.48	47.03	100.00
F-551-21b	2	C2	dol	0.00	0.04	0.00	3.76	0.16	18.97	29.74	0.11	0.72	46.50	100.00
F-551-21b	2	C3	dol	0.00	0.20	0.01	3.05	0.28	19.66	30.00	0.03	0.57	46.20	100.00
F-551-21b	3	C1	dol	0.02	0.03	0.00	2.27	0.16	20.19	29.05	0.00	0.60	47.68	100.00
F-551-21b	3	C3	Fe-dol	0.06	0.14	0.04	5.57	0.13	18.29	29.05	0.72	0.73	45.27	100.00
F-551-21b	4	C3	dol	0.04	0.00	0.00	3.75	0.20	18.96	28.81	0.69	0.71	46.84	100.00
F-551-21b	6	C3	dol	0.07	0.00	0.00	1.88	0.15	20.67	29.60	0.12	0.59	46.92	100.00
F-551-25	1	C2	Fe-dol	0.14	0.00	0.02	5.23	0.13	18.73	28.74	0.14	1.44	45.43	100.00
F-551-25	1	C3	dol	0.72	0.00	0.00	3.44	0.18	19.04	28.48	0.12	3.95	44.07	100.00
F-551-25	2	C1	dol	0.02	0.00	0.00	0.14	0.00	21.32	30.11	1.05	1.27	46.09	100.00
F-551-25	3	C1	dol	0.08	0.00	0.00	3.65	0.16	19.05	29.59	0.07	1.39	46.01	100.00
F-551-25	3	C2	dol	0.00	0.06	0.00	0.94	0.24	21.24	29.56	0.04	1.28	46.64	100.00
F-551-25	3	C3	dol	0.00	0.07	0.00	3.08	0.22	20.08	29.68	0.05	1.09	45.73	100.00
F-551-25	4	C2	dol	0.00	0.02	0.04	0.59	0.19	21.14	30.35	0.24	1.62	45.81	100.00
F-551-25	4	C3	dol	0.03	0.00	0.00	2.35	0.22	19.88	29.49	0.41	1.23	46.39	100.00
F-551-25	5	C2	dol	0.00	0.00	0.04	1.05	0.28	21.25	29.21	0.09	1.29	46.79	100.00
F-551-25	6	C2	dol	0.00	0.14	0.03	0.81	0.35	21.13	29.51	0.14	1.58	46.31	100.00
F-551-25	7	C2	dol	0.29	0.05	0.01	3.80	0.16	19.29	29.65	0.10	2.41	44.24	100.00
VZ-28	1	C2	smt	0.01	0.00	0.00	3.21	0.06	3.67	0.60	0.00	53.08	39.37	100.00
VZ-28	2	C1	dol	0.00	0.07	0.02	1.72	0.11	20.13	28.88	0.25	2.24	46.58	100.00
VZ-28	3	C1	dol	0.00	0.05	0.00	1.91	0.15	20.22	28.99	0.07	0.95	47.66	100.00
VZ-28	3	C3	smt	0.07	0.00	0.04	2.69	0.00	4.29	0.25	0.07	53.23	39.36	100.00
VZ-28	4	C2	dol	0.00	0.11	0.01	2.34	0.10	20.74	29.53	0.02	0.56	46.59	100.00
VZ-28	5	C2	dol	0.00	0.30	0.02	1.69	0.12	20.01	29.22	0.03	1.03	47.58	100.00
VZ-28	5	C3	smt	0.03	0.00	0.02	2.83	0.08	3.73	0.63	0.00	53.60	39.08	100.00
VZ-28	7	C2	smt	0.02	0.00	0.01	3.30	0.06	3.58	0.60	0.04	53.54	38.85	100.00

Anexo 03

Análises químicas de rocha total

Anexo 03 - Análises químicas de rocha total

ELEMENTOS MAIORES	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	ZnO*	S	C	Cl	CO2	LOI	Ca/Mg	TOTAL
FORMAÇÃO VAZANTE - Sequência hospedeira																		
Membro Pamplona -																		
F-551-G - dolomito	10.90	1.91	0.74	0.04	18.56	26.21	0.02	1.14	0.07	0.03	0.00	0.03	11.50	0.02	29.00	35.08	1.41	94.73
F-551-K- dolomito	2.04	0.49	0.42	0.03	21.23	30.29	0.02	0.23	0.01	0.04	0.00	0.02	13.7	0.02	18.40	38.73	1.43	93.37
F-551-M- dolomito	5.97	1.39	0.74	0.03	20.10	28.32	0.02	0.68	0.04	0.06	0.00	0.03	12.3	0.02	23.60	39.13	1.41	96.53
F-551-14- dolomito	5.15	1.15	1.05	0.09	20.17	28.63	0.10	0.66	0.06	0.03	0.00	0.03	12.6	0.00	15.60	42.84	1.42	99.98
F-551-E- ardósia	54.42	16.89	8.60	0.01	3.56	1.44	0.06	7.74	0.70	0.11	0.00	0.00	0.6	0.01	2.01	5.50	0.40	99.03
<i>Zona da Falha de Vazante - Dolomitos e ardósias recristalizados, brechados e alterados hidrotermalmente</i>																		
F-364-11- dolomito milonitizado	9.28	0.15	0.27	0.03	19.80	27.89	0.02	0.07	0.00	0.01	0.00	0.02	12.3	0.02	16.20	38.68	1.41	96.22
F-551-I-27- dolomito recristalizado	6.73	0.55	1.39	0.10	19.75	28.46	0.01	0.14	0.02	0.04	0.00	0.00	0.0	0.00	19.10	42.67	1.44	99.86
VZ-43- dolomito recristalizado	1.18	0.44	2.19	0.13	19.65	28.52	0.00	0.00	0.01	0.39	0.01	0.13	12.4	0.00	22.20	43.57	1.45	96.22
F-568-4 - dolomito	0.98	0.28	1.91	0.17	20.76	27.91	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00	0.0	0.00	34.10	44.04	1.34	96.11
F-466-3 - dolomito "bleached"	4.38	1.12	1.08	0.06	23.28	32.93	0.02	0.02	0.05	0.03	0.00	0.00	0.0	0.00	18.50	37.09	1.41	100.06
F-551-I-17- ardósia	58.29	13.01	5.55	0.03	6.00	3.26	0.03	4.06	0.63	0.08	0.00	0.02	1.3	0.00	4.70	8.81	0.54	99.77
Membro Morro do Pinheiro																		
F-543-36 - dolomito	1.22	0.28	0.36	0.02	21.62	30.18	0.02	0.11	0.00	0.04	0.00	0.01	10.6	0.01	22.00	45.67	1.40	99.33
F-543-18 - metamarga	4.75	3.06	5.45	0.12	18.95	24.05	0.01	0.05	0.14	0.11	0.02	0.01	10.6	0.00	18.70	37.72	1.27	94.44
F-568-7- Folhelho grafitoso com py	26.11	9.00	6.00	0.03	12.03	22.07	0.02	0.92	0.43	0.04	0.00	2.98	5.4	0.00	17.10	18.57	1.83	98.22
<i>Zona da Falha de Vazante</i>																		
F-04-2	0.60	0.31	0.55	0.03	21.92	30.42	0.02	0.05	0.00	0.03	0.00	0.00	13.1	0.03	23.40	44.49	1.39	98.42
F-08-2	0.18	0.12	0.51	0.04	21.57	30.55	0.04	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	13.4	0.01	19.80	45.98	1.42	99.04
Metabásica																		
F-466-5	45.72	14.87	13.26	0.21	7.92	5.40	3.31	2.69	2.36	0.27	0.00	0.00	0.0	0.00	0.19	3.91	0.68	99.92
VZ-32C- milonitizada	43.34	14.25	8.80	0.10	15.15	2.98	2.48	1.18	2.45	0.28	0.00	0.00	0.0	0.00	1.63	9.85	0.20	100.86
Mineralização sulfetada																		
VZ-28A	1.68	0.02	1.09	0.01	0.63	1.11	0.00	0.03	0.00	0.00	58.21	21.70	0.6	0.00	2.31	15.54	1.76	100.04
VZ-30	4.66	0.03	0.73	0.00	0.09	0.06	0.00	0.02	0.00	0.00	71.96	8.58	0.2	0.00	0.54	13.89	0.67	100.02
VZ-29g	6.97	0.02	0.83	0.02	1.47	2.26	0.00	0.02	0.00	0.00	73.31	7.35	1.2	0.00	4.37	7.75	1.54	100.00
Mineralização willemítica																		
F-551-I-24 - minério carijó	5.95	0.03	37.79	0.06	10.42	15.95	0.00	0.01	0.00	0.18	0.00	0.01	7.0	0.00	14.90	24.58	1.53	94.98
VZ-28B	7.68	0.04	7.84	0.05	8.61	14.77	0.00	0.00	0.00	0.01	37.17	0.03	7.5	0.00	17.40	23.81	1.72	100.01
VZ-80	15.76	0.31	23.67	0.04	3.43	5.09	0.01	0.02	0.01	0.07	43.75	0.04	2.2	0.00	6.84	7.81	1.48	100.01
VZ-82	17.76	0.12	34.30	0.01	1.12	1.78	0.02	0.02	0.00	0.04	47.47	0.05	0.5	0.00	1.60	2.32	1.59	105.01

Anexo 03 - Análises químicas de rocha total

MENORES E TRAÇOS	Ba	Sr	Y	Zr	V	U	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Cd	Co	Cr	Be	Bi
FORMAÇÃO VAZANTE - Sequência hospedeira																
Membro Pamplona																
F-551-G - dolomito	80.0	44.0	3.0	28.0	11.0	0.0	7.0	7.0	24.0	0.8	3.0	0.5	6.0	12.0	0.0	0.0
F-551-K - dolomito	16.0	48.0	1.0	5.0	5.0	0.0	7.0	9.0	64.0	0.5	4.0	0.7	5.0	4.0	0.0	0.0
F-551-M - dolomito	95.0	47.0	3.0	8.0	6.0	0.0	8.0	0.0	12.0	0.5	4.0	0.0	6.0	8.0	0.0	0.0
F-551-14 - dolomito	66.0	67.0	5.0	14.0	7.0	0.0	5.0	0.0	38.0	0.4	8.0	0.7	9.0	8.0	0.0	0.0
F-551-E - ardósia	359.0	20.0	28.0	120.0	79.0	0.0	10.0	13.0	115.0	0.7	31.0	0.0	20.0	84.0	3.0	0.0
Zona da Falha de Vazante																
F-364-11 - dolomito milonitizado	19.0	39.0	0.0	3.0	0.0	0.0	7.0	145.0	474.0	0.7	6.0	5.5	7.0	4.0	0.0	0.0
F-551-I-27 - dolomito recristalizado	356.0	106.0	2.0	7.0	53.0	0.7	3.0	181.0	2510	0.0	5.0	11.1	22.0	6.0	0.0	0.0
VZ-43 - dolomito recristalizado	10.0	49.0	4.0	8.0	49.0	0.9	32.0	2795	11046	0.0	19.0	220.1	93.0	17.0	0.0	0.0
F-568-4 - dolomito	367.0	36.0	5.0	3.0	23.0	0.7	3.0	239.0	8295	0.0	20.0	284.2	58.0	5.0	0.0	0.0
F-466-3 - dolomito "bleached"	5.0	75.0	1.0	13.0	0.0	0.0	18.0	21.0	190.0	1.3	4.0	0.5	4.0	11.0	0.0	0.0
F-551-I-17 - ardósia	530.0	22.0	24.0	258.0	58.0	0.0	13.0	514.0	1102	0.7	26.0	0.8	17.0	67.0	2.0	0.0
Membro Morro do Pinheiro																
F-543-36 - dolomito	19.0	76.0	0.0	5.0	0.0	0.0	3.0	24.0	64.0	0.8	2.0	0.9	2.0	6.0	0.0	0.0
F-543-18 - metamarga	16.0	48.0	5.0	35.0	34.0	1.3	9.0	3063	18920	0.4	71.0	148.3	165.0	17.0	0.0	0.0
F-568-7 - Folhelho grafitoso com py	145.0	75.0	15.0	89.0	48.0	3.2	14.0	49.0	52.0	0.6	23.0	1.6	13.0	53.0	0.0	0.0
Zona da Falha de Vazante																
F-04-2	13.0	80.0	1.0	4.0	22.0	0.0	5.0	541.0	2702	1.0	5.0	41.1	129.0	8.0	0.0	0.0
F-08-2	23.0	51.0	1.0	5.0	17.0	0.0	10.0	1237	2625	0.4	6.0	59.7	26.0	4.0	0.0	0.0
Metabásica																
F-466-6	465.0	266.0	32.0	150.0	295.0	0.0	44.0	122.0	172.0	0.4	50.0	1.3	50.0	80.0	2.0	0.0
VZ-32C - milonitizada	146.0	72.0	30.0	147.0	262.0	0.0	9.0	473.0	846.0	0.4	41.0	5.0	55.0	81.0	1.0	0.0
Mineralização sulfetada																
VZ-28A	1645.0	13.0	0.0	0.0	6.0	0.0	367.0	2061	>99999	114.1	6.0	7474.0	15.0	0.0	0.0	0.0
VZ-30	196.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	68.0	0.0	>99999	79.3	3.0	7585.3	20.0	22.0	0.0	0.0
VZ-29g	1108.0	7.0	0.0	0.0	8.0	0.0	173.0	0.0	>99999	267.8	6.0	3750.6	20.0	22.0	0.0	0.0
Mineralização willemítica																
F-551-I-24 - minério carijó	6.0	26.0	2.0	8.0	87.0	0.6	21.0	1667	7380	0.9	10.0	87.8	19.0	10.0	0.0	0.0
VZ-28B	5.0	28.0	0.0	1.0	22.0	0.0	326.0	1230	>99999	4.2	30.0	807.9	69.0	0.0	0.0	0.0
VZ-80	39.0	19.0	2.0	6.0	207.0	6.2	12.0	2025	>99999	1.3	33.0	74.1	35.0	0.0	1.0	0.0
VZ-82	13.0	6.0	0.0	8.0	192.0	6.7	27.0	1204	>99999	6.9	20.0	42.2	17.0	0.0	2.0	0.0

Anexo 03 - Análises químicas de rocha total

MENORES E TRAÇOS	W	Hg	Ir	Au	As	Br	Se	Mo	Ta	Th	Hf	Cs	Rb	Sb	Sc
FORMAÇÃO VAZANTE - Sequência hospedeira															
<i>Membro Pamplona</i>															
F-551-G - dolomito	21.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	0.00	0.50	0.00	0.00	1.60
F-551-K- dolomito	13.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50
F-551-M- dolomito	18.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	1.1	0.00	0.60	0.00	0.00	1.40
F-551-14- dolomito	20.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.9	0.00	0.00	0.00	0.00	1.90
F-551-E- ardósia	20.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	11.0	2.20	8.90	201.00	0.60	15.60
<i>Zona da Falha de Vazante</i>															
F-364-11- dolomito milonitizado	63.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.60	0.00	0.00	0.10
F-551-I-27- dolomito recristalizado	21.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.00	0.00	0.00	0.20	0.50
VZ-43- dolomito recristalizado	7.0	0.0	0.0	0.0	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00	0.00	0.40	0.40
F-568-4 - dolomito	8.0	0.0	0.0	0.0	16.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00	0.00	2.40	0.30
F-466-3 - dolomito "bleached"	0.0	0.0	0.0	0.0	25.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.00	0.00	0.00	0.00	1.10
F-551-I-17- ardósia	39.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	11.4	4.40	4.80	120.00	0.60	11.00
<i>Membro Morro do Pinheiro</i>															
F-543-36 - dolomito	9.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30
F-543-18 - metamarga	4.0	0.0	0.0	0.0	6.0	1.0	0.0	0.0	0.0	2.0	1.10	1.40	0.00	0.60	2.60
F-568-7- Folhelho grafitoso com pirita	17.0	0.0	0.0	0.0	9.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.3	1.30	2.30	37.00	0.40	8.30
<i>Zona da Falha de Vazante</i>															
F-04-2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.40
F-08-2	17.0	0.0	0.0	6.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20
Metabásica															
F-466-6	13.1	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9	3.50	8.10	69.00	0.00	34.10
VZ-32C- milonitizada	13.0	0.0	0.0	0.0	9.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	4.10	4.50	36.00	0.60	35.00
Mineralização sulfetada															
VZ-28A	0.0	31.0	0.0	0.0	12.0	0.0	13.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
VZ-30	0.0	19.0	0.0	0.0	19.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.80
VZ-29g	0.0	19.0	0.0	26.0	50.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00	0.00	1.70	0.70
Mineralização willemítica															
F-551-I-24 - minério carijó	40.0	0.0	0.0	0.0	18.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.00	0.00	34.00	1.80	0.10
VZ-28B	15.0	0.0	0.0	0.0	26.0	0.0	0.0	7.0	0.0	0.0	0.00	0.00	37.00	1.50	0.30
VZ-80	83.0	0.0	0.0	0.0	116.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00	0.00	6.60	0.00
VZ-82	69.0	0.0	0.0	0.0	44.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	5.00	0.00	4.80	0.00

Anexo 03 - Análises químicas realizadas pela Cia. Mineira de Metais (CMM)

SONDAGEM 551-65 SE - Perfil 11.750 E - Sucuri			
% Zn	% Fe	% SiO2	Profundidade
0.78			-315.80
1.57			-316.80
25.15			-317.40
3.79			-317.90
3.79			-318.85
0.00			-330.00
1.31			-330.15
1.31			-331.50
1.31			-331.70
1.83			-332.60
1.31			-332.65
0.91			-333.65
1.83			-334.20
0.78			-335.10
1.96			-335.55
1.44			-335.70
0.91			-336.10
0.00			-352.00
2.35			-352.35
41.65	5.26	15.88	-353.55
8.90	2.68	3.91	-353.75
32.22	2.68	10.4	-354.35
12.05	2.12	5.99	-354.45
25.93	3.92	11.66	-355.10
4.97	3.92	3.45	-355.20
29.86	3.13	10.88	-356.75
3.93	4.7	5	-357.55
25.15	3.92	13.23	-358.00
11.26	20.94	6.19	-358.10
3.40			-359.10
1.96			-360.45
2.62			-360.95
2.09			-361.45
30.39			-362.15
3.66	2.91	4.07	-362.85
42.10	3.36	19.34	-363.35
46.11	15.12	18.65	-363.70
43.23	10.3	20.22	-364.10
17.31	12.09	9.03	-364.55
10.21	5.93	4.26	-365.35
34.06	10.3	15.86	-365.55
14.93	7.61	7.86	-366.50
19.91	31.36	9.96	-366.60
1.31	0.89	1.1	-367.35
2.62	2.01	2.38	-368.20
32.75	2.68	10.98	-369.25
37.99	8.4	18.69	-370.45
7.07	3.36	4.97	-370.45
43.75	6.27	22	-370.65
29.08	5.93	13.82	-370.80
49.78	6.16	11.11	-371.05
44.80	8.73	20.9	-371.15
10.48	51.74	7.5	-372.45
35.37	23.07	19.2	-372.55
13.37	47.37	12.26	-372.70
37.99	16.12	19.16	-372.90
52.40	5.71	19.3	-373.25
30.13	17.8	32.18	-373.65
2.88			-374.00

ELEMENTOS TERRAS-RARAS (REE) (ppm)											
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	La/Sm	Sm/Lu	Eu/Sm
FORMAÇÃO VAZANTE - Sequência hospedeira											
<i>Membro Pamplona -</i>											
F-551-G - dolomito	4.60	10.00	5.00	0.70	0.10	0.00	0.20	0.00	6.6		0.14
F-551-K - dolomito	1.90	4.00	0.00	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	6.3		0.00
F-551-M - dolomito	4.60	9.00	0.00	0.80	0.20	0.00	0.20	0.00	5.8		0.25
F-551-14 - dolomito	3.80	10.00	5.00	0.80	0.20	0.00	0.40	0.08	4.8	10.0	0.25
F-551-E - ardósia	49.20	103.00	43.00	6.70	1.50	1.10	2.60	0.42	7.3	16.0	0.22
<i>Zona da Falha de Vazante -</i>											
F-364-11 - dolomito	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0		
F-551-I-27 - dolomito	2.00	4.00	0.00	0.30	0.10	0.00	0.00	0.00	6.7		0.33
VZ-43 - dolomito	4.30	8.00	0.00	0.80	0.20	0.00	0.20	0.00	5.4		0.25
F-568-4 - dolomito	3.40	5.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	6.8		0.00
F-466-3 - dolomito	2.70	6.00	0.00	0.40	0.00	0.00	0.10	0.00	6.8		0.00
F-551-I-17 - ardósia	44.40	91.00	37.00	5.80	1.20	0.80	2.50	0.39	7.7	14.9	0.21
<i>Membro Morro do Pinheiro</i>											
F-543-36 - dolomito	1.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	5.0		0.00
F-543-18 - metamarga	8.40	18.00	9.00	1.20	0.00	0.00	0.30	0.08	7.0	15.0	0.00
F-568-7 - folhelho	21.40	46.00	19.00	3.30	0.70	0.00	1.50	0.23	6.5	14.3	0.21
<i>Zona da Falha de Vazante -</i>											
F-04-2 - dolomito	1.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	5.0		0.00
F-08-2 - dolomito	1.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	5.0		0.00
F-568-4 - metamarga	3.40	5.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	6.8		0.00
<i>Metabásica</i>											
F-466-5	13.10	35.00	23.00	5.10	1.80	1.10	3.10	0.45	2.6	11.3	0.35
VZ-32C - milonitizada	11.60	33.00	19.00	4.90	1.50	1.00	3.10	0.43	2.4	11.4	0.31
<i>Mineralização sulfetada</i>											
VZ-28A	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
VZ-30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
VZ-29g	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
<i>Mineralização willemítica</i>											
F-551-I-24	1.80	3.00	0.00	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	6.0		0.00
VZ-28B	1.10	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	5.5		0.00
VZ-80	2.50	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	12.5		0.00
VZ-82	1.30	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	13.0		0.00

Anexo 04

Análises de isótopos estáveis
(O e C em carbonatos, O em óxidos e silicatos e S em sulfetos)

Anexo 04 - Análises isotópicas

AMOSTRA	Tipo	$\delta^{13}C_{PDB} (‰)$	$\delta^{18}O_{PDB} (‰)$	$\delta^{18}O_{SMOW} (‰)$
Sequência dolomítica da Formação Vazante				
Membro Pamplona -				
F-551-14	Dolomito róseo com <i>pellets</i>	2.43	-4.5	26.22
F-551-6	Dolomito bege	2.68	-4.01	26.72
F-551-K	Dolomito cinza com laminação algal	2.22	-3.06	27.71
F-551-M	Dolomito cinza com laminação algal	2.22	-3.97	26.77
F-364-11	Dolomito alterado hidrotermalmente	1.93	-3.56	27.19
F-551-I-27	Dolomito alterado hidrotermalmente	1.57	-5.99	24.68
VZ-43	Dolomito alterado hidrotermalmente	0.9	-8.53	22.07
Membro Morro do Pinheiro -				
F-543-36	Dolomito cinza escuro com <i>stromatolites</i>	1.01	-3.52	27.24
F-4-2	Dolomito alterado hidrotermalmente	0.62	-6.21	24.46
F-8-2	Dolomito alterado hidrotermalmente	0.53	-5.11	25.6
F-466-3	Dolomito em contato com rochas metabásicas	-0.22	-9.14	21.44
F-568-4	Dolomito em contato com rochas metabásicas	-1.48	21.44	16.7
Zona de alteração hidrotermal				
F-466-3	calcita (fraturas no dolomito <i>bleached</i>)	-10.31	7.58	23.04
VZ-05	dolomita rósea esparítica - preenchimento	1.19	-13.99	16.44
VZ-05	siderita esparítica - preenchimento	1.19	-13.99	16.44
VZ-16	siderita - estruturas <i>cockade</i>	1.05	-10.32	20.22
VZ-08	siderita I	1.13	-9.22	21.37
VZ-41b	dolomita hidrotermal II - veios	0.38	-10.68	19.85
VZ-41b	siderita hidrotermal-veios	0.83	-9.95	20.6
F-551-I-19	dolomita hidrotermal II - veios	1.02	-11.64	18.87
F-551-I-23	siderita hidrotermal-veios	0.77	-9.94	20.61
F-551-I-26	siderita hidrotermal-veios	0.63	-9.28	21.29
F-364-3	dolomita hidrotermal	-1.06	-14.43	15.98
F-364-3	siderita hidrotermal-veios	0.76	-9.75	20.81
F-10-2	dolomita hidrotermal	-0.32	-13.59	16.85
F-543-10	dolomita hidrotermal	1.28	-10.82	19.7
VZ-13	dolomita branca esparítica IV	-0.12	-11.16	19.36
Mineralização Sulfetada				
Carbonatos (ganga)				
VZ-28	dolomita hidrotermal	-5.94	-4.86	25.85
VZ-28	siderita hidrotermal	-1.03	0.68	31.56
F-551-8	siderita -veios	1.66	0.96	31.85
F-551-10	siderita - veios	0.98	-9.00	21.58
Mineralização willemítica				
F-551-I-30	dolomita hidrotermal	0.57	-13.02	17.43
F-551-I-30	siderita - veios	0.83	-10.3	20.24
F-551-I-28	dolomita hidrotermal	0.29	-10.94	19.58
F-551-I-28	siderita -veios	0.86	-11.13	19.39

ISÓTOPOS DE ENXOFRE

AMOSTRA	mineral	$\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$
VZ-01	esfalerita	14.4
F-551-08	esfalerita	13.5
VZ-28	esfalerita	13.1
VZ-29g	galena	11.8
F-466-7	pirita	-2.5

ISÓTOPOS DE OXIGÊNIO

AMOSTRA	mineral	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$
VZ-29g	willemita	10.95
VZ-29g	quartzo	18.71
F-551-11	willemita	13
F-551-I-30	willemita	13.8
F-551-I-30	hematita	1.16
F-551-I-35	willemita I	12.29
F-551-I-35	willemita II	13.07
F-551-I-19	quartzo	22.24
VZ-05	quartzo	24.04
F-551-I-28	hematita	0.61
F-551-8	frankilinita	9.66