



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

**UNIVERSITÉ CÔTE D'AZUR
DOCTORAL SCHOOL SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES**

**HIDROTHERMALISMO E MINERALIZAÇÕES DAS ROCHAS VULCÂNICAS DA
MINA DO SEIVAL: EVOLUÇÃO GEOQUÍMICA E ISOTÓPICA ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$)
DOS FLUIDOS E SUA CORRELAÇÃO COM OUTROS DEPÓSITOS DE MINÉRIOS
EPITERMAIS DA BACIA DO CAMAQUÃ – RIO GRANDE DO SUL – BRASIL**

EDUARDO FONTANA

ORIENTADORES:

Prof. Dr. André Sampaio Mexias (UFRGS, Brasil)

Prof. Dr. Christophe Renac (Université Côte d'Azur, França)

CO-ORIENTADOR:

Prof. Dr. Lauro Valentin Stoll Nardi (UFRGS, Brasil)

Porto Alegre – 2016

Programa de Pós-Graduação em Geociências - UFRGS

Av. Bento Gonçalves, 9500 - Agronomia - Cx. P. 15.001 - Prédio 43.113 S-207B - 91509-900

Porto Alegre - RS Tel.: (051) 316-6340 - Ramais 6340/6332 FAX: (051) 316-6340

E-mail: ppggeo@ufrgs.br

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

**UNIVERSITÉ CÔTE D'AZUR
DOCTORAL SCHOOL SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES**

**HIDROTHERMALISMO E MINERALIZAÇÕES DAS ROCHAS VULCÂNICAS DA MINA
DO SEIVAL: EVOLUÇÃO GEOQUÍMICA E ISOTÓPICA ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$) DOS
FLUIDOS E SUA CORRELAÇÃO COM OUTROS DEPÓSITOS DE MINÉRIOS
EPITERMAIS DA BACIA DO CAMAQUÃ – RIO GRANDE DO SUL – BRASIL**

EDUARDO FONTANA

ORIENTADORES:

Prof. Dr. André Sampaio Mexias (UFRGS, Brasil)

Prof. Dr. Christophe Renac (Université Côte d'Azur, França)

CO-ORIENTADOR:

Prof. Dr. Lauro Valentin Stoll Nardi (UFRGS, Brasil)

BANCA EXAMINADORA:

Prof.^a Dr.^a Ana Maria Pimentel Mizusaki (UFRGS, Brasil)

Prof.^a Dr.^a Maria José Maluf de Mesquita (UNICAMP, Brasil)

Prof. Dr. Jorge Silva Bettencourt (USP, Brasil)

Tese de Doutorado apresentada como
requisito parcial para a obtenção do Título
de Doutor em Geociências pela UFRGS
em cotutela com a Université Côte d'Azur.

Porto Alegre – 2016

Programa de Pós-Graduação em Geociências - UFRGS
Av. Bento Gonçalves, 9500 - Agronomia - Cx. P. 15.001 - Prédio 43.113 S-207B - 91509-900
Porto Alegre - RS Tel.: (051) 316-6340 - Ramais 6340/6332 FAX: (051) 316-6340
E-mail: ppggeo@ufrgs.br

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitor: Jane Tutikian

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Fontana, Eduardo

Hidrotermalismo e mineralizações das rochas vulcânicas da Mina do Seival: evolução geoquímica e isotópica ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$) dos fluidos e sua correlação com outros depósitos de minérios epitermais da Bacia do Camaquã - Rio Grande do Sul - Brasil. / Eduardo Fontana. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2016.
[194 f.] il.

Tese (Doutorado).- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2016.

Orientador(es): André Sampaio Mexias; Chrstophe Renac
Coorientador(es): Lauro Valentim Stoll Nardi

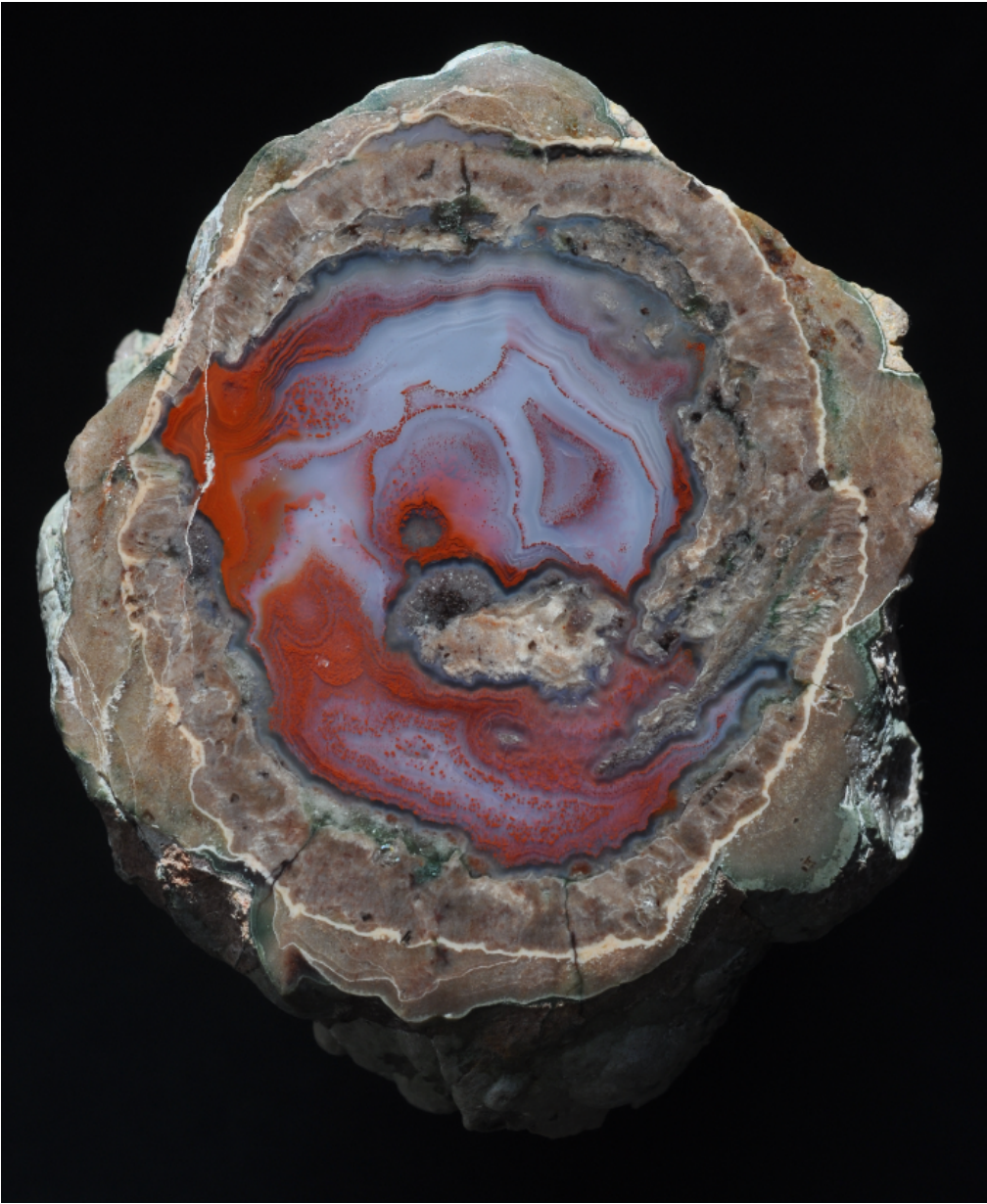
1. Alteração Hidrotermal 2. Geoquímica 3. Isótopos Estáveis
4. Depósitos Epitermais I. Título. CDU 55

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Sibila F. T. Binotto

CRB 10/1743



Les lithophyses de la cote!
Un petit souvenir d'un grand ami...

Epígrafe

“...an echo of a distant time
comes willowing across the sand...”

Pink Floyd® (1971)

Agradecimentos

O longo caminho percorrido durante os últimos 5 anos e 284 dias (T) não pode ser expresso em distância física, calculada em quilômetros na superfície da Terra, sem dúvida seria um cálculo interessante, mas não cabe aqui. Prefiro expressar na forma de Amor. Agradeço aos meus pais Paulo R. Fontana e Magda C. Fontana pela confiança precisa e pela conduta natural que tiveram ao longo da transformação que o destino colocou no caminho dos filhos. Meus irmãos Guilherme e Pauline seguiram uma evolução distinta mas, igual em distância, tempo e qualidade. Este (T) teve um significado interessante para as minhas avós, Iraci e Rozalinda. Estes anos foram “anos de mudanças” e dificuldades que foram rapidamente superadas e eu tenho profunda alegria de estar no *front* desta batalha e poder ainda contar com a companhia de duas mulheres muito fortes. O restante de minha família eu agradeço aqui, por todo o apoio e companheirismo (tias, tios e primos queridos).

Meus amigos me acobertam, são cúmplices do meu destino. Eu não posso, ao falar de (T) falar de um ou dois companheiros, seria uma perda de tempo e espaço, agora em linhas e leitura. Talvez me faltaria papel e esqueceria de alguém, por isso não cito. Sinto responsabilidades perante alegrias e tristezas vividas com meus amigos e sinto que meus amigos são responsáveis por tristezas e alegrias vividas ao meu lado. Amigo é tudo o que não é profissional, tudo que não é família, tudo o que não é quadrado e previsível,...amigo é Geológico! Os amigos estão contigo no limbo da vida! Com quem falar sobre a “Deformação do Tempo e do Espaço no Registro Geológico” ?

Esta tese de doutorado foi projetada, executada e concluída com o uso de dinheiro público. Agradeço ao Governo Brasileiro (2002 – 2016), CNPq e Capes pela Bolsa de Doutorado e Doutorado no Exterior (França). Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Geociências e ao Instituto de Geociências da UFRGS pelo auxílio e por ser a minha casa durante (T) + *Mestrado* + *Graduação* = ± 14 anos.

A presente tese foi desenvolvida em Co-tutela com a Université Côte d’Azur e sob orientação do Prof. Dr. Christophe Renac ao qual agradeço profundamente pelas discussões, dedicação e pelo auxílio técnico – metodológico. As etapas de preparação de amostras para estudos isotópicos tiveram profunda importância para o sucesso dos resultados obtidos e agradeço aqui ao Técnico em Litopreparação e Polimento Michel Manetti (*in memoriam*). Os dados de isótopos estáveis de enxofre, carbono e oxigênio são um dos pilares que sustentam esta tese e foram obtidos em parceria com a Université Jean Monnet na França sob a orientação da Prof.^a e Dr.^a Marie Christine Gerbe, além do auxílio técnico de Mme. Chantal Perrache. Agradeço ao Dr. Renac e o Governo Francês pela bolsa

de estudos recebida para custeios de estadia e alimentação durante o período que estive em Saint Étienne.

Agradeço as pessoas que fazem e fizeram parte do grupo de pesquisa de Alteração Hidrotermal e Metalogenia. As rochas e minerais, objetos principais de um estudo geológico foram obtidas em diversas campanhas de campo, além da gratificante oportunidade de discutir Geologia. Isto não seria possível sem o apoio de grandes colegas Geólogos: Rodrigo Wink Lopes; Marcelo Tatsch Lindenberg; Bruno Petracco; Gabriel Drago e demais colegas.

Agradeço ao Prof. André Sampaio Mexias pelo apoio e orientação em todas as etapas de minha tese. Agradeço em especial pela oportunidade de aprender um pouco do que encontramos no vasto mundo das argilas e por me auxiliar no conserto do espelho do *Hubble* quando o mesmo estava míope. Agradeço também ao Prof. Lauro V. S. Nardi pelo apoio e sabedoria na co-orientação de minha tese. O apoio científico e psicológico foi fundamental nesta etapa que tange $(T)_{\text{final}}$.

Agradeço a mulher, geóloga, amiga, companheira e meu grande amor Natasha Sarde Marteleto que compartilha o cotidiano dos “momentos” que se passam no horizonte de eventos, onde as vezes a gravidade é tão forte que faz o tempo passar cada vez mais lentamente. É nestes momentos onde o (T) parece não ter fim de tão infinitamente lento e quando a distância percorrida é tão curta que temos a impressão de observar os fluxos de cristais em rochas ígneas, bandamentos metamórficos ou diques retilíneos de basalto que cortam a paisagem por centenas de metros. Nestas “horas” onde (T) está curto e precisamos nos concentrar e ter muita calma e força para dar o próximo passo,... a Natasha (minha querida) toca um violão via *skype* (uma música linda!) ou me lança um belo sorriso seguido de uma “ajeitadinha” no óculos e abre a minha mente para o infinito da termodinâmica e da entropia. Estes detalhes do nosso dia a dia me deram muita força até aqui. Muito obrigado pelo carinho e amor que tu me deu, dá e dará todos os dias.

Todos os professores, colegas e amigos que colaboraram de alguma forma para a conclusão desta etapa de minha vida científica e acadêmica (T) estão convidados a viver o restante dessa jornada $[T \times (3 - \pi)]^*$ em minha companhia com muito amor e Geologia.

* = “...tempo é irracional, o infinito em um instante. Como a parte irracional de π ...”

RESUMO

O Distrito Mineiro de Lavras do Sul (Au-Cu ± Pb, Zn, Ag) e a Mina do Seival estão associados a alteração hidrotermal e mineralizações hospedadas por seqüências vulcano-sedimentares Neoproterozóicas e intrusões ígneas. O sistema plutônio-vulcânico de Lavras do Sul está intimamente associado a evolução da Bacia do Camaquã. Esta bacia de idade Ordoviciano - Ediacarana está localizada na parte central do Rio Grande do Sul, no sul do Brasil. A seqüência vulcano-sedimentar acumulada na Bacia de Camaquã está relacionada a: i) atividades plutônicas - Lavras do Sul e Caçapava do Sul; ii) vulcânica-magmáticas na Formação Hilário. Ambas ocorrem em um contexto tectônico pós-colisional. As atividades plutônicas e vulcânicas produziram metamorfismo de contato e circulação de fluidos epitermais com depósitos metálicos. Os estudos com isótopos estáveis (C-O-S) em sulfetos, sulfatos e ganga auxiliam na determinação de fonte, temperatura e interação fluido / rocha associado ao processo de deposição do minério. A alteração hidrotermal, a distribuição de metais e a conseqüente deposição de minério por processos epitermais já foram relatadas nesta região em trabalhos que datam do início do século. As associações de minerais de alta e baixa sulfetação têm sido associadas a evolução de um sistema magmático-tectônico pós-colisional. Este estudo concentra-se na região da Mina do Seival (MS), localizada na porção NE da cidade de Lavras do Sul que é hospedada por rochas vulcanogênicas da Formação Hilário. Estas minas foram importantes minas de Cu na região durante a primeira metade do século XX, e a exploração mineral adicionou resultados científicos em vários estudos de expressão regional. A MS compreende um conjunto de pequenos depósitos com 0,6 a 2,5% em peso de Cu e até 70 ppm de Ag confinados na sucessão vulcanogênica Hilário. A mineralização é principalmente na forma de bornita, calcocite, covelita e em fases supergênicas posteriores, como exemplo a abundância de malaquita. É predominantemente controlada por fraturas e falhas com direção NE nas rochas extrusivas e sub-vulcânicas. O minério rico em cobre é geralmente disseminado ou preenche pequenas cavidades e fraturas formando halos de alteração. As mineralizações estão associadas a uma ganga de carbonato, barita e minerais argilosos, na forma de alterações argílica e propilítica.

RESUMÉ

Le District Minier de Lavras do Sul (Au-Cu ± Pb, Zn, Ag) e la Mina do Seival est associée à une altération hydrothermale et de minéralisation hébergé par des séquences volcaniques-sédimentaires et et des intrusions plutoniques Néoproterozoïques. Le système plutôno-volcanique de Lavras do Sul est liée à l'évolution de la Bacia do Camaquã. Cette bassin avec l'âge Ordovicien - Ediacaran est situé dans la partie centrale de Rio Grande do Sul - Sud du Brésil. La séquence volcano-sédimentaire accumulée dans la Bacia do Camaquã est liée aux des activités plutoniques (Lavras do Sul et Caçapava do Sul et volcano-magmatique (Formação Hilário) dans un contexte tectonique post-collisionnel. L'activité plutonique et volcanique produit métamorphisme de contact et de la circulation des fluides épithermaux avec des dépôts métalliques. Les études avec l'isotopes stables (C-O-S) dans les sulfure, sulfates et les gangue favoriser la détermination de la source, température, interaction fluide / rock associé au processus de dépôt de minerai. L'altération hydrothermale, la distribution des métaux et le dépôt subséquent de minerai par des processus épithermal ont été rapportés dans cette région dans des études datant du début du siècle. Les associations de minéraux de haute et basse sulfuration ont été associés à l'évolution d'un système magmatique post-collisionnel. Cette étude se concentre sur la région de la Mina do Seival (MS) situé dans la partie nord-est de la ville de Lavras do Sul qui est hébergé par la formation de roches vulcanogênique de la Formação Hilário. Ces mines de Cu étaient importants au cours de la première moitié du XX^{ème} siècle, et l'exploitation minière ajoutés résultats scientifiques dans plusieurs études d'expression régionale. La MS comprend un certain nombre de petits dépôts de 0,6 à 2,5% en poids de Cu et jusqu'à 70 ppm de Ag confinés dans la succession volcanogênica Hilário. La minéralisation est principalement sous la forme de bornite, chalcocite, covellite et minéraux supergènes, par exemple l'abondance de malachite. Il est principalement contrôlé par des fractures et des failles avec NE dans les roches extrusives et sous-volcanique. Le minerai riche em cuivre se propage habituellement ou remplir de petites cavités et fractures formant des halos d'altération. Les minéralisations sont associées à gangue carbonate, barytine et minéraux argileux dans les alteration argílique et propíltique.

ABSTRACT

The Lavras do Sul Mining District (Au-Cu ± Pb, Zn, Ag) and Seival Mine is associated to hydrothermal alteration and mineralization hosted by Neoproterozoic volcano-sedimentary sequences and igneous intrusions. The plutono-volcanic system of Lavras do Sul is closely associated with the evolution of the Camaquã Basin. This Ordovician - Ediacaran basin is located in the central part of Rio Grande do Sul, in southern Brazil. The accumulated volcano-sedimentary sequence in the Camaquã Basin is related to: i) plutonic activities - Lavras do Sul and Caçapava do Sul and; ii) volcano-magmatic in the Hilario Formation. Both of them occur in a post-collision tectonic context. The plutonic and volcanic activities produced contact metamorphism and circulation of epithermal fluids with metallic deposits. The stable isotopes studies (C-O-S) of sulfides, sulphates and gangue assist the determination of source, temperature, fluid / rock interaction associated with the ore deposition process. The hydrothermal alteration, the distribution of metals and the consequent deposition of ore by epithermal processes have already been reported in this region in works that date from the beginning of the century. The associations of high and low sulfidation minerals have been associated with the evolution of a post-collision magmatic-tectonic system. This study focuses on the Seival Mine (MS) region, located in the NE portion of Lavras do Sul city which is hosted by volcanogenic rocks of the Hilário Formation. These mines were important Cu mines in the region during the first half of the twentieth century, and mineral exploration added scientific results in regional studies. The MS comprises a set of small deposits with 0.6 to 2.5% by weight of Cu and up to 70 ppm of Ag confined in the Hilário Formation volcanogenic sequence. The mineralization is mainly in the form of bornite, chalcocite, covellite and in later supergenic phases, as an example the abundance of malachite. It is predominantly controlled by fractures and faults with NE direction in the extrusive and sub-volcanic rocks. Copper-rich ore is usually disseminated or fills small cavities and fractures forming alteration halos. The mineralizations are associated to a gangue of carbonate, barite and clay minerals, within argillic and propylitic alterations.

SUMÁRIO

Dedicatória.....	II
Epígrafe.....	III
Agradecimentos.....	IV
RESUMO.....	1
RESUMÉ.....	2
ABSTRACT.....	3
SUMÁRIO.....	4
RÉSUMÉ ÉTENDU.....	6
ESTRUTURA DA TESE.....	14
1. INTRODUÇÃO.....	15
2. CONTEXTO GEOLÓGICO.....	17
2.1 <i>O registro vulcano-sedimentar da Bacia do Camaquã</i>	
2.2 <i>Geologia Regional</i>	
2.3 <i>A Região de Lavras do Sul</i>	
2.4 <i>Miner. e Alteração Hidrotermal em Lavras do Sul e Mina do Seival</i>	
3. REVISÃO CONCEITUAL.....	23
3.1 <i>Sistemas Geotérmicos e Depósitos Pórfiro-Epitermais</i>	
3.2 <i>Controle Tectônico</i>	
3.3 <i>Sistemas Hidrotermais</i>	
3.4 <i>Mineralogia de Alteração Hidrotermal</i>	
3.4.1 <i>Assembleias Geotermiais de Baixa Sulfetação</i>	
3.4.2 <i>Alteração Hidr. Relac. a Intrusões Ígneas</i>	
3.4.3 <i>Alteração Hidr. Relac. a Intrusões Ígneas – Alta Sulfetação</i>	
3.5 <i>Isótopos estáveis em Sistemas Naturais</i>	
3.5.1 <i>Isótopos de Oxigênio</i>	
3.5.1.1 <i>Água Meteórica</i>	
3.5.2 <i>Isótopos de Carbono</i>	
3.5.3 <i>Isótopos de Enxofre</i>	
3.5.3.1 <i>Enxofre em Depósitos Epitermais</i>	
4. METODOLOGIA.....	44
4.1 <i>Estratégia de Amostragem e Petrografia</i>	

4.1 Difractometria de raios X	
4.2 Litogeoquímica	
4.2.1 Análises Pontuais	
4.3 Separação Mineral	
4.4 Extração de Oxigênio e Carbono	
4.5 Análise de Enxofre em Sulfetos e Sulfatos	

5. REFERÊNCIAS	50
ANÁLISE INTEGRADORA DOS MANUSCRITOS SUBMETIDOS	1
MANUSCRITOS SUBMETIDOS	
Manuscrito 1.....	5
Manuscrito 2.....	51
Manuscrito 3.....	89

RÉSUMÉ ÉTENDU

Les manuscrits :

Manuscrit 1:

Hydrothermal Alteration of Volcanic Rocks in Seival Mine Cu–Mineralization – Camaquã Basin – Brazil (Part I): Chloritization Process and Geochemical Dispersion in Alteration Halos. (Journal of Geochemical Exploration)

Manuscrit 2:

Hydrothermal Alteration of Volcanic Rocks in Seival Mine Cu–Mineralization–Camaquã Basin–Brazil (Part II): Mass–balance Chemical Modelling and Stable Isotope ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$) values. (Journal of Geochemical Exploration)

Manuscrit 3:

Isotopes du soufre et des dépôts de métaux de base dans le Bacia de Camaquã, Bouclier du Rio Grande do Sul - Brésil. (Journal of South American Earth Science)

- Le présent résumé vise à présenter un compte-rendu des résultats et conclusions contenues dans les manuscrits soumis comme une exigence partielle pour obtenir le titre de Docteur en Sciences de l'Université Fédérale du Rio Grando do Sul – Brésil et de l'Université de Nice Sophia Antipolis – France.
 - Le premier et le deuxième chapitre présenteront une synthèse de la géologie et de la méthodologie qui comprend les trois manuscrits.
 - Le troisième chapitre comprend les principales conclusions de chaque manuscrits soumis.

* *Les références de ce résumé se trouvent dans le **Chapitre 5** de cette thèse.*

1. GÉOLOGIE RÉGIONALE

Le bouclier du Sud du Brésil comprend des terrains archéens-paléoprotérozoïques associés aux provinces tectoniques du cycle Brasilien-Panafricain (Cordani, 2000; Basei et al., 2010 ; Brito Neves et al., 2013). Les roches les plus anciennes dans la zone d'étude sont des gneiss et métavolcanites-sédimentaires déformées entre 750-680 Ma (Hallinan et al., 1993; Chemale Jr. et al., 2000; Saalman et al., 2011). Les régions Aurifères de Lavras do Sul et de la Mine du Seival font partie du Bassin du Camaquã. Elles contiennent des dépôts de Cu, Au, Pb et Zn associés mis en place par des processus hydrothermaux dans des séquences volcano-sédimentaires ou à proximité de corps magmatiques intrusifs (Nardi et Lima, 1988; Mexias, 1990a - b; Bongiolo et al., 2011; Gastal et al., 2015; Fontana et al., 2016).

La construction de ce bassin volcano-sédimentaire est liée à l'activité plutonique et volcano-magmatique, qui participe et influence l'environnement géothermique et métallogénique de la région (Mexias, 1990; Remus et al., 2000; Bongiolo et al., 2011; Mexias, 1990a-b). Le District Aurifère de Lavras do Sul comprend des roches volcaniques recoupées par les roches plutoniques et subvolcaniques mises en place à différentes étapes du contexte post-collisionnel de la ceinture orogénique Dom Feliciano (Raposo & Gastal 2009; Liz et al., 2009). La géochimie de ces différents magmas est majoritairement shoshonitique (Lima et Nardi, 1998; Gastal et al., 2005). Ces différents produits effusifs et intrusifs forment une grande proportion de la formation Bom Jardim Group notamment la Formation Hilário (Lima et Nardi, 1998). Ces dépôts ont été mis en place durant la période Ediacarienne et précèdent les premières intrusions du système volcano-plutonique

de Lavras do Sul (Mexias, 1990; Bongiolo et al., 2011; Gastal et Lafon 1998; Remus et al, 2000).

Ces différents systèmes magmatiques - épithermaux produisent des altérations pervasives, fractures et veines. Les minéraux d'altération sont issus d'altération potassiques et propylitiques (Bongiolo et al., 2008 et 2011) ainsi que pyrite + chalcopryrite + Au. Dans la zone de contact entre les roches granitiques et volcanogéniques sont rencontrées des chlorites associées à la chalcopryrite, la pyrite et la calcite (Bongiolo et al., 2008).

Le travail présenté porte sur les Mines du Seival, situées dans la partie nord-est de Lavras do Sul. Cette zone formée des roches volcaniques de la Formation Hilário (Ribeiro et Fantinel, 1978) fut une importante zone d'extraction de minerai de cuivre dans la région, au cours de la première moitié du XX^{ème} siècle (Teixeira, 1937 ; Leinz, 1946 ; Leinz et al., 1947; Barbosa, 1958; Gavronski, 1963 et Robertson et Johnson, 1966). Ces petites mines forment un ensemble de petits dépôts de 0.6 à 2.5% en poids de Cu et jusqu'à 70 ppm de Ag (Reischl, 1978). Les dépôts sont confinés à des failles, fractures et halos, dans la Formation Hilário, sans continuité géographique. Le minerai est composé de bornite, chalcocite, covellite associé à une gangue d'argile, carbonate et barytine (Lopes et al., 2014).

2. MATÉRIAUX ET MÉTHODES

Des échantillons de surface ont été recueillis dans la Mine du Seival et de Lavras do Sul (sulfures). Il s'agit de roche sub-volcanique, de lave et de roches pyroclastiques, avec altérations hydrothermales et de fragments de forage provenant de la séquence volcanique de la Mine du Seival. L'ensemble de l'échantillonnage

porte sur deux régions (zone 1=L1 et zone 2=L2) (Article 1). Les identifications pétrographiques, modales et minéralogiques ont été obtenues à partir de la microscopie optique et de la microscopie électronique avec (EDS), Zeiss EVO LS15, 20 kV, 2,5 nA avec détecteur X-Max Oxford EDS) et diffraction de rayon X (D5000 Siemens). Les fractions argileuses (< 4 microns) ont été séparées, identifiées et caractérisées cristallographiquement par diffraction de rayon X et les proportions relatives par le logiciel NewMod (Reynolds, 1985).

Les roches échantillonnées ont été pulvérisées afin d'obtenir les compositions chimiques (Activation Laboratories Ltd., Ontario, Canada), par XRF, ICP-AES et ICP-MS. Un micro échantillonnage de zone d'altération ou de minéraux séparés a permis de mesurer les éléments traces et lanthanides de ces zones. Les concentrations ont été mesurées après la dissolution par digestion acide (HNO_3 15N, 20N ultra pure HF) par ICP-MS (Elan DRCII, à l'Université de Nice Sophia-Antipolis). Les limites de quantification sont inférieures à 50 ng.L^{-1} .

Des échantillons de sulfures et de sulfates proviennent des différentes localités présentées dans l'article 1, et 3 ont été analysés pour leurs isotopes stable du soufre. Pour les isotopes de l'oxygène et du carbone, les analyses ont été faites à partir de séparations monominérales de calcite, le CO_2 a été libéré de la calcite par réaction avec 100% H_3PO_4 . Les analyses isotopiques de CO_2 extrait de carbonates étaient $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$. Les valeurs sont indiquées en pour mille (‰) par rapport au V-SMOW et V-PDB. Pour les analyses des isotopes stables de l'oxygène des silicates (plagioclase et quartz), les poudres ont réagi avec BrF_5 pour libérer O_2 puis converti en CO_2 par réaction avec le carbone. Les analyses isotopiques de O_2 de silicates ont été rapportées à $\delta^{18}\text{O}$ pour mille (‰) par rapport à l'échelle V-SMOW et mesuré par spectrométrie de masse (Micromass Isoprime, Université Jean Monnet). Les erreurs

externes d'analyse sont de $\pm 0,3 \text{ ‰}$ (2σ) pour le $\delta^{18}\text{O}$ des silicates, ainsi que $\pm 0,06 \text{ ‰}$ (2σ) $\delta^{13}\text{C}$ et $\pm 0,2 \text{ ‰}$ (2σ) $\delta^{18}\text{O}$ pour les carbonates.

Ces données ont été complétées dans la région de Lavras do Sul par des analyses chimiques (SEM-EDS, microsonde électronique IG / UFRGS, Brésil) et isotopiques du soufre de la pyrite et de la chalcopyrite (Université Jean Monnet). Des grains de sulfure ont été obtenus dans les veines de quartz, les roches sous volcaniques, ou disséminés dans les filons de monzonites de la région. Les isotopes stables ont été déterminés à l'Université Jean Monnet à Saint Etienne - FR avec un Vario Micro + Isoprime et un ISOSPEC modifié 44 pour le SO_2 chez Scottish Universities Centre de recherche et Reactor – Royaume. Les résultats isotopiques sont exprimés en $\delta^{34}\text{S}$ (‰) par rapport au standard international (V-CDT: Vienne-Canyon Diablo troilite) ; et l'erreur est $\pm 0,3 \text{ ‰}$ (2σ).

3. DISCUSSIONS

Les roches volcaniques associées au système hydrothermal dans la zone de la Mine du Seival représentent le niveau superficiel du système magmatique de Lavras do Sul. Les roches volcaniques n'ont pas été affectées par le métamorphisme thermique du pluton Lavras do Sul et les circulations hydrothermales associées ont modifié les roches encaissantes. Ces altérations post-volcaniques produisent albite (tardi-magmatique), et argiles de type smectite, interstratifiés smectite/chlorite quartz calcite (**C.I.P.W. - Manuscrit 1**). Ces différentes altérations, caractérisées par diffraction de rayon X, sont comprises entre 300°C (albite-épidote + titanite; 300°C > (illite - feldspath potassique) et 80°C (chlorite/smectite: chamosite / saponite). Cette séquence d'altération suggère la formation d'altérations argilliques liées à une

diminution de la température des laves depuis la circulation des fluides hydrothermaux et le refroidissement de ces derniers.

Ces circulations fluides sont à l'origine des enrichissements en sulfure et cuivre observés dans les zones de fractures à halo d'altération argillique. Cependant, le halo d'altération et la précipitation des sulfures ne sont pas nécessairement synchrones, comme le suggèrent les précipitations de covellite, chalcocite, bornite ou chalcopyrite. Ces différents sulfures indiquent des variations du pH, de l'activité d'oxygène, du soufre ou des différents métaux associés aux fluides. Ces variations minéralogiques suggèrent la circulation d'un ou plusieurs fluides hydrothermal-magmatique ou hydrothermal-météorique dans les fractures.

Le bilan de masse réalisé à partir des analyses chimiques des roches (**Manuscrit 2**) a permis d'identifier les éléments chimiques mobiles et immobiles lors l'altération. Les calculs ont été décomposés en deux étapes: 1) de la roche moins altérée vers la plus altérée (plusieurs types d'altération superposés); 2) la caractérisation des changements chimiques au cours d'un seul type d'altération (argillique). Les premiers calculs montrent de grandes variations avec perte et gain d'éléments chimiques, alors que les seconds suggèrent que l'augmentation des argiles ne remobilise que des éléments déjà présents. Dans ce dernier cas, le système considéré comme fermé fournit Si et Al, Fe et Mg, à l'exclusion de Ca, C et H₂O. Une conséquence de ces calculs est qu'ils indiquent que la source des métaux de base Cu, Ag n'est pas externe mais liée à la roche initiale. L'enrichissement primaire serait alors magmatique ou associé à l'albitisation.

Les différentes étapes thermiques ont aussi été caractérisées par la géochimie des éléments traces et les isotopes stables du carbone et l'oxygène. Ces analyses montrent que l'albitisation est produite à partir de fluides magmatiques

(refroidissement des laves: $\delta^{18}\text{O} = +5\text{‰}$), auxquels on a ajouté des fluides météoriques ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ à -12‰). Ces valeurs mixtes des fluides atmosphériques et magmatiques sont notamment marquées par la variabilité des différents carbonates avec une contribution des gaz volcaniques ($\delta^{13}\text{C}$ Cal-vésicule) et des systèmes filoniens plus météoriques. En accord avec l'observation pétrographique et le bilan de masse, ce fluide météorique riche en carbone a produit un léger enrichissement en Cu. Ces augmentations de l'activité Cu et la diminution du S par rapport à celle du C sont à l'origine des transformations des assemblages de sulfures: chalcopyrite + bornite en chalcocite + covellite (Fontana et al., 2016a). En association avec l'enrichissement en cuivre et la formation des différents sulfures de cuivre la ou les chloritisations peuvent influencer ces enrichissements secondaires en Cu.

Ces enrichissements primaires et secondaires montrent le rôle des métaux mais aussi celui du soufre dans la mobilité et l'enrichissement. Nous avons donc fait l'inventaire régional des signatures isotopiques du soufre du bassin de Camaquã (Lavras do Sul - Seival - Camaquã et Caçapava) en intégrant de nouvelles données complétant cet inventaire (**Manuscrit 3**). Les différents contextes magmatiques, métamorphiques, porphyrique-épithermal et sédimentaires montrent que les changements de la source de soufre proviennent d'une participation plus ou moins importante de fluides météoriques qui sont associés à la dynamique des circulations de fluide dans les systèmes épithermaux.

Dans leur majorité, les roches plutoniques de Lavras do Sul et la zone du porphyre cuprifère des Mines du Camaquã montrent une source magmatique du soufre ($\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$), malgré la prédominance des altérations hydrothermales-météoriques. Cette source magmatique est diluée ou minoritaire dans le cas des zones métamorphiques (caçapava) ou de systèmes filoniens de faible ampleur

(monzonite hypo-abyssale). Ces mélanges sont le fait du contenu en eau des roches ou de l'incursion d'eau météoriques comme le montre la chimie des lanthanides de la barytine et la valeur du $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$.

Le système magmatique multi-intrusif de Lavras do Sul et la zone de Seival enregistrent les différents mélanges et enrichissements métalliques d'un système évoluant de magmatique à épithermal plus superficiel. Les différentes mesures montrent le rôle de la source du soufre et des processus de pré-concentration magmatique de la région des éléments métalliques un porphyrique-épithermal post-collisionnel de Cu-Au. Dans le cas de la région de Seival, les analyses soulignent l'enrichissement tardif métallique associé aux circulations hydrothermales et donc le rôle primordial des sources thermiques et des drains permettant la circulation des fluides et le dépôt des différents minerais.

Sobre a Estrutura desta Tese:

Esta tese de Doutorado está estruturada em torno de três manuscritos publicados em periódicos internacionais, sendo o doutorando o primeiro autor dos três manuscritos. Conseqüentemente, sua organização compreende as seguintes etapas:

- a) Introdução sobre o tema e descrição do objeto da pesquisa de Doutorado, onde estão sumarizados os objetivos e a metodologia de pesquisa desenvolvida e um resumo substancial escrito na língua Francesa.

- b) Manuscritos submetidos em periódicos com corpo editorial permanente e revisores independentes, escritos pelo autor durante o desenvolvimento de seu Doutorado.

A propos de la structure de cette thèse:

Cette thèse est structurée autour de trois manuscrits publiés dans des revues internationales, et le candidat et le premier auteur du manuscrit. Par conséquent, la organisation comprend les étapes suivantes:

- a) Introduction à la question et la description de l'objet de recherche de le candidat, où sont résumés les objectifs et mis au point la méthodologie de recherche et d'un résumé substantiel écrit en langue Française.

- b) Les manuscrits soumis dans des revues avec examinateurs indépendants, écrit par l'auteur lors de l'élaboration de son doctorat.

1. INTRODUÇÃO

Conceber a gênese de concentrações minerais restritas na crosta terrestre e suas relações com o ambiente onde são formadas é uma busca que acompanha a própria história humana e remonta décadas na área de exploração mineral. As mineralizações e o hidrotermalismo associado a elas possuem estreita relação com os ambientes tectônicos onde ocorrem e são uma ferramenta para investigar os processos físico-químicos destes ambientes, que por sua vez auxiliam na compreensão da própria evolução espacial e temporal de fluidos portadores de metais.

Um grande número de depósitos minerais no planeta Terra está associado a eventos hidrotermais sin, tardi e pós-magmáticos estando eles necessariamente inseridos na complexidade da própria evolução dos sistemas magmáticos. Entender a evolução de paleo-fluidos hidrotermais, hoje materializados nas assembleias minerais fósseis de alteração, contribui para o estabelecimento de modelos genéticos destes depósitos, tanto no passado como no presente, bem como, da própria evolução magmática e suas relações com a tectônica destes ambientes.

Os depósitos minerais relacionados a intrusões ígneas e sistemas vulcânicos associados são chamados depósitos do tipo pórfiro-epitermal localizados em profundidades rasas (<3 km) na crosta e relacionados com a própria intrusão (pórfiros) até as zonas superficiais (epitermais < 1 km) que por sua vez são análogos aos campos geotérmicos ativos. Os principais depósitos deste tipo ocorrem em arcos magmáticos associados a zonas de subducção como, por exemplo, os sistemas intrusivos Andinos. Uma minoria conhecida destes depósitos esta relacionada a sistemas pós-colisionais como, por exemplo, faixas móveis neoproterozóicas e o magmatismo Ediacarano no sul so Brasil. Os ambientes do tipo pós-colisionais são construídos durante o processo de amalgamento continental e formação dos supercontinentes, por tanto, a orogênese, contém diversificados terrenos, incluindo antigas zonas de subducção, bem como seus respectivos sistemas magmáticos superficiais do tipo pórfiro-epitermais.

Sistemas do tipo pórfiro abrigam geralmente depósitos de (Cu + Mo + Au), já depósitos de (Au e Ag), ocorrem preferencialmente em profundidades epitermais. Os teores destes elementos e a própria ocorrência deles nesses ambientes pode não

respeitar uma regra estando esta limitada ao modelo conceitual de cada depósito. Os processos complexos derivados dos sistemas magmáticos, bem como das relações com as rochas hospedeiras podem gerar coalescência de sistemas hidrotermais e os fatores de enriquecimento causam sobreposição de assembleias minerais, favorecendo a precipitação de metais específicos.

Existem diversos artigos na literatura atual que apresentam discussões referentes a sistemas magmáticos e suas relações com depósitos de Cu-Au e Ag e sua abrangência em escala global e variação secular. Os depósitos de minério gigantes (*Giant Ore Deposits*), por exemplo, podem conter grandes quantidades de metal e são alvo prioritário para empresas de exploração mineral. O tamanho destes depósitos reflete fatores específicos, tais como configuração tectônica distinta, reações da rocha hospedeira ou o próprio fluxo de fluido anormalmente concentrado. Sugerindo que a exploração eficaz para depósitos gigantes, por exemplo, deve procurar condições distintas em contextos geológicos fundamentalmente potenciais que podem levar a processos de formação de minério excepcionais. Algumas combinações de processos de formação de minério comuns podem resultar na formação de depósitos excepcionalmente grandes (Jaireth & Huston, 2010; Stern et al., 2011; Richards, 2013).

Esta relação pode ser aplicada para todos os depósitos minerais em diferentes épocas metalogenéticas sendo fundamental a contextualização do ciclo tectônico que eles ocorrem. A construção de grandes orogêneses que são resultado da amalgamação de diversos microcontinentes, bem como o desenvolvimento de faixas móveis até o estabelecimento dos regimes pós-colisionais (ígneos e vulcânicos) condicionam atividades magmáticas distintas no tempo e que podem marcar diferentes ciclos metalogenéticos (Hasui, 2011).

Nesta introdução apresentaremos a contextualização geológica da região que contempla a área que é foco desta tese, bem como uma revisão conceitual, referente ao tema de tese do autor e tópicos relacionados com a metodologia de isótopos estáveis que foi fundamental para o entendimento dos processos de alteração hidrotermal sin, tardi e pós-magmáticos na região e por consequência um maior entendimento referente a gênese do minério no Distrito Aurífero de Lavras do Sul e Mina do Seival.

2. CONTEXTO GEOLÓGICO

2.1 O registro vulcano-sedimentar da Bacia do Camaquã

A Bacia do Camaquã (Fig. 1 e 2) primeiramente descrita por (Carvalho, 1932; Leinz et al., 1946) contempla um conjunto de unidades estratigráficas sedimentares e vulcanogênicas localizadas na porção centro-oeste do escudo Sul-Rio-grandense (Fig. 1) e possui idades Ediacaranas a Cambrianas. Esta bacia registra eventos tectônicos e mudanças paleoambientais em uma sucessão com mais de 10 km de espessura (Fig. 2). Estudos realizados no final da década de 60 e durante as décadas de 70 e 80, já sob a luz de uma prematura, mas, presente teoria de tectônica de placas, autores caracterizam os depósitos clásticos da Bacia do Camaquã, oriundos de erosão das orogenias neoproterozóicas com o termo “molássico” (Almeida, 1969; Fragoso-César et al., 1985). As primeiras definições de uma bacia única com características estruturais *strike-slip* e *pull-apart* relacionada a uma sucessão de preenchimentos sedimentares e vulcânicos podem ser encontradas nos trabalhos integradores de Pain et al., (2000) e Menegat & Fernandes (2003). Estudos focados na evolução estratigráfica e isotópica das unidades de base da Bacia do Camaquã (Formação Maricá – Leinz et al., 1946) e nas unidades com influência vulcânica (Bom Jardim e Santa Bárbara – Ribeiro et al., 1978 e Fragoso-César et al., 1985) bem como, as proveniências sedimentares e contextualização tectônica destas unidades são apresentados por Borba, 2006.

O magmatismo associado a evolução da Bacia do Camaquã, principalmente o presente no Grupo Bom Jardim (Fig. 2) e na Formação Hilário (Ribeiro et al., 1978) esta presente na região de Lavras do Sul. Estas rochas são definidas como Associação Shoshonítica de Lavras do Sul que tem idade neoproterozóica e apresenta características de um magmatismo pós-colisional shoshonítico e relacionando aos estágios finais da Orogenia Brasileira (Lima & Nardi, 1985; Sommer et al., 2006 e Liz et al., 2009). As rochas vulcânicas e vulcanoclásticas da Formação Hilário possuem composição predominantemente intermediária e são comagmáticas as rochas plutônicas e subvulcânicas de Lavras do Sul. É importante destacar o trabalho de Gastal et al. (1999) que apresentam uma interpretação com base em dados isotópicos que indicam forte contribuição mantélica na geração dos magmas das ocorrências plutono-vulcânicas de Lavras do Sul.

A região de Lavras do Sul (Fig. 3) foi objeto de diversos estudos metalogenéticos ao longo das últimas décadas principalmente com foco nas ocorrências metálicas de Cu, Pb, Zn, Ag e Au. Entre os trabalhos primordiais referentes ao Distrito Aurífero de Lavras do Sul, destaca-se aqui o trabalho de geologia inicial, bem como o importante registro histórico encontrado em Carvalho, (1932) e posteriormente, Leinz, (1946). O importante resgate histórico da região do Distrito Aurífero de Lavras do Sul pode ser encontrado em Mexias et al., 2007.

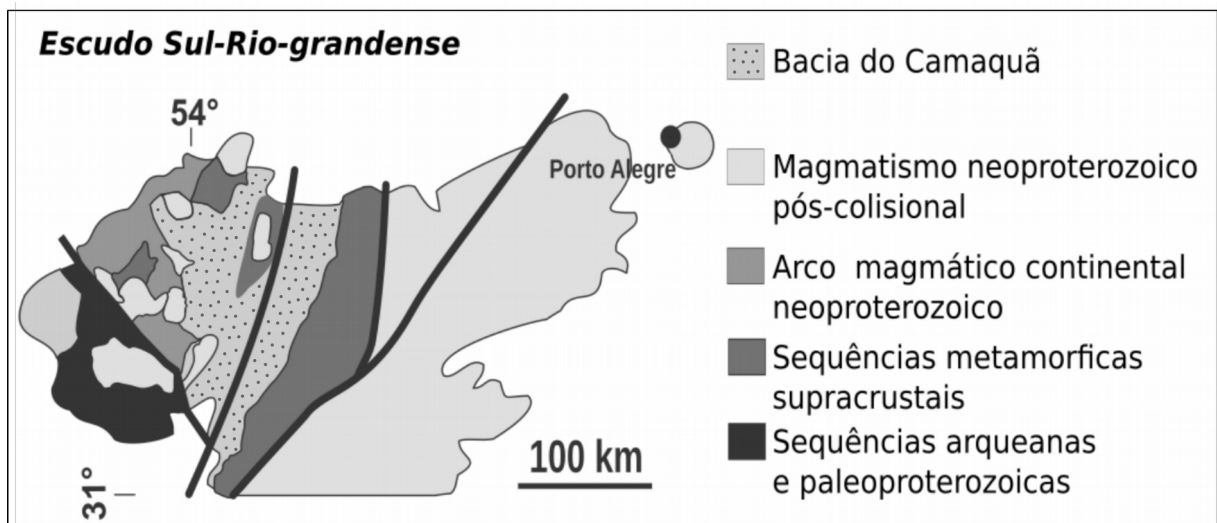


Figura 1: Contexto geológico do Escudo Sul-Rio-grandense com as principais unidades petrotectônicas. (Cordani, 2000; Chemale Jr. et al, 2000 Basei et al., 2010; Brito Neves et al., 2013)

2.2 Geologia Regional

O escudo Sul-Rio-Grandense compreende terrenos arqueanos a paleoproterozóicos associados às províncias tectônicas neoproterozóicas relacionadas com o ciclo Brasiliano-Pan-Africano (Cordani, 2000; Basei et al, 2010; Brito Neves et al, 2013). As rochas do embasamento na área de estudo compreendem gnaisses e paragneisses além de rochas meta-vulcano-sedimentares que foram deformadas entre 750-680 Ma (Hallinan et al, 1993; Chemale Jr. et al, 2000; Saalman et al., 2011).

A Bacia do Camaquã (Fig. 2), localizada no centro do escudo Sul-Rio-Grandense, é uma bacia vulcanosedimentar Cambriana-Ediacarana do tipo foreland (Oliveira et al., 2016), que está associada aos estágios pós-colisionais

neoproterozóicos do ciclo orogênico Brasileiro-pan Africano. A deposição desta bacia está ligada a uma atividade tectônica compressional e extensional com importantes episódios plutono-vulcânicos. As unidades estratigráficas associadas com o magmatismo são: (1) Grupo Bom Jardim, incluindo Formação Hilário; (2) Formação Santa Bárbara, incluindo as rochas vulcânicas do Acampamento Velho; (3) Grupo Guaritas, incluindo o vulcanismo Rodeio Velho. Na área estudada a Bacia do Camaquã é cronologicamente e espacialmente associada com o magmatismo pós orogênico que é representado na região de Lavras do Sul por um sistema vulcano-plutônico de composição shoshonítica (Nardi e Lima, 1985).

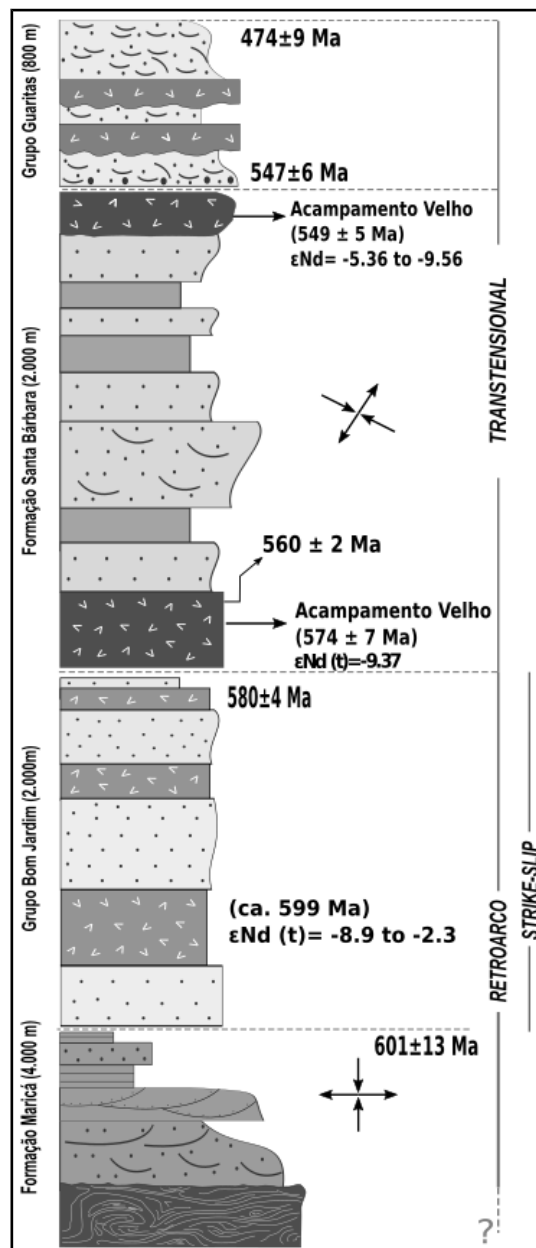


Figura 2: Coluna estratigráfica simplificada da Bacia do Camaquã – Sequências vulcano-sedimentares Ediacaranas a Cabrianas. Contrução desta coluna segundo as referências a seguir: Almeida et al., 2012; Leite et al., 1995; Remus et al., 2000a; Gastal et al., 2005; Janikian et al., 2012; Sommer et al., 2005; Maraschin et al., 2010; Gastal et al., 2015; Chemale et al., 2000; Matté et al., 2016.

2.3 A Região de Lavras do Sul

O registro correspondente ao plutonismo na região de Lavras do Sul foi definido por Nardi & Lima, 1985; Lima & Nardi, 1992 como a Associação Shoshonítica de Lavras do Sul a qual também é parte a Formação Hilário (Lima e Nardi de 1998, Sommer et al., 2006) que representa um espesso pacote de rochas vulcânicas andesíticas e vulcanoclásticas que ocorre de maneira expressiva na porção leste das ocorrências plutônicas. As idades obtidas por Pb-Pb em zircão do norte e leste nas fácies monzoníticas indicam cristalização a partir de 601 ± 5 Ma (Monzonito Tapera) a 599 ± 7 Ma (Monzonitos Arroio dos Jacques) (Gastal e Lafon, 1998). U-Pb por SHIRIMP em zircões magmáticos no biotita granito de núcleo de Lavras do Sul indicam a idade de 594 ± 4 Ma (Remus et al., 2000a, Liz et al., 2009).

A Formação Hilário (Nardi, 1985; Lima & Nardi, 1998) compreende uma sequência vulcanogénica com cerca de 2000 metros de espessura e composta por rochas vulcânicas de composição predominantemente básica a intermediária. Contemplam rochas extrusivas relacionada a ambiente subaéreo e alternando com depósitos sedimentares da Formação Santa Bárbara (Fragoso-César et al., 2000). As rochas vulcânicas tem composição shoshonítica e compreendem lavas trachandesíticas com feições de fluxo e intercaladas com pilhas efusivas e piroclásticas. A morfologia e distribuição geográfica deste vulcanismo dentro da Bacia do Camaquã ocorre orientada na direção NE-SW sendo relacionada a lineamentos regionais, como por exemplo, O lineamento de Caçapava do Sul (Chemale Jr., 2000; Saalmaan et al, 2011).

Os eventos tardios do sistema vulcano-plutônico de Lavras do Sul são representados na área estudada por monzonitos hipabissais os quais dados de SHIRIMP / U-Pb em zircões magmáticos indicam idades de 587 ± 4 Ma. Estas rochas hipabissais intrudem rochas plutônicas e vulcanogênicas na parte oriental de

Lavras do Sul (Lima e Nardi, 1998; Nardi e Lima, 2000; Gastal et al., 2005; De Liz et al., 2009, Muller et al., 2012). Diversos autores relatam a forma circular destes corpos intrusivos monzoníticos com o colapso de caldeira associado a vários pulsos de magma de um câmara magmática superficial (Lima, 1995; Gastal e Lafon, 2001). Há também ocorrências de anfibólio-biotita pertita granito (586 ± 3 Ma - Gastal et al, 2005), de afinidade alcalina (586 ± 3 Ma; Gastal et al., 2005). Dados obtidos por SHIRIMP-U-Pb em cristais de zircão (Leite, 1995) mostram idades de 608 ± 7 Ma e idades de cristalização magmática de 580 ± 7 Ma.

2.4 Mineralizações e Alteração Hidrotermal em Lavras do Sul e Mina do Seival

Alteração pervasiva e na forma de veios e fratura são comuns nas rochas graníticas e vulcanogênicas do Distrito Aurífero de Lavras do Sul. Estes sistemas hidrotermais, hospedam pirita + calcopirita + (Au) e representam alteração potássica propilítica (Bongiolo et al., 2008 e 2011). A interação rocha-fluido nas zonas de contato entre as rochas graníticas e vulcanogênicas alteradas (Formação Hilário) produzem importante alteração rica em clorita associada com calcopirita, pirita e calcita (Bongiolo et al., 2008). Assembleias minerais similares de alteração são reconhecidas nas rochas monzoníticas e diques, mas com a preservação de texturas ígneas, indicando uma alteração propilítica menos intensa. Os sulfetos reconhecidos são pirita, arsenopirita e calcopirita (Liz et al., 2009).

Na área da Mina de Seival, as rochas andesíticas subvulcânicas que intrudem a Formação Hilário estão relacionadas com a atividade magmática tardia de Lavras do Sul (Lopes et al, 2014; Fontana et al, 2016a). Na Mina do Seival é comum a ocorrência de clorita (Fontana et al, 2016, um e 2016b) com sulfetos ricos em cobre disseminados (calcopirita, bornita, calcocita e covelita) e anomalias de prata distribuídas em halos de alteração hidrotermal.

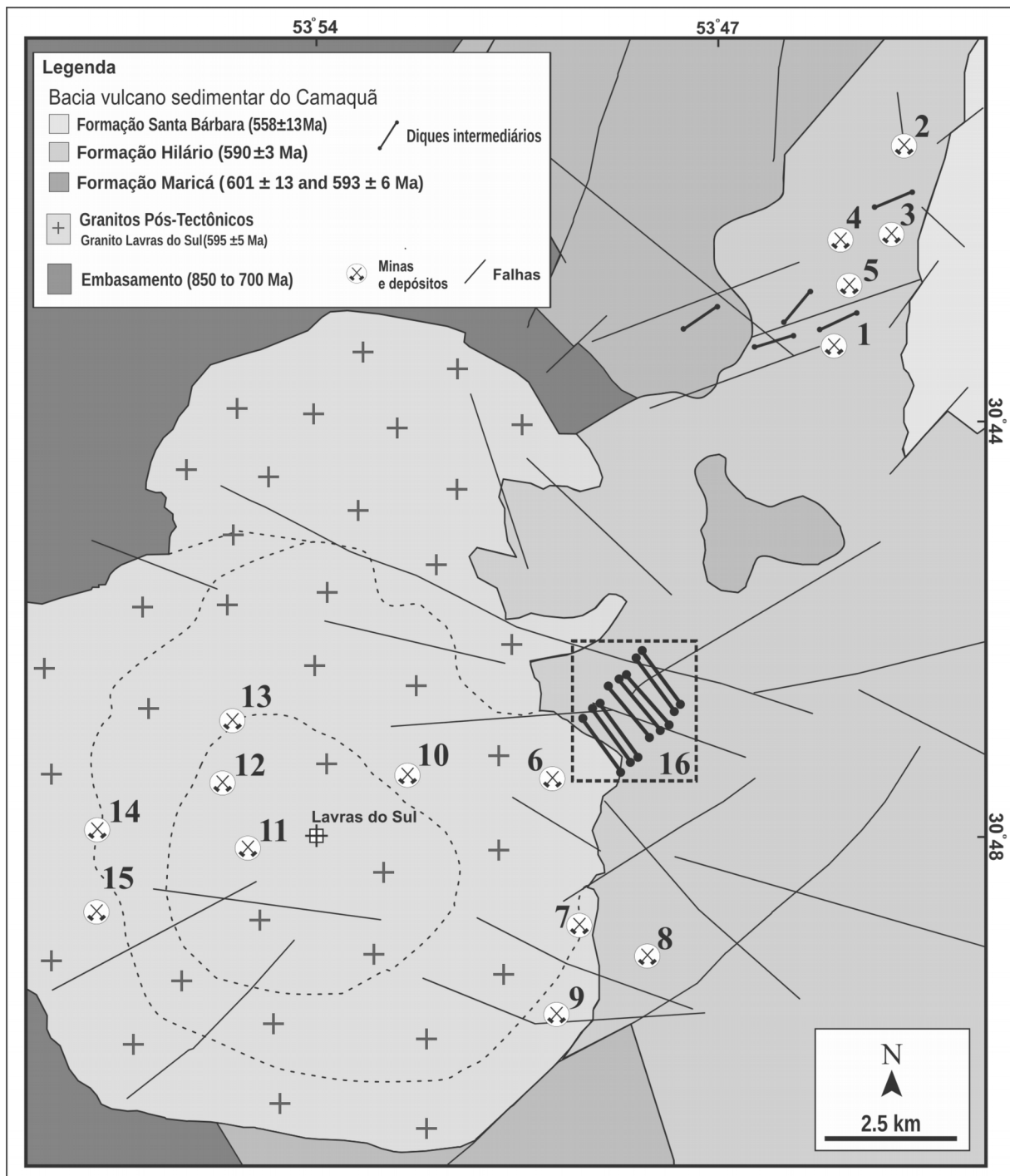


Figure 3: Mapa geológico simplificado da região de Lavras do Sul e Minas do Seival (1= Alcides; 2= Barita 3= Morcego 4= Mina do Meio; 5= Cruzeta), Lavras do Sul (6= Cerrito; 7= Dourada; 8= Volta Grande; 9= Galvão; 10= Olaria; 11= Pitangueira; 12= Santo Expedito; 13= Paredão; 14= Saraiva and 15= Bloco do Butiá) e os monzonitos e diques latíticos (16), modificado de Gastal and Lafon (1998) Lima & Nardi, 1998; Gastal et al., 2005; Wildner et al., 2008; Liz et al., 2009; Bongioiolo et al., 2011; Janikian et al., 2012; Lopes et al., 2014 e Gastal et al. 2015.

3. REVISÃO CONCEITUAL

3.1 Sistemas Geotérmicos e Depósitos Pórfiro-Epitermais

Atualmente os sistemas geotérmicos (Fig. 6 e 7) ocupam os mesmos sítios tectônicos que os depósitos do tipo pórfiro-epitermais ainda preservados e localizados em ambientes rasos da crosta (0 – 1000m) que estão atualmente expostos pela erosão (Henley, 1985). A proposta dos capítulos seguintes é uma revisão sobre as principais características geológicas, geoquímicas e físicas de sistemas geotérmicos ativos que são a essência para entender os depósitos de minério e sua conseqüente relação com os ambientes do tipo pórfiro-epitermais.

Henley e Ellis (1983) sintetizam de maneira muito eficaz as características físicas destes sistemas:

“Em regiões de fluxo elevado de calor, caracterizados como anomalias geotérmicas, domina a convecção térmica de águas subterrâneas onde a crosta permite através de sua permeabilidade, gerando sistemas geotérmicos onde as águas quentes de fluxo ascendente se aproximam da superfície. Estudos mostraram que as águas em convecção nestes sistemas geotérmicos terrestres são em grande parte derivada da água meteórica superficial que penetra na crosta para o nível profundo ocupado por sistemas de águas magmáticas. Estes sistemas de água quente podem estender-se a profundidades superiores a 5 km.”

O estudo da geoquímica de depósitos de minério hidrotermal em rochas vulcânicas e suas respectivas fontes plutônicas nos mostra que estes depósitos foram formados dentro de sistemas geotérmicos semelhantes aos que vemos ativos no presente. Por outro lado o estudo de tais sistemas hidrotermais fósseis oferece informações sobre as características profundas de sistemas geotérmicos ativos que são atualmente inatingíveis.

Depósitos contendo Cu, Ag e Au e outros metais de base são formados por precipitação de minerais de minério provenientes de soluções de fluidos

hidrotermais. Pórfiros são formados por fluidos que esfriam a partir de temperaturas em torno de 700 a 550°C em profundidades maiores, no entanto em intervalos próximos a 350°C as interações são assistidas por fluidos provenientes de rochas hospedeiras gerando principalmente precipitação de Cu (Frei, 1995; Ulrich et al., 2001; Sillitoe, 2010). Os fluidos são separados do magma em resfriamento e alojados na crosta superior, normalmente em ambientes de arco vulcânico acima de zonas de subducção. Eles contêm Cu, Mo e Au, principalmente presente como sulfetos (calcopirita e molibdenita) além de bornita e calcocita nas etapas oxidantes do sistema. Em contraste, os depósitos epitermais são formados em temperaturas mais baixas (≤ 300 °C) (Heinrich, 2005), a partir de fluidos que pode ou não estar relacionados com o magmatismo. O depósito epitermal geralmente contêm Au, Ag e Cu como elementos nativos, ou dentro de sulfetos e minerais (Richards, 2013).

Um número menor destes depósitos se forma em ambientes pós-colisionais com outra configuração geotectônica (Sillitoe, 2010). A evolução do magmatismo nestes ambientes gera a sobreposição de processos vulcano-sedimentares que possuem papel tanto na gênese como no posicionamento espacial dos depósitos de minério. Geralmente ocorrem associados ao desenvolvimento de zonas de cisalhamento regionais que nas etapas onde os esforços são de natureza transpressiva, geram bacias do tipo *pull-apart*. Tanto o magmatismo originado nestes ambientes bem como os processos sedimentares ocorrem em estágios de pouca atividade tectônica e associados a relaxamento crustal decorrente do colapso de blocos tectônicos em cinturões orogênicos.

Sistemas do tipo pórfiro-epitermal são gerados na crosta terrestre desde o arqueano até o presente, embora os depósitos Meso-Cenozóicos estejam melhor preservados. Estes depósitos fornecem três quartos do Cu produzido no mundo, talvez um quinto do Au e menores quantidades de outros metais. Altas concentrações de elementos metálicos são encontradas nestes depósitos, nas partes superficiais é comum a presença de elementos como As, Sb, Hg, B, Ti, e Au sendo comum a diminuição dos teores com o aumento da profundidade. Outros metais como Cu, Pb, Zn, Bi, Co e Ag ocorrem precipitando em profundidades maiores e com altas temperaturas.

O principal metal encontrado neste tipo de sistema é o cobre, estando presente em quase toda a totalidade de depósitos do mundo. Esta presença é

fortemente promovida pelo seu caráter geoquímico calcófilo. Os depósitos minerais do tipo Cu-pórfiro possuem relações genéticas com os seus respectivos precursores plutônicos. Estas intrusões são caracterizadas por serem do tipo intrusões múltiplas com grandes dimensões (Fig. 4) e variando de composições básicas a intermediárias. São espacialmente e temporalmente associados a sistemas tipo pórfiro-epitermal que são fontes de (Cu–Au–Ag). Em sistemas que contem vários eventos magmáticos, as intrusões iniciais do sistema podem gerar um único depósito pórfiro-epitermal que é intrudido pelos sucessivos plútons, enxames de diques e pelo próprio sistema vulcânico, gerando coalescência de eventos hidrotermais. Cada evento pode gerar um pequeno depósito formando terrenos com vários depósitos de pouca expressão. Estes eventos múltiplos registram um evento magmático a cada 1-2 Ma (Sillitoe, 2010).

Em depósitos recentes do tipo pórfiro-epitermal relacionados a intrusões múltiplas as raízes dos plútons portadores de Cu podem ser desconhecidas, provavelmente por que estão relacionadas a corpos ígneos que estão localizados em zonas muito profundas da crosta. A interpretação da morfologia de sistemas geotermiais fósseis que contém depósitos de (Cu–Au–Ag) acessíveis, vinculados geneticamente a sistemas deste tipo (múltipla intrusão) pode contribuir para o acesso e melhor entendimento desta zona atualmente inacessível.

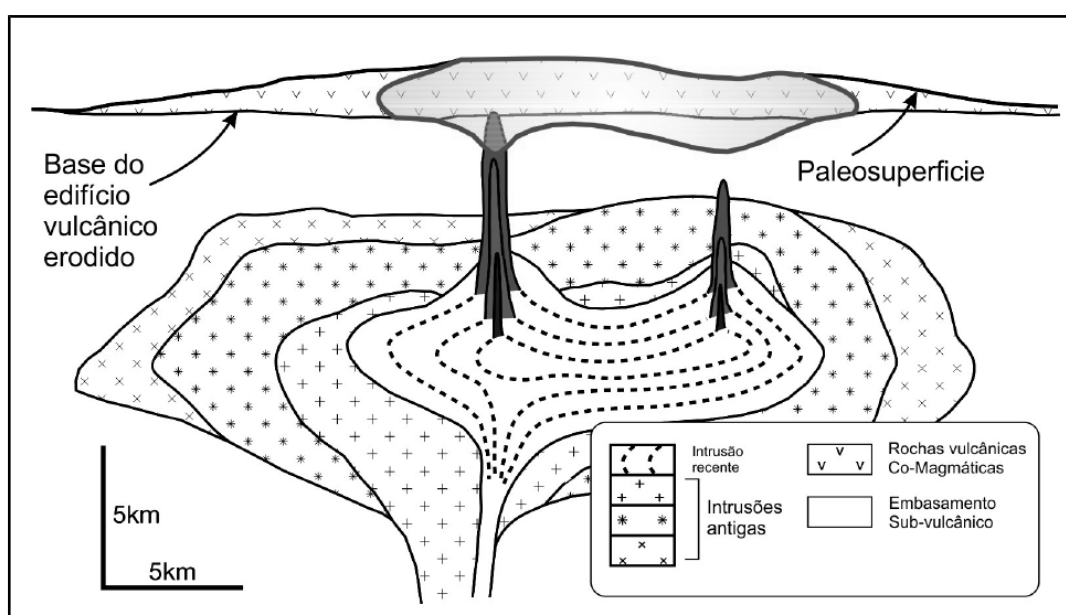


Figura 4: Relações espaciais entre as unidades intrusivas do tipo porfiro (Cu-Ag-Au). A intrusão antiga e multifásica, enquanto a recente e um corpo único com a cristalização interna progressiva. A sequência vulcânica foi parcialmente corroída antes das intrusões. Os fluidos ascendentes interagem com o embasamento subvulcânico (Sillitoe, 2010).

3.2 Controle Tectônico

O ambiente tectônico convergente e transpressional é um tema muito bem sintetizado por Lawley et al. (2013) e contempla o conceito estrutural relacionado a depósitos de Cu-Au (principalmente) comuns em sistemas epitermais atuais e em depósitos epitermais fósseis que são paleogeotermas derivadas da variação vertical de isotermas e fluxo de calor ascendente. Segundo o autor, os depósitos de minério epitermal orogênicos são temporalmente associados a períodos da história da Terra que são dominados por tectônica convergente e espacialmente associados a limites de placas, zonas de cisalhamento e estruturas secundárias relacionadas. Em escala litosférica, o controle de estruturas de primeira ordem nestes depósitos está relacionado aos processos de subducção e potencialmente áreas superiores férteis em âmbito metalogenético. Deformação transpressional é esperada em margens de placas convergentes, com consequente evolução para um sistema de convergência oblíqua.

A reativação de falhas pré-existentes, zonas de cisalhamento nas margens de intrusões ígneas ou em limites entre blocos tectônicos são frequentes em ambientes pós-orogênicos que abrigam sequências de terrenos mais antigos e plutons graníticos amalgamados durante a orogênese. Além disso, novas falhas com geometria transpressional gerando campos de tensão tridimensionais podem se formar (p. ex., Goldfarb et al., 2001; Kerrich and Wyman, 1990; Hronsky et al., 2012; Holdsworth et al., 1997, 2001; Krantz, 1988).

Estruturas pré-existentes são modificadas e seguidas de reativações e deslizamento gravitacional de blocos gerando ascensão de fluidos hidrotermais magmáticos. Estes mecanismos são característicos de depósitos pórfiro-epitermais. É observado que em grande parte dos depósitos os filões de minério são controlados e orientados segundo estruturas transpressionais em zonas de cisalhamento com pressão hidrostática de fluidos circundantes variáveis.

Processos magmáticos e vulcânicos influenciam a redistribuição de fluidos dentro do sistema pórfiro-epitermal, em primeiro lugar, através do fornecimento de calor para conduzir a convecção hidrotermal e, segundo, por modificar redes de permeabilidade. As interações entre os processos hidrotermais durante a evolução do magmatismo produz variabilidade composicional inerente à natureza da alteração e aos locais onde a mineralização irá ocorrer, por tanto, cada sistema geotérmico é único. A evolução dos fluidos é complexa e difícil de ser interpretada, mas, é compreendida como um sistema de fluxo ascendente geotérmico sustentado durante longos períodos de tempo, a convecção hidrotermal é o meio mais eficiente de dissipar a energia térmica a partir de níveis magmáticos profundos.

Ciclos esporádicos de abertura e preenchimento de veios, através de tectonismo, intrusão de dique e/ou erupções vulcânicas, seguida pelo preenchimento mineral, é um atributo-chave da formação do minério em ambientes epitermais. Outro fator importante é a disponibilidade de metais e seus transportadores químicos, o que é fortemente dependente da composição magmática que é possivelmente variável ao longo do tempo de vida do sistema. A gênese do depósito de minério nestes ambientes é consequência de variações estruturais de escala crustal onde os sistemas geotérmicos induzem o fluxo de subida de fluidos quentes (Rowland e Simmons, 2012).

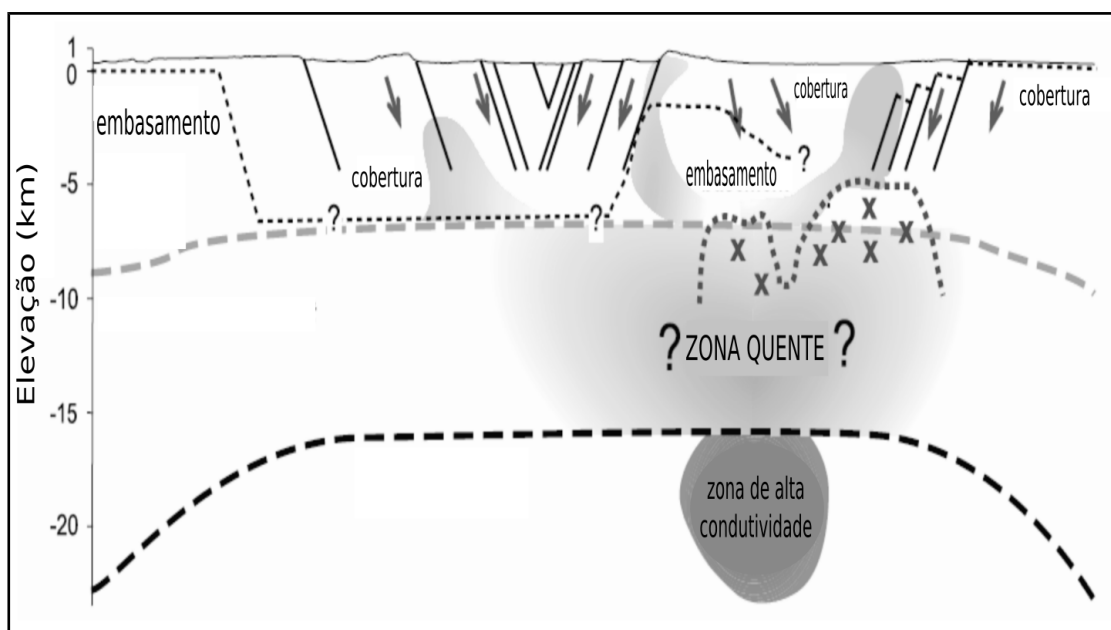


Figura 5: Perfil composto de um modelo de fluxo de fluidos controlado pelo ambiente tectônico. Áreas amarelas indicam zonas de fluxo ascendente; as setas azuis mostram zonas de recarga. Linha vermelha tracejada e cruces vermelhas indicam intrusões inferidas por sísmica. A zona quente da crosta média, mostrada em rosa. Modificado de Rowland e Simmons (2012).

3.3 Sistemas Hidrotermais

Em sistemas geotérmicos que são análogos ativos de depósitos epitermais, a interação entre água quente meteórica com rochas vulcânicas altera a composição mineralógica, geoquímica e isotópica das rochas, produzindo diferentes estilos de registros que são usados como guias de sua própria interpretação. A estrutura hidrológica profunda dos sistemas geotérmicos terrestres é controlada pelo fluxo de subida de águas salinas. Esta interação envolve um sistema composto pelas rochas hospedeiras geralmente de origem vulcânica, fluidos magmáticos e os diversos produtos derivados deste processo. Em níveis rasos a participação de fluidos superficiais de baixa temperatura prevalece no sistema.

Anomalias geotérmicas são observadas em diversos contextos tectônicos e em diferentes situações geológicas. As intrusões ígneas que geralmente são o motor térmico destes sistemas possuem uma evolução temporal e espacial que controla a sobreposição de processos que dão origem aos pacotes litológicos observados no registro, tanto hidrotermal, quanto nas sequências vulcano-sedimentares. A interação de águas aquecidas em ascensão convectiva com a rocha encaixante na crosta superficial transporta e deposita constituintes que podem gerar, por exemplo, depósitos de Cu-pórfiros e veios de Au-Ag epitermais.

Algumas condições fundamentais podem ser destacadas para a ascensão de fluidos quentes: i) pressão hidrostática da rocha e dos fluidos; ii) densidade de fluidos salinos; iii) fluidos finais de cristalização magmática ricos em voláteis (Skinner, 1997). Quanto ao hidrotermalismo podemos observar que as reações que compreendem este termo ocorrem em temperaturas entre 100 e 500 °C sendo entre uma solução aquosa e as rochas às quais esta solução circula. A lógica da reação hidrotermal reside na combinação de troca entre cátions presentes na rocha com a solução (fluido hidrotermal) e o princípio de neutralidade elétrica. Uma solução ácida rica em H^+ remobiliza cátions com mais facilidade que uma solução básica, devido

às diferenças de entalpia ΔH . Este fenômeno, que ocorre durante esta reação, é fortemente controlado pela temperatura do sistema, salientando a relação entre entalpia e temperatura. Portanto, a capacidade de um fluido hidrotermal modificar a composição da rocha hospedeira depende de um conjunto de propriedades termodinâmicas, das reações de troca e da temperatura. As relações entre água e rocha deixam uma assinatura composicional nos valores isotópicos dos sistemas geotérmicos devido a fatores de fracionamento isotópico existentes perante as mudanças de fase.

Os sistemas hidrotermais podem ser ativos e atuais (geisers, sistemas geotemais em zonas tectonicamente ativas associadas a vulcanismos, entre outros). Neste último caso, eles representam a exposição devido a erosão de sistemas equivalentes aos atuais, que teriam sido ativos em eras geológicas pretéritas. O nível de profundidade exposto irá representar a influência de fatores, como tempo geológico e grau de soerguimento regional. Desta forma, muitos sistemas hidrotermais fósseis podem apenas expor porções bastante profundas, ou seja, a sua "raiz". As alterações hidrotermais produzem, em geral, um gradiente mineral que é o registro tangível ao observador das condições físico químicas presentes nos sistemas epitermais. O mapeamento das assembleias minerais, que fazem parte deste contexto geológico, muitas vezes serve de guia de prospecção ou podem ser mesmo os vetores que indicam a posição do depósito, quando associados a outros indicadores. Portanto, o estudo das zonações das assembleias minerais hidrotermais leva a possibilidade de modelar as condições em que o processo teria ocorrido (Mexias, 1990). Segundo Bonorino, (1959), os halos de alteração podem ser provocados por vários pulsos de soluções hidrotermais apresentando propriedades químicas e/ou físicas nos limites frontais. A alteração pode ser devida a um só pulso de solução hidrotermal que muda de composição ao curso da circulação; as zonas se formam simultaneamente a partir de "fronts" químicos e/ou físicos e pela ação de soluções que migram das fraturas para as encaixantes. Este arcabouço pode ser interpretado como "armadilhas" químicas, como diferença de temperatura, pH, Eh e a composição do fluido.

A sequência mineral de alteração hidrotermal com o aumento da profundidade em um sistema geotérmico está relacionada com a temperatura até o ponto de ebulição e com a profundidade pelo conteúdo de gás. Na região bifásica, a perda de

vapor de água com CO₂, H₂S e outros gases dissolvidos leva ao aumento do pH e para o desenvolvimento de um conjunto de minerais característico para cada ambiente (Browne & Ellis, 1970), particularmente em zonas de fluxo ascendente. Elders, 1977 mostra como a integração de estudos de isótopos e de alteração hidrotermal pode ser usado para desenvolver um útil modelo de fluxo.

Devido às concentrações relevantes de CO₂ em fluidos geotérmicos e à baixa solubilidade da calcita a temperaturas elevadas, a atividade máxima de cálcio na solução varia de um sistema para outro. Este controle, em conjunto com a variação da atividade de sílica em algumas águas de baixa temperatura, conta para a grande variedade de minerais de cálcio, encontrado em sistemas geotérmicos. O fator de acúmulo de voláteis é importante na formação de depósitos do tipo pórfiro-epitermal, o vulcanismo extremamente catastrófico não é geralmente associado a depósitos de Cu-Au nestes sistemas, a maior parte dos gases é perdida durante a erupção na forma de imensas nuvens de gás. Os voláteis de origem magmática são dissipados durante a erupção piroclástica e não permanecem retidos e focalizados de modo a favorecer a formação de minério (Richards, 2013; Sillitoe, 2010).

3.4 Mineralogia de Alteração Hidrotermal

A atividade das frentes de alteração hidrotermal no sistema pórfiro-epitermal produz um gradiente mineral. Cada associação mineral é determinada por uma assembleia específica de alteração e pelos limites de estabilidade de cada fase que determinará o tipo e origem da alteração. O estudo da alteração hidrotermal é relevante na caracterização de campos geotérmicos e na exploração mineral. Este entendimento remete a fatores físico-químicos responsáveis pela alteração de um sistema mineral primário e que condicionam a evolução do sistema hidrotermal. A interpretação desta mineralogia secundária ajuda a solucionar questões referentes à composição de fluidos hidrotermais bem como para compreender a natureza da rocha antes da atuação dos processos de alteração.

Nos itens a seguir iremos caracterizar as principais assembleias, suas terminologias apropriadas e os ambientes de formação da alteração hidrotermal no sistema do tipo pórfiro epitermal:

3.4.1 Assembleias Minerais em Sistemas Geotermiais de Baixa Sulfetação

- Alteração Silícica: Alteração pervasiva da rocha para minerais a base de sílica. Ocorre em zonas epitermais e geotermas, na rocha hospedeira e em zonas de fraturas e veios em rochas permeáveis da zona superficial, formando níveis “blanket-like” marcando o paleo lençol frático. Mineralogia composta por quartzo, calcedônia, opala, pirita e hematita.
- Alteração “Adularia”: Alteração da rocha hospedeira e zonas de fraturas e veios com rochas permeáveis e alteração seletiva de plagioclásios em pacotes de alteração. Comum em profundidades intermediárias de sistemas geotermiais e depósitos pórfiro-epitermais. Geralmente associado a ebulição ressurgente. Mineralogia a base de adularia, quartzo, sericita e pirita.
- Alteração Argílica: Ocorre como alteração da rocha hospedeira em torno de veios e associada à remobilização de fluidos em zonas de litologias permeáveis. Mineralogia referente a parte superficial dos sistemas geotermiais epitermais na forma de condensação de gases (CO₂) provenientes de zonas profundas de ebulição ressurgente. A alteração argílica avançada indica zonas de interação química com águas superficiais (paleo lençol freático). Geralmente ocorre em zonas de oxidação de gases (H₂S) geralmente associado a fumarolas com enxofre nativo. Mineralogia principal: muscovita, illita, esmectita, caolinita, alunita, cristobalita, quartzo, calcita, dolomita, pirita, calcedônia, enxofre nativo.
- Alteração Propilítica: Alto grau de alteração regional em torno do sistema epitermal e de geotermas. Mineralogia: calcita, epidoto, clorita, albita, illita, esmectita, pirita.

3.4.2 Alteração Hidrotermal Relacionada a Intrusões Ígneas

- Alteração Potássica: Geralmente observada no núcleo do sistema pórfiro e tem sua origem associada por intrusões ígneas máficas e félsicas ou em rochas máficas e intermediárias encaixantes vulcânicas/vulcanoclásticas. Sua mineralogia de

temperaturas elevadas (300-700°C) pode conter flogopita, ortoclásio, magnetita, quartzo, anidrita, plagioclásio, actinolita, sericita, clorita, epidoto.

- Alteração Fílica: Formada comumente nas margens da zona de alteração do núcleo pórfiro. Pode marcar o início da fase de alteração potássica podendo armazenar mineralizações. Mineralogia composta por sericita (muscovita-ilita) quartzo, pirita, clorita, hematita e anidrita.

- Alteração Argílica: Gênese controlada pelas estruturas e geralmente sobreposta a outros tipos de alteração (potássica) em diversos sistemas do tipo pórfiro-epitermal. Comumente ocorre nas porções superiores do sistema pórfiro alojado em estruturas de alívio, sendo caracterizada pela textura de alteração destrutiva. Mineralogia geralmente observada na forma de sericita (ilita-esmectita), clorita, caolinita, calcita, epidoto e pirita.

- Alteração Argílica Avançada: Alteração intensa da parte superior do sistema pórfiro, agindo como pacote para veios ricos em pirita cortando o sistema de alteração preexistente. Mineralogia principal observada na forma de pirofilita, quartzo, sericita, andalusita, coríndon, topázio, turmalina, pirita e hematita.

- Alteração Propilítica: Comumente encontrada na parte externa em profundidades intermediárias do sistema pórfiro-epitermal. Em alguns sistemas observa-se zonação mineralógica contendo actinolita no interior e epidoto na parte exterior. A mineralogia é composta por clorita, epidoto, albita e calcita, actinolita, sericita, argilominerais e pirita.

3.4.3 Alteração Hidrotermal Relacionada a Intrusões Ígneas – Alta Sulfetação

- Alteração tipo "*Vuggy Quartz*": Típica de zonas controladas por estruturas ou relacionadas a intrusões e litologias com permeabilidade alta. Normalmente ocorre no núcleo das zonas de alteração argílica avançada. Este registro extremo de dissolução é observado nas partes superiores do sistema pórfiro-epitermal, sendo

mais comum nas regiões apicais do sistema epitermal. Mineralogia principal associada é quartzo, rutilo, alunita, sulfeto nativo, barita, hematita e pirita.

- Alteração Silícica: Representa adição de sílica no sistema ou em determinados casos a criação de vugs resultante da intensa dissolução. É comum em ambientes de alta sulfetação em variadas profundidades no sistema pórfiro-epitermal. Mineralogia composta por quartzo, calcedônia, alunita, barita, pirita e hematita.
- Alteração Argílica: Assembleias minerais formadas geralmente em zonas superiores de sistemas pórfiro-epitermal compostas principalmente por quartzo, caolinita, alunita, illita, esmectita, pirofilita, rutilo, sulfato, enxofre nativo, pirita, hematita, quartzo.
- Alteração Propilitica: Ocorre na região externa de alteração do pórfiroepitermal em sistemas com profundidade moderada (>500m). Assembleia mineral composta por calcita, clorita, epidoto, albita, sericita, argilominerais e pirita.

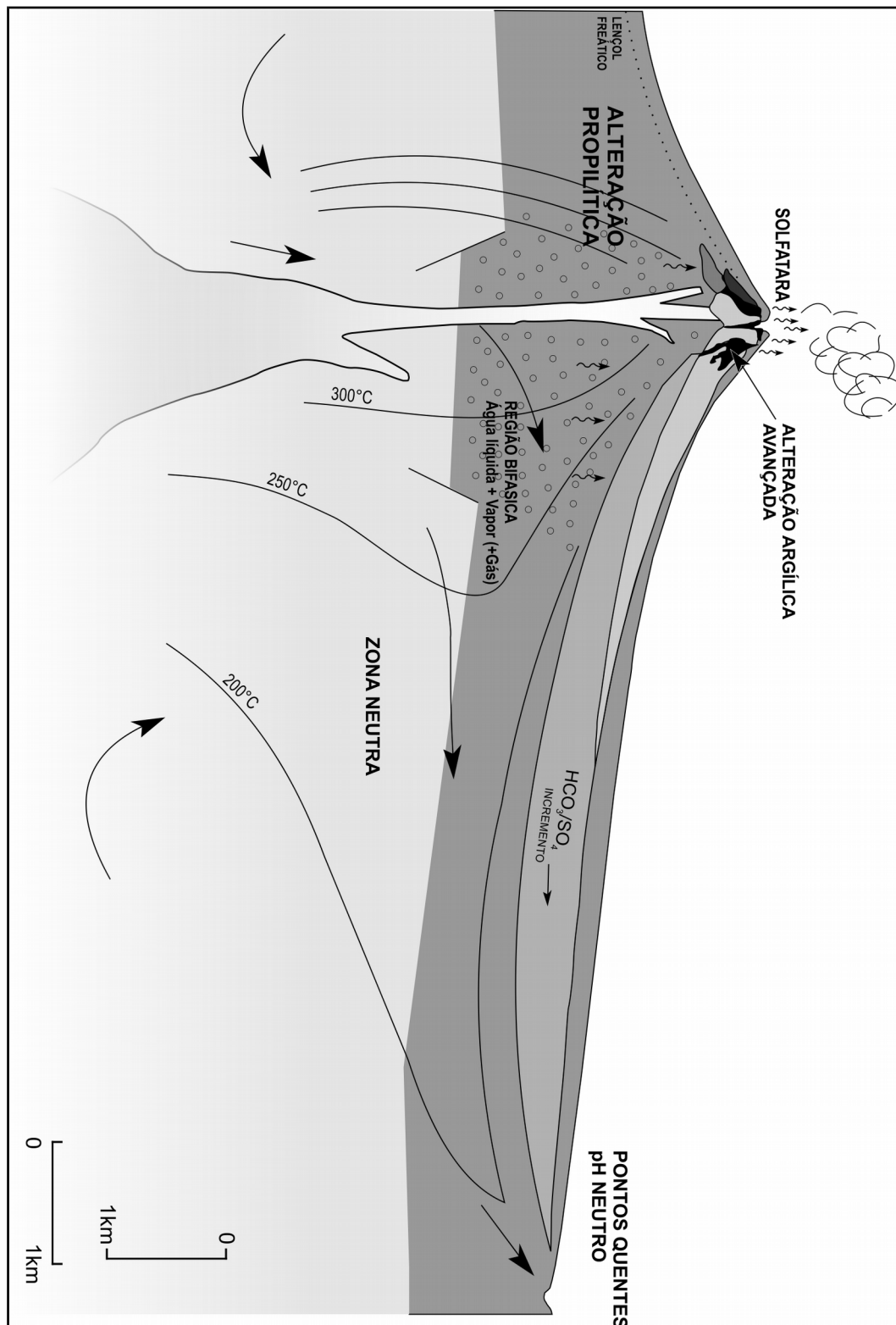


Figura 6: Perfil ilustrativo do processo hidrotermal associados a intrusão subvulcânica e migração sub-horizontal de fluidos, típico de ambientes de arco de ilha vulcânica. O baixo nível do lençol freático e o relevo do cone vulcânico contribuem para o fluxo de massa e calor específico destes sistemas. (Modificado de Henley e Ellis, 1983)

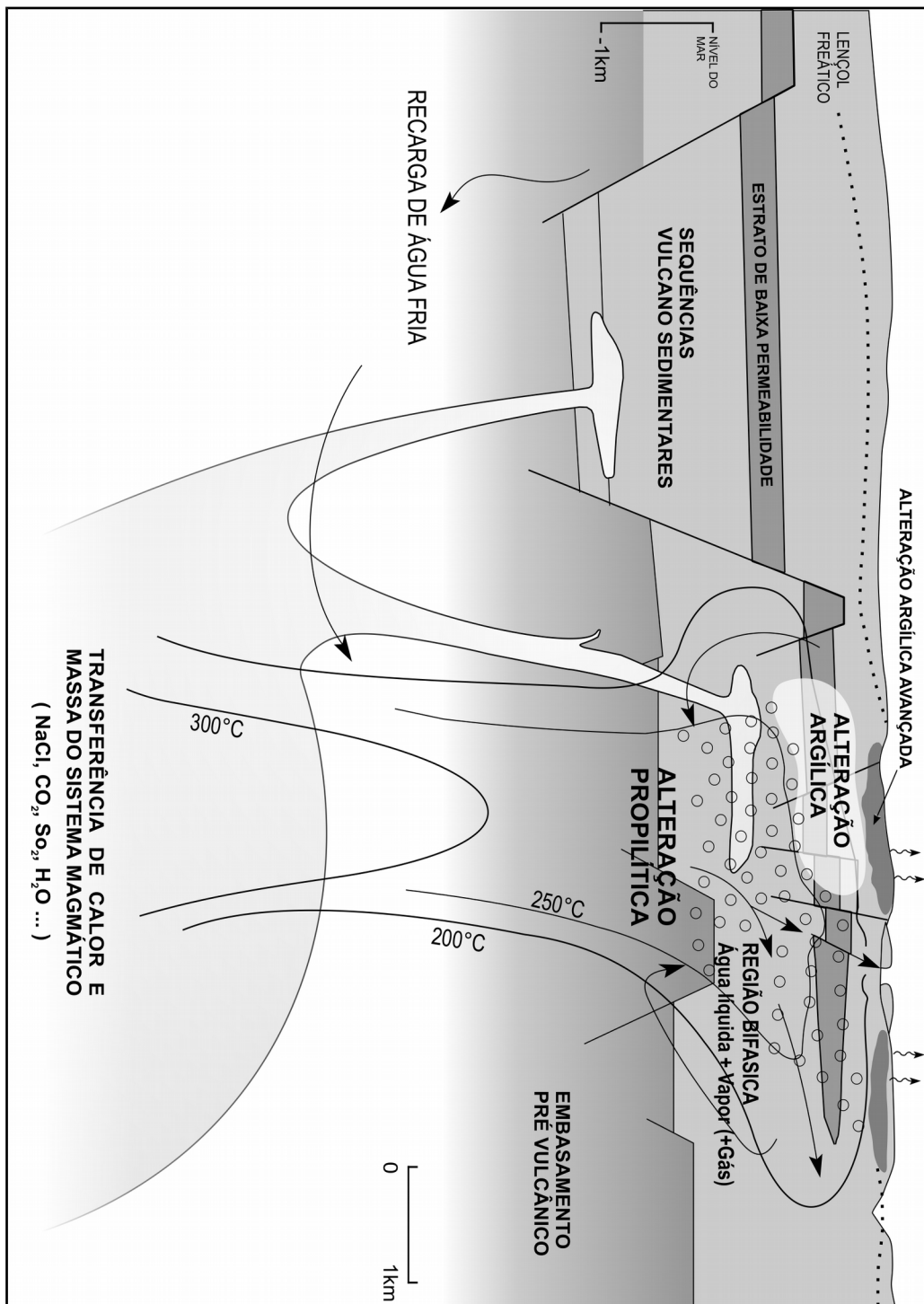


Figura 7: Representação esquemática das principais características de um sistema geotérmico típico. A recarga de fluidos e gerada pelo fornecimento de calor e por águas subterrâneas meteóricas, em conjunto com alguns gases, cloretos, água e outros solutos e por um sistema magmático que gera uma coluna de convecção de fluidos com pH neutro. Duas fazes podem ocorrer em zonas chamadas “boiling” e o processo de separação de vapor da origem a fumarolas. A oxidação do H_2S no lençol freático, dara origem a sulfato oriundos de vapor aquecido ácido. (Modificado de Henley e Ellis, 1983)

3.5 Isótopos estáveis em Sistemas Naturais

Os principais isótopos estáveis que serão apresentados neste capítulo são: carbono, oxigênio e enxofre, devido à importância destes elementos em sistemas hidrotermais de ambientes geotérmicos e principalmente por sua importância metalogenética na formação de minerais de minério e ganga.

Diversos processos controlam a distribuição destes elementos na natureza. A capacidade de reconhecimento das diferentes abundâncias com a evolução dos conceitos e sistemáticas isotópicas por espectrometria de massa permitiu um melhor controle sobre os processos de fracionamento. O fracionamento isotópico é observado nas razões entre diferentes massas do mesmo elemento e usualmente interpretado como Fator de Fracionamento (α) (e.g. Seal, 2006).

Os valores de α são definidos pela razão de dois isótopos estáveis em um composto A dividido pela razão correspondente destes elementos em outro composto químico B:

$$1) \alpha_{A-B} = R_A / R_B$$

A composição isotópica de dois componentes A e B obtidos em laboratório e expressa por valores de δ :

$$2) \delta_A = (R_A / R_{St} - 1) \times 10^3 (\text{‰})$$

e

$$3) \delta_B = (R_B / R_{St} - 1) \times 10^3 (\text{‰})$$

R_{St} = Valores obtidos no padrão.

O processo que envolve fracionamento pode ser verificado na difusão de isótopos móveis e pesados que possam gerar enriquecimento expressivo, além disso o fracionamento pode ser causado pela estrutura cristalina e composição

química. A composição isotópica de um mineral depende em alto grau da natureza da ligação atômica e em menor grau da massa atômica. O efeito da estrutura cristalina no fracionamento isotópico é menos expressivo e determina principalmente a presença de isótopos pesados em estruturas menores ou bem ordenadas. Por outro lado, os estudos de isótopos estáveis podem promover um bom detalhamento da estrutura cristalina relacionando diferentes tipos de fluidos associados em um sistema água / mineral bem como sua evolução térmica.

Estudos de termometria utilizando isótopos estáveis podem ser encontrados em trabalhos clássicos como Urey, 1947 e Rumble, 1982. O uso de isótopos como geotermômetros engloba o conceito de partição de dois isótopos estáveis entre duas fases minerais, sendo este independente da pressão envolvida. A condição necessária para aplicar este termômetro é o equilíbrio isotópico entre as duas fases implicando uma importante escolha da escala espacial e precisão para cada caso (Hoefs, 2009).

A geoquímica de isótopos estáveis fornece uma importante contribuição para as ciências da Terra principalmente no final do século passado e principalmente nos últimos 10 anos. Esse status pode ser interpretado por diversos motivos incluindo a capacidade de espécies diferentes do mesmo elemento serem fracionadas entre duas fases minerais coexistentes e suas implicações no sistema físico-químico. Além disso, os procedimentos técnicos evoluíram, bem como a disponibilidade analítica para diversos materiais geológicos além da rapidez para obtenção dos valores isotópicos.

Na literatura atual é possível ter acesso a um volumoso acervo de trabalhos referentes à geoquímica de isótopos estáveis, principalmente nos temas que tangem as condições e mecanismos de formação de rochas e minerais: a fonte de magmas, petróleo, minério, água e fluidos geotérmicos e no campo da geotermometria de magmas, minérios, fluidos e principalmente dados paleoclimáticos.

Muitos estudos foram feitos com a aplicação de isótopos estáveis de carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre em depósitos minerais abordando o problema de gênese, principalmente em sistemas epitermais. A lógica sistemática e convenções para este tema podem ser obtidas nos trabalhos de Ohmoto & Rye (1979); Hoefs (2009) e Seal, (2006) que apresentam um panorama geral para este tema que vai de

encontro a proposta desta revisão e pode ser encontrada também no trabalho de Field and Fifiarek (1985).

A abundância dos principais isótopos estáveis (Tabela 1) em ambientes geológicos é conhecida e discutida em diversos trabalhos: Craig, 1953; Ohmoto & Rye, 1979; Hoefs, 2009 entre outros. O comportamento destes elementos na natureza é comparado a padrões que são definidos para cada sistema isotópico. A composição dos isótopos estáveis de uma amostra é expressa em *per mil* (‰), relativo ao padrão escolhido e pelo símbolo (δ). A precisão de $\delta^{18}\text{O}$, por exemplo, pode variar na ordem de $\pm 2\text{‰}$ ou mais, incluindo o erro instrumental, analítico e de amostragem.

A distribuição de $\delta^{18}\text{O}$ em meteoritos e demais rochas ígneas compreende valores (+3‰ e +7‰), com excessão de riolitos e andesítos e seus correspondentes plutônicos que podem conter valores até +13‰. Em rochas sedimentares do tipo cherts e em carbonatos como calcita e dolomita os valores podem variar de +15‰ até +40‰. Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ em ambientes hidrotermais e em fluidos sulfetados vulcânicos ainda minerais como quartzo, carbonatos e sulfatos podem variar de valores negativos -10‰ até +20‰. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ em ambientes naturais podem ter uma variação mais expressiva tendo valores +10‰ e menor que +10‰ para meteoritos e rochas ígneas. Tendo uma importância significativa nos ambientes vulcânicos e geotermiais com valores negativos 0‰ até -10‰ para carbonatos e gás CO_2 e CH_4 . Como isótopo estável o enxofre assume um papel importante em sistemas epitermais dada a sua relação com o minério na forma de sulfetos e sulfatos. A abundância isotópica total de enxofre derivado de ambiente magmático registrado em rochas ígneas (-3 a +3‰) são próximos aos valores de sulfetos de meteoritos 0‰.

Tabela 1: Abundâncias relativas de isótopos estáveis de carbono, oxigênio e enxofre na Terra – Hoefs, 2009.

<i>Elemento</i>	<i>Isótopo</i>	<i>Peso Atômico (amu)</i>	<i>Abundância (atom %)</i>
CARBONO		12,0110000	
	¹² C	12,0000000	98,90
	¹³ C	13,0033500	1,10
OXIGÊNIO		15,9994000	
	¹⁶ O	15,9949150	99,76
	¹⁷ O	16,9991310	0,04
	¹⁸ O	17,9991600	0,20
ENXOFRE		32,0700000	
	³² S	31,9720705	95,02
	³³ S	32,9714583	0,75
	³⁴ S	33,9678665	4,21
	³⁶ S	35,9670808	0,02

3.5.1 Isótopos de Oxigênio

A primeira sugestão para o uso de isótopos de oxigênio em cosmoquímica foi de Urey et al., (1947), mas a instrumentação apropriada ainda não havia sido desenvolvida. A era moderna dos isótopos de oxigênio em cosmoquímica começou com o estudo de amostras lunares da Apollo, em 1969, e do meteorito Allende, em 1973. As grandes variações ($> +5\%$) em $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ e relações $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e pequenas variações na $^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$ foram primeiramente interpretadas como efeito primordial da nucleossíntese, mas são agora reconhecidos como sendo o resultado de processos químicos no início da história do sistema solar. Assim, os isótopos de oxigênio fornecem evidências para os processos de formação de corpos sólidos e são muito úteis no reconhecimento de alterações aquosas (Clayton, 2008).

A distribuição dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ na Terra pode ser observada na Fig. 8. Isótopos de oxigênio fornecem dados importantes sobre a formação e evolução do Sistema Solar, especialmente para a Terra e outros corpos rochosos que são principalmente constituídas de fases ricas em oxigênio. As interações dinâmicas entre litosfera, hidrosfera, biosfera e atmosfera da Terra são elucidadas por uma riqueza de dados de isótopos de oxigênio, que por sua vez fornecem um modelo para prever os tipos de variações existentes e suas relações entre fonte e temperatura (Clayton, 2008). Valores positivos de $\delta^{18}\text{O}$ na litosfera são promovidos pela tendência de silicatos menos densos e óxido concentrarem ^{18}O relativamente

aos mais densos, e também pela transferência convectiva, a cristalização fracionada, alteração hidrotermal, e outros processos.

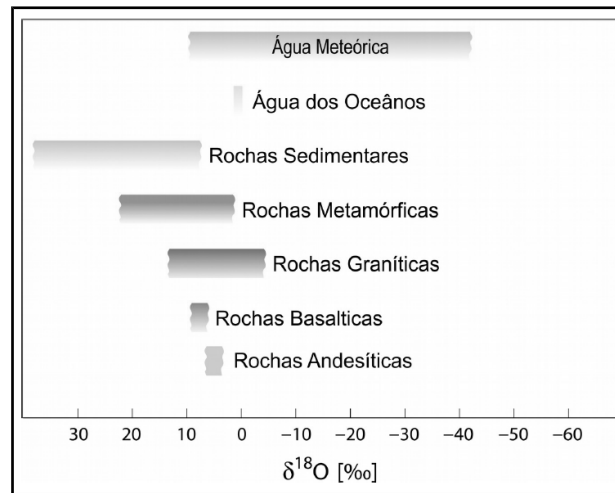


Figura 8: Alguns valores importantes de $\delta^{18}\text{O}$ em materiais terrestres.

3.5.1.1 Água Meteórica

O processo de evaporação da água do mar que possui valores $\delta^{18}\text{O} = 0\text{‰}$, gera enriquecimento em ^{16}O na atmosfera devido à alta pressão de vapor. Esta mudança gera gradativo aumento nos valores isotópicos podendo chegar a $\delta^{18}\text{O} = -13\text{‰}$. Com a evolução desse sistema e o transporte de vapor de ar úmido em resfriamento na direção dos continentes este valor tende a sofrer mudanças com a continua descarga de isótopos pesados decorrente das precipitações (H_2^{18}O). O fracionamento dos isótopos de oxigênio deste sistema pode gerar variações nas composições do vapor atmosférico chegando a -17‰ enquanto os valores de chuva podem variar de -3 a -5‰ . Se a massa de ar move-se em direção aos polos e torna-se mais fria, as chuvas adicionais que se formam irão conter menos ^{18}O que a chuva inicial. A composição isotópica de precipitação média mundial é estimada em $\delta^{18}\text{O} = -4 \text{‰}$ (Craig e Gordon, 1965).

As águas da chuva são fortemente empobrecidas em isótopos pesados de oxigênio e de hidrogênio se comparados às rochas. O $\delta^{18}\text{O}$ e δD de sistemas magmáticos que são a origem de sistemas geotérmicos são geralmente bem mais baixos que aqueles da rocha inicial. Isto reflete a circulação de águas superficiais

afetadas pelo calor da intrusão magmática em células de convecção no meio poroso e as trocas isotópicas entre este fluido quente e a rocha matriz (Albarède, 2001).

3.5.2 Isótopos de Carbono

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ observados nos principais ambientes geológicos podem ser observados na Fig. 9. Os dois grandes reservatórios de carbono da Terra são já bem conhecidos, o carbono mineral e o carbono reduzido de origem biológica, que já é muito bem caracterizado com uma grande variação isotópica: o carbono mineral composto em maior quantidade por isótopos pesados gerando valores de $\delta^{13}\text{C}$ em torno de 0‰, com valores de -5‰ para o reservatório principal de carbono no manto superior (Trumbull et al. 2009) e o carbono de origem biológica e isotopicamente mais leve com valores negativos até -25‰.

O grande fracionamento $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ pode ser promovido pelo processo de separação do carbonato de cálcio em óxido de cálcio e CO_2 . Além disso, pela contribuição de matéria orgânica produzindo CH_4 . Em sistemas fechados que contem estas diferentes espécies de carbono, as mudanças de valores de $\delta^{13}\text{C}$ é resultado de reações de oxidação e redução (Hoefs, 2009). O carbono é um importante elemento no estudo de sistemas epitermais, por exemplo. O CO_2 é o segundo tipo de gás mais abundante em sistemas magmáticos. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ nestes gases em fontes ativas atualmente registram valores -8 e -4 ‰ indicando proveniência mantélica. Muitos processos podem causar alterações de δ no sistema isotópico do carbono tornando o limite difuso entre assinaturas francamente crustais das provenientes do manto. Por outro lado, uma análise nos teores de ^{13}C diretamente de magmas em alta temperatura pode levar a um melhor entendimento destes valores.

Os sítios de coleta onde estes gases estão sendo medidos a longo tempo (25 anos) revelam teores de até -3‰. Esta diferença pode estar relacionada a dois estágios de desgaseificação, um durante a ascensão com equilíbrio de pressão dos magmas e outro derivado dos estágios próximos à superfície envolvendo o processo eruptivo. Com isso os valores mais negativos (até -8‰) tendem a representar zonas afetadas por desgaseificação de um sistema magmático superficial. É visto também, que o empobrecimento em ^{13}C em zonas de mistura entre águas superficiais e

magmáticas pode indicar a maior participação de fluidos superficiais concomitantemente ao aumento da oxidação nestes sistemas.

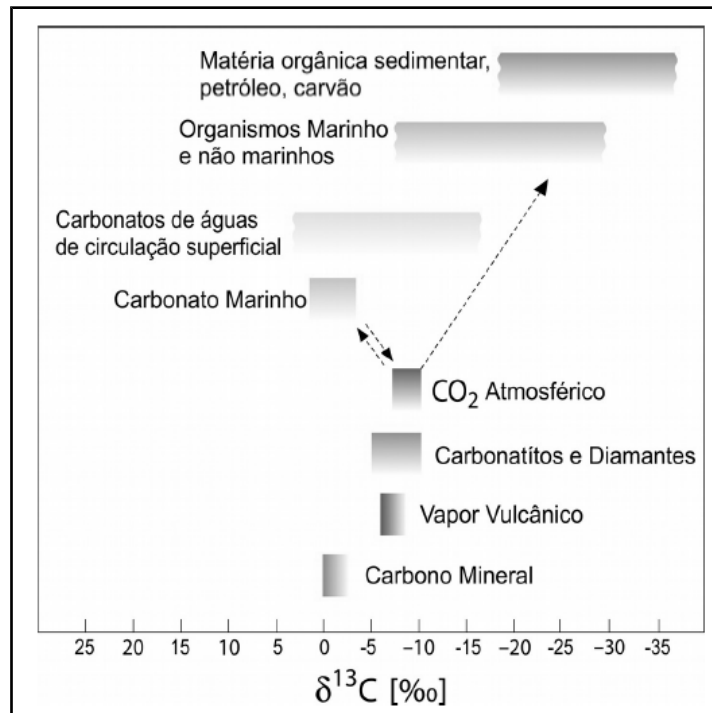


Figura 9: Alguns valores importantes de $\delta^{13}\text{C}$ em materiais terrestres.

3.5.3 Isótopos de Enxofre

Neste capítulo é apresentado um resumo referente aos isótopos de enxofre os quais as abundâncias são citadas a seguir: ^{32}S : 95,02% ; ^{33}S : 0,75% ; ^{34}S : 4,21% ; ^{36}S : 0,02%.

O enxofre está presente em quase todos os ambientes naturais: é um elemento menor em rochas ígneas e metamórficas e na biosfera está presente em carvão e no óleo. Na água dos oceanos está presente como sulfatos e nos sedimentos marinhos ocorre como sulfato e sulfeto. Em depósitos minerais é um importante constituinte não metal e nos evaporitos ocorre como sulfato. As ocorrências cobrem uma larga escala de temperatura e estado de oxidação em diferentes situações geológicas. É elemento maior em sulfetos e sulfatos sendo portanto, evidente a importância deste elemento no estudo de isótopos estáveis (Fig. 10).

3.5.3.1 Enxofre em Depósitos Epitermais

Depósitos pórfiro epitermais são depósitos hidrotermais formados em níveis crustais superficiais. Uma grande variedade de assembleias minerais pode ser formada nestes ambientes refletindo uma evolução térmica (150-350°C) e salinidade variável. Geralmente é observado nestes depósitos a mistura entre diferentes fluidos sendo um rotineiramente de origem meteórica. Em muitos depósitos diferentes fluidos são posicionados ao longo de zonas de fraqueza estrutural na forma de veios e promovem a precipitação de um conjunto específico de minerais, geralmente na forma de polos composicionais sulfetados e carbonáticos. É característico de fluidos hidrotermais em sistemas pórfiro-epitermais a presença de fluidos sulfetados, carbonatados e sulfatados indicando geralmente importantes variações de Ph, Eh e condições variáveis de oxidação do sistema, geralmente migrando de sistemas redutores para oxidantes. Estas condições registram assinaturas de $\delta^{34}\text{S}$ muito variáveis (Ohmoto, 1986 e Hoefs, 2009).

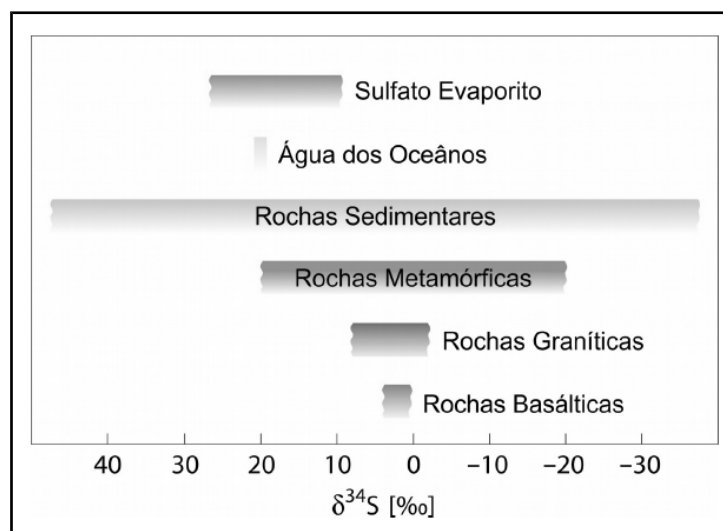


Figura 10: Alguns valores importantes de $\delta^{34}\text{S}$ em materiais terrestres.

Geralmente assembleias envolvendo sulfetos do sistema Cu-Fe-S tendem a conter valores de $\delta^{34}\text{S}$ muito semelhantes ao dos fluidos originais principalmente as assembleias reduzidas (com sulfeto), ou seja, fases como pirita e calcopirita tendem a registrar o sistema em sua temperatura mais alta.

As paragênese posteriores como bornita e calcocita por exemplo, registram condições oxidantes e de temperatura mais baixa. Os valores de $\delta^{34}\text{S}$ podem variar de +1 a -2 ‰ em sistemas com contribuição de fluidos magmáticos e até -8 ‰ para valores com maior contribuição de fluidos oxidados e de mais baixa temperatura. As fases sulfatadas deste sistema são atribuídas aos estágios térmicos finais de baixa temperatura e oxidação alta. Ocorrem geralmente na forma de veios de barita com assinaturas positivas de $\delta^{34}\text{S}$ 10‰.

4. METODOLOGIA

As metodologias utilizadas durante o desenvolvimento desta tese de doutorado foram executadas nos laboratórios do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul durante o período de atividades no Brasil e no laboratório de Isótopos Estáveis da *Université Jean Monnet, Département de Géologie* e análises de química mineral e geoquímica de rocha total na *Université Côte d'Azur – Géoazur* durante o período de atividades na França.

Teores de elementos maiores, menores e traço foram obtidos em amostras de rocha total no *Activation Laboratories Ltd.* – Ontário, Canadá, por espectrometria de emissão atômica (ICP-AES).

4.1 Estratégia de Amostragem e Petrografia

Durante os trabalhos de campo realizados na região de Lavras do Sul e Mina do Seival, dezenas de amostras superficiais de rochas vulcânicas e minério foram coletadas. A amostragem contempla os diferentes tipos litológicos: rochas subvulcânicas e plutônicas, lavas e rochas piroclásticas, com diferentes níveis de alteração hidrotermal. Esta amostragem foi implementada com fragmentos obtidos a partir de núcleos de quatro furos de sondagem que interceptam as sequências vulcânicas da região do Distrito Aurífero de Lavras do Sul e Mina do Seival. Esta amostragem cobre as áreas das Minas identificadas na Figura 3 desta tese.

A análise petrográfica foi realizada em amostras coletadas nos trabalhos de campo em superfície e de fragmentos de testemunhos de sondagem, com microscópio óptico, lupa binocular e também por DR-X. A etapa de microscopia

envolveu a descrição de cerca de 50 lâminas delgadas e amostras polidas incluindo análise de inclusões fluidas em calcita.

4.1 Difractometria de raios X

O objetivo das análises por difratometria de raios X foi a caracterização dos minerais de alteração bem como o controle de mineralogia para análises isotópicas. A escolha das rochas representativas dos processos hidrotermais foi feita através da petrografia e posterior análises por difratometria de raios X para obtenção das composições de rocha total e reconhecer a tipologia e distribuição dos minerais de argila. A moagem em gral de ágata foi executada sob lâmina d'água deionizada para evitar o atrito direto com as partículas e a aplicação de alta pressão e conseqüentemente temperatura na amostra, o que pode modificar a estrutura original dos argilominerais.

O equipamento utilizado é um difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000 com goniômetro θ - θ . A radiação é $K\alpha$ em tubo de cobre nas condições de 40 kV e 25 mA, no Laboratório de Difractometria de Raios X do CPGq-IG-UFRGS. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro para cada tipo de análise são as seguintes: amostra em Pó: 1 segundo para $0,02^\circ$ de degrau do goniômetro de 2° a $72^\circ 2 \theta$; amostra orientada natural: 2 segundos para $0,02^\circ$ de degrau do goniômetro de 2° a $28^\circ 2 \theta$; amostra orientada glicolada: 3 segundos para $0,02^\circ$ de degrau do goniômetro de 2° a $28^\circ 2 \theta$.

4.2 Litogeoquímica

A etapa de preparação de amostras foi executada no Anexo do Laboratório de Geologia Isotópica do IG/UFRGS e no Laboratório de litopreparação da Université de Nice – Campus Valrose. Uma parte significativa das amostras foi analisada no Activation Laboratories Ltd., Ontario, Canadá, através de *fusion inductively coupled plasma emission spectrometry* (FUSICP-ES) e *fusion inductively coupled plasma mass spectrometry* (FUS-ICP-MS).

4.2.1 Análises Pontuais

Com o objetivo de obter teores de ETR e traço foram preparados concentrados das principais fases minerais e de rocha total (perfis de variação

química) a fim de entender a influência na mobilidade química durante o processo de alteração hidrotermal. Para esta etapa foram separadas amostras de silicatos, carbonato, barita e zonas com diferentes graus de alterações hidrotermais. Para dissolução de amostras foi utilizada a sala “branca” da Faculdade de Ciências Valrose e seguindo o seguinte método:

- a) Pesagem de 100 mg de rocha total ou de concentrado de minerais em balança de precisão;
- b) Ataque com ácido fluorídrico (HF) e ácido nítrico (HNO_3) 2-3 ml;
- c) A reação é feita em recipiente hermeticamente fechado a 100°C , por 3 dias (mínimo);
- d) Após a reação é executada a evaporação da solução e o resíduo é atacado com ácido clorídrico (HCL) e o resíduo sólido (se existir) é atacado novamente com ácido bórico (HBO_3);
- e) A solução é recuperada em uma proveta que é levada ao ICP-MS (Elan DRCII);
- f) A dosagem é feita para obter dados com teores de 0,1 – 100 ppb;

4.3 Separação Mineral

A etapa de triagem de minerais para análises químicas e isotópicas pode ser dividida pelos seguintes estágios de preparação:

- a) Limpeza e corte de seções próprias para separação de cada fase mineral (rocha total, volume = 10x o tamanho do maior cristal da rocha);
- b) Fotografia para catálogo e controle de amostragem e pesagem;
- c) Utilização de “gral de ágata” para fragmentação inicial da amostra e geração de diferentes granulometrias: cascalho fino, >300 mesh, >200 mesh, >150 mesh, >100 mesh, <50 mesh;
- d) Limpeza das frações minerais com água destilada e álcool 99%;
- e) Limpeza profunda utilizando ultrassom (NEY – ULTRASONIK 104H). A limpeza com ultrassom gera concentrados de cristais e micro fragmentos de rocha maiores que 100 mesh extremamente limpos o que facilita a sua identificação;
- f) A fração menor que 50 mesh (nas amostras de rocha total) é pesada (± 500 mg) e armazenada em pote plástico hermeticamente fechado e identificado;

- g) As frações maiores que 100 mesh são analisadas em lupa binocular LEICA-MS 5;
- h) Para separação de minerais através de susceptibilidade magnética é utilizado o equipamento de separação magnética (FRANTZ – ISODINAMIC MAGNETIC SEPARATOR – MODEL L-1) – onde são gerados diferentes concentrados conforme o espectro magnético desejado. Nesta etapa do trabalho é possível gerar concentrados puros de carbonatos, sulfatos e silicatos, bem como dos minerais extremamente magnéticos;
- i) Com a utilização de lupa binocular são preparados os diferentes concentrados minerais para diferentes análises, sendo a quantidade mínima de 30mg cada fase mineral;
- j) Para determinadas fases onde é possível e necessária a coleta das amostras *in situ* são utilizadas uma serra de precisão e uma broca diamantada;
- k) Os sulfetos foram concentrados com base na diferença de densidade utilizando líquidos densos (Bromofórmio).

4.4 Extração de Oxigênio e Carbono

A etapa de extração de O, e C de silicatos e carbonatos foi possível através da cooperação entre a Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Brasil e Universidade Jean Monnet (UJM) – St. Etienne – França.

O sistema de extração sobre a linha de vácuo para **oxigênio** em silicatos é feito nas amostras (sendo duas, padrões internacionais, quartzo ou plagioclásio) por seção com duração de 3 dias.

Dia 1

- a) Pesagem de 7-8 mg de amostra de silicato;
- b) Utiliza-se um tubo para introduzir a amostra no interior da cápsula onde se dá a reação que libera o oxigênio do silicato;
- c) A amostra permanece neste ponto por 12 horas a 250°C com geração de vácuo. Todos os gases superficiais são eliminados e a amostra que será analisada é a mais representativa possível;

Dia 2

- a) A amostra é mantida sob uma temperatura de -180°C (nitrogênio líquido) e é feita a injeção de 150 mg de BrF_5
- b) Após a retirada do nitrogênio líquido a amostra é mantida no vácuo e o bombeamento é fechado (não é possível o contato de qualquer quantidade de BrF_5 com a atmosfera devido ao fato de ele ser extremamente reativo);
- c) O sistema é mantido a 600°C por 12 horas.

Dia 3:

- a) É feito um novo aprisionamento do BrF_5 restante e a amostra dissolvida, sendo que o oxigênio permanece na cápsula;
- b) O oxigênio é liberado e aprisionado em uma segunda parte da linha de vácuo e o BrF_5 é liberado e armazenado;
- c) Nesta etapa é utilizado um bastonete de grafite em alta temperatura e ocorre a formação de CO_2 ;
- d) Através de aprisionamento com Nitrogênio Líquido o CO_2 é conduzido a uma ampola preservada em vácuo;
- e) A totalidade de oxigênio retido no final da linha é 100% derivada dos cristais de silicatos introduzidos no início do processo;

O sistema de extração de **carbono** sobre a linha de vácuo é feito em 10 amostras (sendo 2 o padrão internacional NBS-19) por seção com duração de 2 dias.

Dia 1

- a) Dosagem de 2.0 ml de ácido fosfórico H_3PO_4 105.72% ($d=1.903$) em uma proveta de 15 cm x 2,5cm diâmetro;
- b) Pesagem de 2-3 mg de amostra de calcita em pó em balança de precisão, e depositada em uma pequena ampola de 4 cm x 0,5 cm de diâmetro;
- c) Montagem da ampola acoplada ao tampão hermético de forma a não misturar amostra/ácido;
- d) Acoplamento da proveta a torneira primária da linha de vácuo;

- e) Abertura de todas as torneiras e inicia-se o bombeamento, até um vácuo mínimo de 10⁻⁴ milibar;
- f) O vácuo ideal é atingido após 4 horas de desgaseificação total do ácido fosfórico (esta etapa é auxiliada pelo aquecimento a cada 2 horas da proveta até 200°C durante 30 segundos com o auxílio de um soprador térmico);
- g) Após alcançar o vácuo ideal as amostras são colocadas em banho a 25°C por 20 min;
- h) Após a estabilização da temperatura, mistura-se o pó de calcita ao ácido gerando a reação (*) que libera o CO₂. Esta etapa dura 12 horas em banho a 25°C.



Dia 2

- a) A proveta hermeticamente fechada com o vácuo preservado é acoplada a linha de carbonato na torneira principal;
- b) O bombeamento é iniciado até o vácuo ser recuperado (10⁻⁴ milibar);
- c) São preparados dois recipientes com Nitrogênio Líquido para fazer o aprisionamento do CO₂ + H₂O sólido no tubo em “U”. Um dos recipientes é misturado a álcool 99% para a temperatura chegar a – 90°C;
- d) A amostra é liberada (CO₂g + H₂Og) e aprisionada pelo Nitrogenio Líquido 10% no tubo em “U”;
- e) É feito o bombeamento primário para a retirada do excesso de gases não condensáveis, é substituído o Nitrogênio Líquido pela mistura a -90 °C e ocorre a liberação do CO₂;
- f) É preparado um recipiente com 150 ml de Nitrogênio Líquido para o aprisionamento do CO₂ g;
- g) Na extremidade da linha de extração é feito o aprisionamento do CO₂ sólido na extremidade da ampola;
- h) A ampola é fundida com maçarico a base de gás e oxigênio e a amostra de CO₂ g é obtida.

As amostras obtidas na extração de CO₂ são analisadas através de espectrômetro de massa ICO-OES OPTIMA 7300 DV et ICP-MS ELAN DRCII através da inserção das ampolas com gás em um recipiente acoplado a máquina. As

análises e obtenção das razões isotópicas nesta etapa do trabalho é bastante controlada e a confiabilidade do resultado excelente devido ao fato de o laboratório estar em plena rotina analítica.

4.5 Análise de Enxofre em Sulfetos e Sulfatos

Para análise de isótopos de enxofre são utilizados 0,070 mg de amostra de sulfetos que são pesados em balança de extrema precisão. Para cada conjunto de 24 amostras são incluídos 10 padrões de forma intercalada. Para as amostras de sulfatos é adicionado um solvente que catalisa a fusão. Estas análises são obtidas diretamente no espectrômetro de massa, não é necessário o processo de extração.

As amostras de sulfatos é reajuntado um solvente que favorece a totalidade de fusão. Estas análises são obtidas diretamente na máquina (ICO-OES OPTIMA 7300 DV et ICP-MS ELAN DRCII) e não é necessário o processo de extração e as razões isotópicas são feitas através de um espectrômetro de massa acoplado.

5. REFERÊNCIAS

Albarède, F., 2001. "La géochimie". Gordon & Breach, Paris, 190 p.

Almeida, D.P.M., Chemale, F., & Machado, A., 2012. Late to Post-Orogenic Brasiliano-Pan-African Volcano-Sedimentary Basins in the Dom Feliciano Belt, Southernmost Brazil. *Petrology - New Perspectives and Applications*.

Almeida, F.F.M., 1969. Diferenciação tectônica da Plataforma Brasileira. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 23, Anais, pp. 24-46.

Basei, M.A.S., Neves, B.B.B., Siga, O., Babinski, M., Pimentel, M.M., Gaeta Tassinari, C. C., Cordani, U.G. 2010. Contribution of SHRIMP U–Pb zircon geochronology to unravelling the evolution of Brazilian Neoproterozoic fold belts. *Precambrian Research* 183, 112–144.

Bongiolo, E.M., Patrier–Mas, P., Mexias, A.S, Beaufort, D., Formoso, M.L.L., 2008. Spatial and temporal evolution of hydrothermal alteration at Lavras do Sul, Brazil: evidence from dioctahedral clay minerals. *Clays and Clay Minerals* 56, 222–243.

Bongiolo, E.M., Renac, C., Mexias, A.S., Gomes, M.E.B., Ronchid, L.H., Patrier–Mase, P., 2011. Evidence of Ediacaran glaciation in southernmost Brazil through magmatic to meteoric fluid circulation in the porphyry–epithermal Au–Cu deposits of Lavras do Sul. *Precambrian Research* 189, 404– 419.

Bonorino, F.G. 1959. Hydrothermal Alteration in the Front Range Mineral Belt, Colorado. *Bulletin of the Geological Society of America* 70, 53-90.

Browne, P.R.L. & Ellis, A. J., 1970. The Ohaki–Broadlands hydrothermal area, New Zealand: mineralogy and related geochemistry. *Am. J. Sci.* 269, 97–131.

Carvalho, P.F., 1932. Reconhecimento Geológico do Estado do Rio Grande do Sul. *Boletim do Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil* 66, 1–72.

Chemale Jr., F., 2000. Evolução geológica do Escudo Sul–rio–grandense. In: Holz, M., De Ros, L.F. (Eds.), *Geologia do Rio Grande do Sul*. CIGO/UFRGS, Porto Alegre, 13–52.

Clayton R. N., 2008. Oxygen Isotopes in the Solar System – A Historical Perspective, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 68, 5-14.

Cordani U.G., Milani E.J., Thomaz Filho A., Campos D.A. (Eds.), *Tectonic Evolution of South America*. 2000, 19–40.

Craig H, Gordon L, 1965. Deuterium and ^{18}O variations in the ocean and the marine atmosphere. In: *Symposium on marine geochemistry*. Graduate School of Oceanography, Univ. Rhode Island 3, 277.

Craig H., 1953. The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 3, 53–92.

De Brito Neves, B.B., & Fuck, R.A. 2013. Neoproterozoic evolution of the basement of the South-American platform. *Journal of South American Earth Sciences* 47, 72–89.

Elders, W.A. 1977. Petrology as a Practical tool in Geothermal Studies. Geothermal Resources Council, Transactions 1, 85-87.

Field C.W, Fifarek R.H., 1985. Light stable-isotope systematics in the epithermal environment. *Rev. Econ. Geol.*, 2, 99-128.

Fontana, E., Mexias, A.S., Renac, C., Nardi, L.V.S., Lopes, R.W., Gomes, M. E. B., Barats, A., 2016b. Hydrothermal Alteration of Volcanic Rocks in Seival Mine Cu–Mineralization – Camaquã Basin – Brazil (Part II): Mass Balance Chemical Modelling and Stable Isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$). *Journal of Geochemical Exploration*, submitted manuscript.

Fontana, E., Mexias, A.S., Renac, C., Nardi, L.V.S., Lopes, R.W., Gomes, M.E.B., Barats, A., 2016. Hydrothermal Alteration of Volcanic Rocks in Seival Mine Cu–Mineralization – Camaquã Basin – Brazil (Part I): Chloritization Process and Geochemical Dispersion in Alteration Halos. *Journal of Geochemical Exploration*, *submitted manuscript*.

Fragoso Cesar A.R.S., Fambrini G.L., Paes de Almeida R., Pelosi A.P.M.R., Janilcian L, Riccomini C., Machado R., Nogueira A.C.R., Saes G.S. 2000. The Camaquã extensional basin: Neoproterozoic to early Cambrian sequences in southernmost Brazil. *Revista Brasileira de Geociências* 30, 438-441.

Fragoso–Cesar, A.R.S, Faccini, U.F., Paim, P.S.G., Lavina, E.L., Altamirano, J.A.F., 1985. Revisão na estratigrafia das molassas do Ciclo Brasileiro no Rio Grande do Sul. *Anais do Simpósio Sul–Brasileiro de Geologia*, Florianópolis, pp. 477–491.

Frei, R., 1995. Evolution of mineralizing fluid in the porphyry copper system of the Skouries deposit, northeast Chalkidiki (Greece): Evidence from combined Pb-Sr and stable isotope data. *Economic Geology* 90, 746–762.

Gastal M.C., Teixeira W., Lafon J.M., Remus M.V.D. 2005. Geocronologia $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ do complexo intrusivo Lavras do Sul, RS. In: 3º Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados. Cabo Frio, Resumo expandido, 6p.

Gastal M.C.P. and Lafon J.M. 2001. Novas Idades $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e Geoquímica Isotópica Nd-Sr para Granitóides Shoshoníticos e Alcalinos das Regiões de Lavras do Sul e Taque-rembó, RS. In: SBGq, Congr. Bras. de Geoquímica, 1º Simp. de Geoquímica dos Países do Mercosul, 8, Anais, RS 094, p.7, CD-ROOM.

Gastal, M.C.P, Ferreira, F.J.F., Cunha, J.U. da, Esmeris, C., Koester, E., Raposo, M.I.B, Rossetti, M.M.M., 2015. Alojamento do granito Lavras e a mineralização aurífera durante evolução de centro vulcano-plutônico pós-colisional, oeste do Escudo Sul-riograndense: Dados geofísicos e estruturais. *Brazilian Journal of Geology* 45, 217–241.

Gastal, M.C.P., 1999. The alkaline and shoshonitic intrusives in the region of the Taquarembó Plateau, southern Brazil: Are they genetically related?. *Brazilian Journal of Geology* 29, 85–98.

Gastal, M.C.P., and Lafon, J.M., 1998. Gênese e evolução dos granitóides metaluminosos de afinidade alcalina da porção oeste do escudo Sul-riograndense: geoquímica e isótopos de Rb–Sr e Pb–Pb. *Brazilian Journal of Geology* 28, 9–28.

Gastal, M.C.P., Lafon, J.M., Hartmann, L.A., Koester, E., 2005. Sm–Nd isotopic compositions as a proxy for magmatic process during the Neoproterozoic of the southern Brazilian Shield. *Journal of South American Earth Science* 18, 255–276.

Goldfarb, R.J., Groves, D.I., & Gardoll, S., 2001. Orogenic gold and geologic time: A global synthesis: *Ore Geology Reviews*, v. 18, p. 1–75.

Hallinan S.E., Mantovani M.S.M., Shukowsky W., Braggion I Jr. 1993. Estrutura do Escudo Sul-Brasileiro: uma revisão através de dados gravimétricos e magnetométricos. *Revista Brasileira de Geociências* 23, 201–214

Hasui, Yocitero, 2011, Ciclos tectônicos do Brasil. In: Frantz J.C.; Marques J.C.; Jost, H.. (Org.). *Contribuições à Metalogenia do Brasil*. 1 ed. Porto Alegre: UFRGS/Instituto de Geociências pp. 7-25.

Heinrich, C.A., 2005. The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: A thermodynamic study: *Mineralium Deposita* 39, 864–889.

Henley, R.W., 1985. The geothermal framework of epithermal deposits, in: BERGER, B. R., and Bethke, P.M. (Eds.), *Geology and Geochemistry of Epithermal Systems*. *Reviews in Economic Geology* 2, 1–24.

Hoefs J., 2009. *Stable Isotope Geochemistry* (Springer, Sixth Edition) 285p.

Holdsworth, R.E., Handa, M., Miller, J.A., and Buick, I.S., 2001. Continental reactivation and re-working: An introduction: Geological Society, London, Special Publication 184, 1–12.

Hronsky, J.M.A., Groves, D.I., Loucks, R.R., and Begg, G.C., 2012, A unified model for gold mineralisation in accretionary orogens and implications for regional-scale exploration targeting methods: *Mineralium Deposita*, v. 47, p. 339–358.

Jaireth, S. & Huston, D., 2010, Metal endowment of cratons, terranes and districts: Insights from a quantitative analysis of regions with giant and super-giant deposits. *Ore Geol. Rev.* 38, 288–303.

Janikian, L., Almeida, R.P., Fragoso–Cesar, A.R.S., Martins, V.T.S., Dantas, E.L., Tohver, E., McReath, I., D'Agrella–Filho, M.S., 2012. Ages (U–Pb SHRIMP and LA–ICP–MS) and stratigraphic evolution of the Neoproterozoic volcano–sedimentary

successions from the extensional Camaquã Basin, Southern Brazil. *Gondwana Research* 21, 466–482.

Kerrich, R., and Wyman, D., 1990. Geodynamic setting of mesothermal gold deposits: An association with accretionary tectonic regimes: *Geology* 18, 882–885.

Krantz, W.R., 1988. Multiple fault sets and three-dimensional strain: Theory and application: *Journal of Structural Geology* 10, 225–237.

Lawley, C., Imber J., & Selby D., 2013. Structural Controls on Orogenic Au Mineralization During Transpression: Lupa Goldfield, Southwestern Tanzania *Economic Geology* 108, 1615–1640.

Leinz, V., 1946. Teores em ouro e prata no minério de Cobre de Camaquã e Seival, Município de Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul. *Min. e Metal.* 9, 1–60.

Leite, J.A.D., 1995. Datação SHRIMP U/Pb em zircões e o exemplo de dois corpos graníticos contrastantes no Escudo Sul-riograndense. *Resumos Expandidos, 6º Simpósio Sul-brasileiro de Geologia/1º Encontro do Cone Sul, Porto Alegre.* p.5–9.

Lima, E.F., and Nardi, L.V.S., 1998. The Lavras do Sul shoshonitic association: implications for origin and evolution of eoproterozoic shoshonitic magmatism in southernmost Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 11, 67–77.

Lima, E.F., 1995. *Petrologia das Rochas Vulcânicas e Hipoabissais da Associação Shoshonítica de Lavras do Sul – ASLS, RS.* Doctoral Thesis. IGC–UFRGS, Porto Alegre, 338 pp.

Lima, E.F., and Nardi, L.V.S., 1992. O magmatismo shoshonítico no estado do Rio Grande do Sul. Uma revisão. *Pesquisas em Geociências* 19, 190–194.

Liz, J.D., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., 2009. Avaliação de fontes magmáticas de series shoshoníticas pós-colisionais com base na normalização pela Associação

Shoshonítica de Lavras do Sul – aplicação de Sliding Normalization. *Brazilian Journal of Geology* 39, 55–66.

Liz, J.D., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., 2009. Avaliação de fontes magmáticas de series shoshoníticas pós-colisionais com base na normalização pela Associação Shoshonítica de Lavras do Sul – aplicação de Sliding Normalization. *Brazilian Journal of Geology* 39, 55–66.

Lopes, W.R., Fontana E., Mexias A.S., Gomes M.E.B., Nardi L.V.S., Renac, C., 2014. Caracterização petrográfica e geoquímica da sequência magmática da Mina do Seival, Formação Hilário (Bacia do Camaquã – Neoproterozóico), Rio Grande do Sul, Brasil. *Revista Pesquisas em Geociências* 41, 51–64.

Maraschin, A.J., Mizusaki, A.M.P., Zwingmann, H., Borba, A.W., Sbrissa, G.F., 2010. Illite authigenesis in sandstones of the Guaritas Allogroup (Early Paleozoic): implications for the depositional age, stratigraphy and evolution of the Camaquã Basin (Southern Brazil). *Journal of South American Earth Science* 29, 400–411.

Matté, V., Sommer, C.A., Lima, E.F. de, Philipp, R.P., & Basei, M.A.S., 2016. Post-collisional Ediacaran volcanism in oriental Ramada Plateau, southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 71, 201–222.

Menegat, R.; Femandes, L.A.D., 2003. Bacia pós-orogênicas do Escudo Sul-riograndense: contexto tectônico e arcabouço estratigráfico. In: I Encontro sobre a estratigrafia do Rio Grande do Sul: Escudo e Bacias, pp 123-130.

Mexias, A. S. 1990. O Sistema Hidrotetal Fóssil de Volta Grande - Lavras do Sul/RS. Porto Alegre. 182 p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Mexias, A. S., Formoso, M.L.L., Meunier, A., Beaufort, D., 1990. Composition and crystallization of corrensite in volcanic and pyroclastic rocks of Hilário Formation (RS) Brazil. *Sciences Géologiques* 88, 135–143.

Mexias, A.S., Bongiorno, E.M., Gomes, M.E.B., Formoso, M.L.L., Frantz, J.C., 2007. Alterações hidrotermais e mineralizações nas rochas da Associação Plutono–Vulcano–Sedimentar da região de Lavras do Sul–RS, in: Ianuzzi, R., Frantz, J.C. (Eds.), 50 Anos de Geologia: Instituto de Geologia, Contribuições. Ed Comunicação e Identidade, Porto Alegre, pp. 143–159.

Müller, I.F., Nardi, L.V.S., Lima, E.F., Mexias, A.S., 2012. Os diques latílicos portadores de ouro e sulfetos da Associação Shoshonítica de Lavras do Sul – RS: Petrogênese e Geoquímica. *Revista Pesquisas em Geociências* 39, 173–191.

Nardi, L.V.S., Lima, E.F., 2000. Hybridisation of mafic microgranular enclaves in the Lavras Granite Complex, southernmost Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 13, 1-12.

Nardi, V.S.N. and Lima, E.F., 1985. A Associação Shoshonítica de Lavras do Sul, RS. *Brazilian Journal of Geology* 15, 139–146.

Ohmoto, H. & Rye, R.O. 1986. Isotope of sulfur and carbon, in Barnes, H. L. Ed., *Geochemistry of Hydrothermal deposits*, John Wiley & Sons, 509-567.

Ohmoto, H., and Rye, R.O., 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes, H.L. (Ed.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, second ed. John Wiley & Sons, pp. 509–567.

Oliveira, C.H.E. de, Jelinek, A.R., Chemale, F., Bernet, M., 2016. Evidence of post-Gondwana breakup in Southern Brazilian Shield: Insights from apatite and zircon fission track thermochronology. *Tectonophysics* 666, 173–187.

Paim, P.S.G.; Chemale Jr., F.; Lopes, R.C., 2000. A Bacia do Camaquã. In: Holz, M., De Ros, L.F. (Eds.) *Geologia do Rio Grande do Sul*, CIGO-UFRGS, 231-274.

R.W. Henley & A.J. Ellis, 1983. *Geothermal Systems Ancient and Modern: A Geochemical Review*, Earth-Science Reviews, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - Printed in The Netherlands 19, 1-50.

Remus, M.V.D., Hartmann, L.A., McNaughton, N.J., Groves, D.I., and Reischl, J.L. 2000a. Distal Magmatic-Hydrothermal Origin for the Camaquã Cu (Au-Ag) and Santa Maria Pb, Zn (Cu-Ag) Deposits, Southern Brazil. *Gondwana Research* 3, 155–174.

Ribeiro, M., and Fantinel, L.M., 1978. Associações petrotectônicas do Escudo Sul-Riograndense: I Tabulação e distribuição das associações petrotectônicas do Escudo do Rio Grande do Sul. *Inheringia Serviço Geológico* 5, 19–54.

Richards J.P. 2013. Giant ore deposits formed by optimal alignments and combinations of geological processes - *Nature Geoscience* 6, 911–916.

Rowland J.V., Simmons S.F., 2012. Hydrologic, Magmatic, and Tectonic Controls on Hydrothermal Flow, Taupo Volcanic Zone, New Zealand: Implications for the Formation of Epithermal Vein Deposits, *Economic Geology* 107, 427–457.

Rumble, J.D. III., 1982. Stage isotope fractionation during metamorphic devolatilization reactions, in *Characterization of Metamorphism through Mineral Equilibria*. *Rev. Mineral.* 10, 327-53.

Saalmann, K., Gerdes, A., Lahaye, Y., Hartmann, L.A., Remus, M.V.D., 2011. A multiple accretion at the eastern margin of the Rio de la Plata craton: the prolonged Brasiliano orogeny in southernmost Brazil. *International Journal of Earth Sciences* 100, 355–378.

Seal R.R. II, Rye, R.O., Alpers C.N., 2000. Stable isotope systematics of sulphate minerals. *Rev. Mineral Geochem.* 40, 541-602.

Sillitoe, R.H., 2010. *Porphyry Copper Systems* Society of Economic Geologists, Inc. *Economic Geology* 105, 3–41.

Skinner, B.J. 1997. Hydrothermal Mineral Deposits. What We Do and Don't Know. In: Barnes, H. L. (ed.). *Geochemistry of Hidrotermal Ore Deposits*. London, John Wiley. p.1-26.

Sommer, C.A., Fernandes de Lima, E., Nardi, L.V.S., Figueiredo, A.M.G., Pierosan, R. 2005. Potassic and low- and high-Ti mildly alkaline volcanism in the Neoproterozoic Ramada Plateau, southernmost Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 18, 237–254.

Sommer, C.A., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., Liz, J.D., Waichel, B.L., 2006. The evolution of Neoproterozoic magmatism in southernmost Brazil: shoshonitic, high-K tholeiitic and silica-saturated, sodic, alkaline volcanism in post-collisional basins. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 78, 573–589.

Stern, C.R., Skewes, M.A. & Arevalo, 2011. A. Magmatic evolution of the giant El Teniente Cu–Mo deposit, Central Chile. *J. Petrol.* 52, 1591–1617.

Trumbull RB, Yang J-S, Robinson PT, Di Pierro S, Vennemann T, Weidenbeck M, 2009, The carbon isotope composition of natural SiC (moissanite) from Earth's mantle: new discoveries from ophiolites. *Lithos* 113, 612-620.

Ulrich, T., and Heinrich, C.A., 2001. Geology and alteration geochemistry of the porphyry Cu-Au deposit at Bajo de la Alumbrera, Argentina. *Economic Geology* 96, 1719–1742.

Urey, H. C., 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances, *Journal of the Chemical Society* 562-581.

Wildner, W., Ramgrab, G.E., Lopes, R.C., Iglesias, C.M.F., 2008. *Geologia e Recursos Minerais do Rio grande do Sul. Escala 1 750000*. CPRM – Serviço geológico do Brasil, Porto Alegre, CD ROM.

ANÁLISE INTEGRADORA DOS MANUSCRITOS SUBMETIDOS

MANUSCRITO 1:

Hydrothermal Alteration of Volcanic Rocks in Seival Mine Cu–Mineralization – Camaquã Basin – Brazil (Part I): Chloritization Process and Geochemical Dispersion in Alteration Halos. (Journal of Geochemical Exploration)

A Mina Seival esta situada na porção NE do Distrito Aurífero de Lavras do Sul. As minas são hospedadas por rochas vulcanogênicas de idade Neoproterozóica, que fazem parte da seqüência vulcano-sedimentar pós-colisional da Bacia de Camaquã. A mineralização ocorre em rochas vulcânicas e sub-vulcânicas shosoníticas da Associação Shoshonítica de Lavras do Sul. São de composição intermediária e apresentam intensa alteração hidrotermal. A mineralização ocorre principalmente na forma de bornita, calcocite, covellita, chalcopirita e em fases supergênicas como malaquita.

A ocorrência de minérios é sempre controlada por fraturas. O minério está associado a processos de cloritização, que produziram esmectita, clorita / esmectite (C/S) e corrensite, além de ganga, principalmente calcita e barita. No ***Manuscrito 1*** foram utilizados, mapeamento geológico, descrição e amostragem de furos de sondagem, petrografia, microscopia eletrônica, difração de raios-X para caracterização de frações de argila e geoquímica de rocha total para entender a distribuição espacial e cronologia relativa dos produtos hidrotermais de diferentes litologias em zonas mineralizadas. A atividade de fluidos pós-magmáticos e a alteração hidrotermal de baixa temperatura que produziu esmectita → C/S → clorita e corrensite e posterior carbonato modificaram os teores de elementos menores, traço e elementos de terras raras (REE).

Os resultados deste trabalho sugerem a formação de halos de alteração hidrotermal marcados pela presença de anomalias de cobre e formação de associações específicas de argilominerais. Nos halos de alteração, os sulfetos de Cu com influência supergênica estão relacionados à circulação de fluidos hidrotermais tardios. As variações de pH e os materiais sulfetados estão relacionados a dispersão de metais em torno das estruturas verticais.

Podemos sugerir com este artigo a presença de um processo de albitização e cristalização de esmectita precoce relacionada a fluidos magmáticos tardios. Por outro lado os sulfetos de Cu, principalmente a bornita esta associada ao processo de cloritização na forma de halos de alteração. Contudo, é observado que a alteração hidrotermal esta relacionada a dispersão de metais com influência principalmente de mudanças nas condições de oxidação.

MANUSCRIT 2:

Hydrothermal Alteration of Volcanic Rocks in Seival Mine Cu–Mineralization–Camaquã Basin–Brazil (Part II): Mass–balance Chemical Modelling and Stable Isotope ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$) values. (Journal of Geochemical Exploration)

O **Manuscrito 2** apresenta uma continuidade do estudo da alteração hidrotermal, bem como um aprofundamento do estudo geoquímico do efeito do hidrotermalismo em rochas vulcânicas.

As mineralizações de cobre da Mina do Seival estão relacionadas a um ambiente epitermal em uma seqüência vulcânica associada a evolução da Associação Shoshonítica de Lavras do Sul. O sistema hidrotermal regional magmático com influência de fluidos meteóricos estão associados a formação de argilas (esmectite, C/S e corrensite), calcita e barita em halos de alteração. Diferentes cálculos de balanço de massa são apresentados neste trabalho para estimar mudanças químicas relacionadas a texturas vulcânicas e tipos de alteração, ao mesmo tempo em que são consideradas as mudanças químicas observadas nas rochas alteradas e não alteradas. Os cálculos do balanço de massa identificam que a maioria dos elementos derivados da alteração e formação de argilas estão relacionados à alteração propilítica em um sistema químico fechado para elementos como Si, Al, Fe e Mg.

Os valores de isótopos estáveis ilustram a evolução de fluidos magmáticos iniciais até meteóricos tardios com misturas com fontes isotópicas atmosférica e produto de degaseificação de lavas andesíticas. Estas observações suportam o modelo do sistema epitermal com enriquecimento tardio de Cu relacionando precipitação de calcite e fluidos ricos em H_2S e SO_4 .

Podemos sugerir neste estudo uma evolução para os fluidos tardi a pós-magmáticos com influência meteórica estimada por assinaturas de isótopos estáveis. A alteração propilítica em um sistema químico fechado foi definida por cálculos de balanço de massas e um enriquecimento tardio de cobre esta relacionado com fluidos hidrotermais epitermais.

Manuscrit 3:

Sulfur isotopes and base metal deposits in the Camaquã Basin, Sul–Rio–Grandense Shield, Brazil

A Bacia do Camaquã no Sul do Brasil possui idades Cambrianas até Ordovicianas, e hospeda importantes depósitos de Cu, Au, Pb e Zn relacionados com alteração hidrotermal relacionada a sistemas do tipo pórfiro-epitermal, sempre associados com intrusões ígneas e contato metamórfico em seqüências vulcânicas.

O **Manuscrito 3** apresenta valores de isótopos de enxofre de sulfetos de Cu e Fe e barita nos diferentes contextos hidrotermais, metamórficos e magmáticos durante o desenvolvimento da Bacia de Camaquã. Os dados já publicados (Caçapava e Minas do Camaquã) aliados a novos dados de $\delta^{34}\text{S}$ em Lavras do Sul e Mina do Seival possibilitaram a reconstrução da fonte magmáticas, sedimentares e metassimetares do enxofre responsável pela deposição de metais de base na Bacia de Camaquã.

Estas reconstruções usam domínios de temperatura associados à evolução da alteração hidrotermal nas diferentes localidades e indicam condições pórfiro-epitermais com fluidos, conforme sugerido pelos isótopos de S, e fontes magmáticas com contribuições variáveis de fluidos meteóricos e fluidos predominantemente compostos por SO_4 . Os valores de isótopos de S de Lavras do Sul e na região da Mina do Seival que são associados a diques compostos parecem representar pulsos de um sistema magmático e por tanto, fontes magmáticas em evolução associadas a fluidos meteóricos. Este sistema magmático multi-intrusivo pode estar relacionado com a condição pós-colisional prevalecente durante o período Ediacariano.



Este trabalho permite avaliar a mistura entre fluidos magmáticos e meteóricos nas zonas superficiais de sistemas epitermais Ediacaranos. Além disso, a atividade bacteriana destes ambientes poderia ter gerado H_2S empobrecido em ^{34}S . A

composição dos fluidos vulcânicos representam indicam condições físico-químicas relacionadas a um sistema pórfiro-epitermal de Cu-Au em ambiente pós-colisional no Escudo Sul-Riograndense.

O contexto tectônico, a relação de ambientes pórfiro-epitermais com intrusões ígneas Ediacaranas e a própria evolução do sistemas magmáticos multi-intrusivos é similar ao observado em zonas contendo hidrotermalismo e mineralizações de Cu, Pb, Zn e outros metais no Cinturão Gariep - Namibia.

MANUSCRITO SUBMETIDO**MANUSCRITO 1**

Submetido a Journal of Geochemical Exploration

Assunto GEXPLO4707 - Editor decision - revise
Remetente J. Geochemical Exploration 
Para eduardo.fontana@ufrgs.br 
Data 2016-09-13 00:25

Dear Dr. Fontana,

I can now inform you that the reviewers and editor have evaluated the manuscript "Hydrothermal Alteration of Volcanic Rocks in Seival Mine Cu-Mineralization - Camaquã Basin - Brazil (Part I): Chloritization Process and Geochemical Dispersion in Alteration Halos." (Dr. Eduardo Fontana). As you will see from the comments below and on <http://ees.elsevier.com/gexplo/>, publication in its present form is not recommended, and major revision is being requested.

Please consider the reviews to see if revision would be feasible. To facilitate further review, add line numbers in the text of your manuscript. Should you wish to resubmit you should explain how and where (i.e. by giving line numbers) each point of the reviewers' comments has been incorporated. For this, use submission item "Revision Notes" when uploading your revision. Also, indicate the changes in an annotated version of the revised manuscript (submission item "Revision, changes marked"). Please follow the order "Revision Notes", "Revision, changes marked", "Manuscript", etc.

Should you disagree with any part of the reviews, please explain why.

Please strictly follow the formatting requirements as presented in the Guide

◀ ◀ Mensagem 13 de 118 ▶ ▶

Hydrothermal Alteration of Volcanic Rocks in Seival Mine Cu–Mineralization – Camaquã Basin – Brazil (Part I): Chloritization Process and Geochemical Dispersion in Alteration Halos.

Eduardo FONTANA¹⁻², André S. MEXIAS¹; Christophe RENAC²; Lauro V. S. NARDI¹; Rodrigo W. LOPES¹⁻²; Aurélie BARATS²; Marcia E. B. GOMES¹

1 – UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500 – Agronomia, Porto Alegre, RS. E–mail: eduardo.fontana@ufrgs.br, andre.mexias@ufrgs.br, lauro.nardi@ufrgs.br, rodrigo.winck@ufrgs.br, marcia.boscato@ufrgs.br.

2 – Université Côte d’Azur, CNRS, OCA, IRD, Géoazur, 250 rue Albert Einstein, Sophia Antipolis 06560 Valbonne, France. E–mail: christophe.renac@unice.fr, aurelie.barats@unice.fr

ABSTRACT

The Seival Mines are situated in the NE portion of the Lavras do Sul mining district, southernmost Brazil. They are hosted by volcanic and sub-volcanic rocks of Neoproterozoic age, which are part of the post–collisional Camaquã Basin volcano–sedimentary sequence. The mineralization occurs in shoshonitic volcanic and sub–volcanic rocks of the Lavras do Sul Shoshonitic Association. They are of intermediate composition and exhibit widespread hydrothermal alteration. The mineralization occurs primarily in the form of bornite, chalcocite, covellite, chalcopyrite ± pyrite, and in supergene phases as malachite. Mineral occurrence is always controlled by fractures. Ore is associated with chloritization processes, which produced smectite, chlorite/smectite and corrensite clay minerals and gangue of carbonate, mostly calcite, and barite. In this study field mapping and drill core sampling, petrography with optical microscopy and electron microscopy, X–ray diffraction for clay size fraction characterization and whole–rock geochemistry are used to understand the spatial distribution and relative chronology of hydrothermal alteration products of different lithology in the mineralized zones. The post–magmatic fluid activity and hydrothermal lower–temperature alteration that produced smectite → chlorite/smectite → chlorite and corrensite → carbonate have changed the major, minor, trace and rare earth element (REE) contents. Lavas and sub-volcanic rocks contain Cu–Fe sulfides. In alteration halos, Cu–sulfides with supergene influence is related to circulation of late hydrothermal fluids. The pH variations and sulfide materials are related to dispersion metals around vertical structures.

Key words: Geochemistry, hydrothermal alteration, chloritization process, C/S mixed–layers, Cu–sulphides

1. INTRODUCTION

The Lavras do Sul Mining District is described as Au-Cu ± Pb, Zn, Ag district (Santos et al., 1998) and are associated with hydrothermal alteration that are hosted by Neoproterozoic volcano–sedimentary sequences and igneous intrusions. The hydrothermal alteration, metal distribution and consequent ore deposition by epithermal processes have previously been reported in the area. (Reischl, 1980; Nardi and Lima, 1988; Vieira Jr. and Soliani Jr., 1989; Mexias, 1990, Mexias et al. 1990a, 1990b; Mexias, 1991; Lima and Nardi, 1998a; Gastal and Lafon, 1998; Gastal et al., 1999; Bongiolo et al., 2007, 2008 and 2011; Gastal et al., 2015). The high to low sulfidation mineral assemblages have been associated with a post–collisional magmatic–tectonic context (Mexias et al., 2007; Bongiolo et al., 2011; Müller et al., 2012; Lopes et al., 2014, Remus et al., 1997 and 2000 and Renac et al., 2014).

This project focuses on the Seival Mines which are situated in the NE portion of the Lavras do Sul city and hosted by volcanogenic rocks of the Hilário Formation (Ribeiro and Fantinel, 1978). These mines were a important Cu–mines in the region during the first half of the twentieth century, and further mineral exploration resulted in several regional scientific papers (Teixeira, 1937; Leinz, 1946; Leinz et al., 1947; Barbosa, 1958; Gavronski, 1963 and Robertson and Johnson, 1966). They comprise a set of small deposits with 0.6 to 2.5 wt. % of Cu and up to 70 ppm of Ag (Reischl, 1978) confined in the Hilário Formation volcanogenic succession and concentrated in areas without apparent continuity. The mineralization is mainly in the form of bornite, chalcocite, covellite and in later supergene phase such as malachite. It is predominantly controlled by NE-strike fractures and faults within the extrusive and sub–volcanic rocks. extrusive and sub–volcanic rocks. Cu–rich ore is generally

disseminated or fills small cavities and fractures. It is associated with a gangue of carbonate, barite and clay minerals, within argillic and propylitic alteration (Lopes et al., 2014).

Field descriptions, petrography, mineral and whole-rock chemistry were used in this paper in order to study the distribution of hydrothermal alteration products in different lithology in the mineralized zones of the Seival Mine. The chronology of the alteration events and their spatial distribution, combined with whole-rock geochemistry allowed the understanding of the timing of hydrothermal alteration stages and its relationship with the Cu deposition in the Seival Mine.

2. GEOLOGICAL SETTINGS

The configuration of Brasiliano–Pan–African belts in West Gondwana and its relationship with the remaining cratons during the Neoproterozoic is fundamental to understand the tectonic evolution of the southernmost Brazilian shield. The southernmost Brazilian shield is compartmented in four geotectonic units (Fig. 1–A): (i) Taquarembó Block, composed of Archean rocks which were metamorphosed during the Paleoproterozoic; (ii) São Gabriel Arc, composed of Neoproterozoic rocks comprising the intercalation of gneisses, amphibolites, granitoids and low-grade metamorphic rocks, (iii) The Tijucas Terrane is composed of metasedimentary and metavolcanic rocks (c. 780 Ma), metagranites and gneisses which have ages from c. 2.2–2.3 Ga and granitic and sedimentary rocks dating to c. 650–550 Ma (Saalman et al., 2011; Oliveira et al., 2016; Philipp et al., 2016 and *ref. therein*); and (iv) Pelotas Batholith, including mostly Neoproterozoic granitoids (630 to 550 Ma) and subordinate metamorphic rocks. The details of the geodynamic evolution of tectonic blocks underlying the Camaquã Basin were previously described in several papers (e.g.

Hallinan et al., 1993; Chemale Jr. et al., 1995 and 2000; Saalman, 2005; Hartmann, 2007; Saalman et al., 2007; Saalman et al., 2011).

The Camaquã Basin located in the center of southern Brazilian shield (Fig. 1–A), is a thick foreland Cambrian to Ediacaran volcano–sedimentary sequence related to post–collisional stages of the Neoproterozoic Brasiliano/Pan–African orogenic cycle. The deposition is related to compressional and extensional tectonic settings with important plutono-volcanic episodes. The stratigraphic units associated with the magmatism are: (1) Bom Jardim Group including Hilário Formation (c. 600–580 Ma); (2) Santa Bárbara Formation, including Acampamento Velho volcanic rocks (c. 570–550) and (3) Guaritas Group where Rodeio Velho volcanism is included (c. 550–470) (Oliveira et al., 2016 and *ref. therein*; Ribeiro and Fantinel, 1978; Fragoso–Cézar et al., 1985; Brito Neves and Cordani 1991; Chemale Jr., 2000, Wildner et al., 2002; Saalman et al., 2011; Almeida et al., 2012)

The Neoproterozoic sequences in the southernmost Brazilian shield occur in the SE, E and NE parts and consist of magmatic associations that show subalkaline medium to high–K, to shoshonitic, and sodic silica saturated alkaline affinities (Bitencourt and Nardi, 1993; Wildner et al., 2002; Sommer et al., 2006). The Lavras do Sul Shoshonitic Association is part of Lavra do Sul Granitic Complex (Nardi, 1984; Liz et al. 2004) that is composed by hypabissal bodies, of several lithotypes, in complex structural pattern generated in a multi-intrusive system interpreted as the margin of a collapsed caldera. This intrusive system is zoned with shoshonitic rocks.

The Hilário Formation (Ribeiro and Fantinel, 1978) is part of Lavras do Sul Shoshonitic Association and includes the oldest volcanic rocks of Camaquã Basin sequence which are coeval with monzonitic to quartz–monzonitic and lamprophyric hypabissal rocks (Lima and Nardi (1998a). The hydrothermal alteration present in the

eastern portion of the Lavras do Sul Shoshonitic Association, near the contact with the monzonitic to monzogranitic rocks (Mexias et al., 1991 and 1993) is associated with epithermal and magmatic fluid circulation (Lima and Nardi, 1998a) and with the generation of ore bodies (Au, Pb, Cu) (Fig. 1–B) and described by (Mexias et al., 2007; Müller et al., 2012). U–Pb (Gastal et al., 2005; Liz et al., 2009) and Ar–Ar ages (Janikian et al., 2008) from the Lavras do Sul Shoshonitic Association and Hilário Formation vary from 583 to 601 Ma (Gastal et al., 2005; Liz et al., 2009), which is considered as the age range of shoshonitic magmatism in the Camaquã sequence.

In the eastern portion of Lavras do Sul Shoshonitic Association, meteoric and magmatic hydrothermal fluids circulation generated disseminated and structural related Cu–ore anomalies, described as the Seival Mines (Lopes et al., 2014 and ref. therein) and are related to N–NE ruptil structures result largely on the reactivation of the regional shear zones. The main regional structures that affected the Hilario Formation are part of a NW fault system, correlated with the Ibaré Shear Zone (Paim et al., 2000 and Borba et al., 2008). According to Porcher (2000), this zone of strike–slip faults of Proterozoic age and intermediate crustal level, shows evidence of several reactivations during the Phanerozoic and has controlled the deposition of the sediments of Paraná Basin. This latest activity can also suggest block accommodation processes and fault reactivation.

3. MATERIALS AND METHODS

Eleven samples from surface outcrops of background volcanic rocks and ores were collected from the Seival Mine region. They consist of samples from subvolcanic, effusive rocks and pyroclastic rocks, with variable hydrothermal alteration. This sampling was complemented by thirteen whole–rock fragments

collected from four drill cores that intersect the volcanic sequences of Seival Mine. This sampling covered two regions Location 1 (L-1) and location 2 (L-2) (Fig. 2-A and B). On location 1, in the north portion of the area, the samples were collected from the surface (1-9, Fig. 2-A), and in location 2 (south of the area) in both surface (1, 2) and drill cores (1-30, Fig. 2-C). Petrographic, mineralogical identification and modal quantification were obtained from optical and Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), Zeiss EVO LS15, 20 kV, 2.5 nA with X-Max Oxford EDS detector, IAEA Monaco and Jeol 6610-LV – EDS, LGI-UFRGS). The observation and preliminary work of fluid inclusion assemblages was observed by optical microscopy and crushing to identify CO₂ and CH₄ liquid. The alteration mineralogy was realized by X-ray diffraction (XRD; BRUKER AXS SIEMENS Model

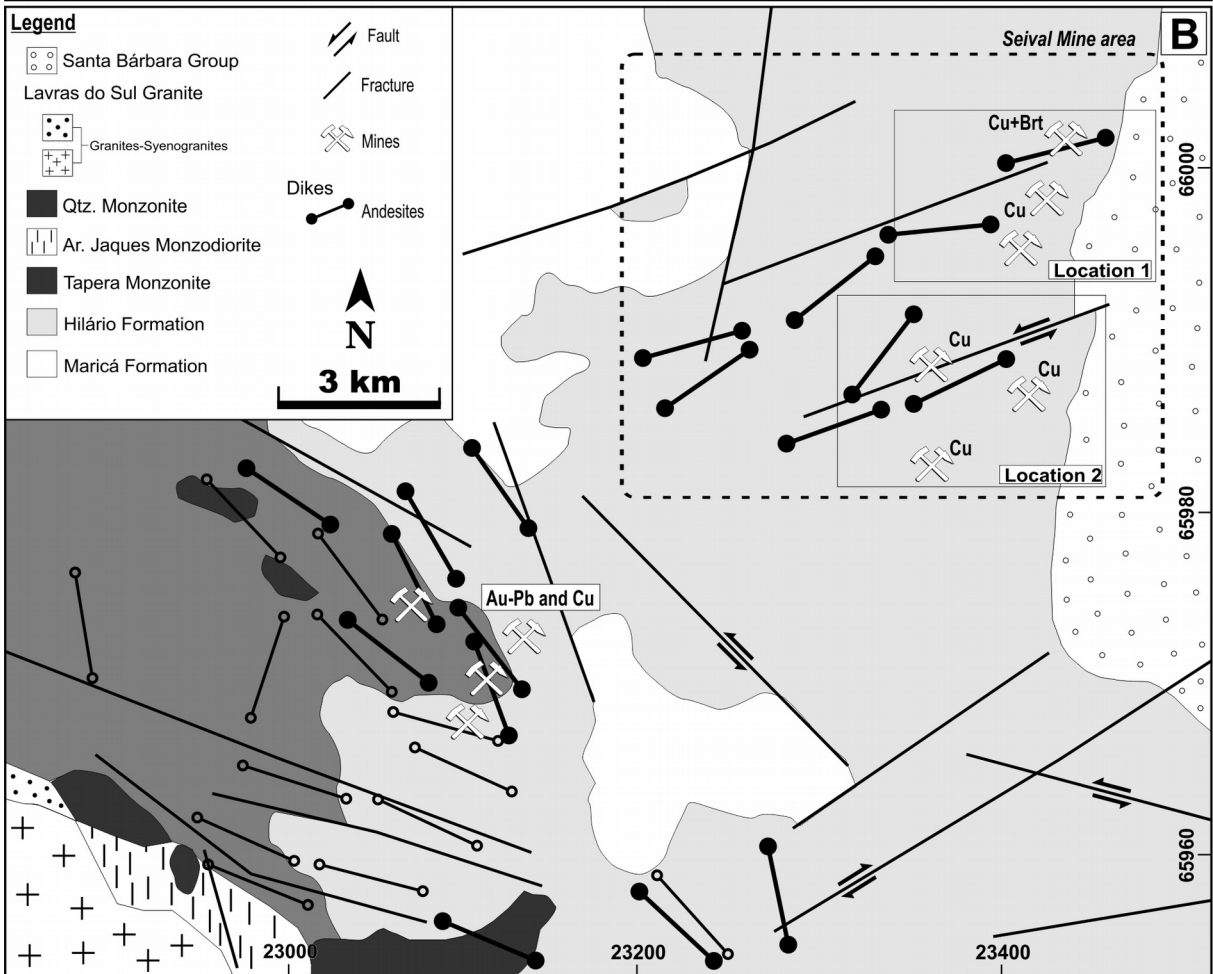
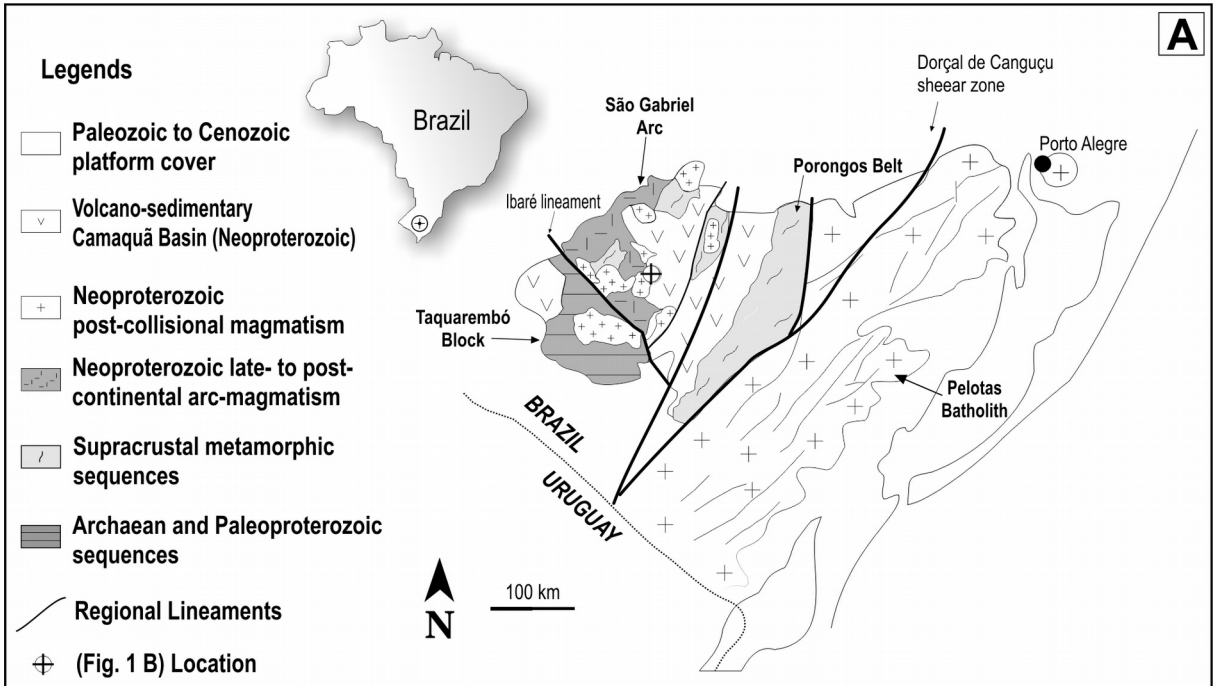


Figure 1: Tectonic setting of Neoproterozoic post-collisional magmatism and volcanic rocks of Hilário Formation: A) Geotectonic units of southernmost Brazilian shield; B) Simplified geological map of Lavras do Sul plutonic and volcanic rocks. The construction of this map after Reischl, 1978; Lima and Nardi, 1998a; Gastal et al., 2005; Wildner et al., 2008; Lima et al., 2007; Liz et al., 2009; Bongiolo et al., 2011; Janikian et al., 2011; Lopes et al., 2014 and Gastal et al. 2015.

D5000 Cu $K\alpha_{1+2}$, 40 kV and 25 mA). Clay-size fractions were separated from powdered samples settled to recover $<4 \mu\text{m}$. Crystallographic characterization were performed and determined relative proportions in clay-rich materials ($<4 \mu\text{m}$) using air-dried oriented preparation, ethylene-glycol solvated and heated at 550°C for 2h. Clay mineral content was estimated using the *NEWMOD software* (Reynolds, 1985). Whole-rock samples as well as hydrothermal alteration products were pulverized. Whole-rock samples were first fused and analyzed in the Activation Laboratories Ltd., Ontario, Canada, for major elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and trace elements by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). In strategic samples, it was carried out with technical breakdown and micro sampling with diamond drill and split with binocular magnifying glass for whole-rock analysis. Contents of minor, trace and REE elements were measured after acid digestion dissolution of powdered rocks with HNO_3 2cc 15N, HF 1cc 20N ultrapure both. All digested solutions were analyzed by ICP-MS (Elan DRCII, Perkin Elmer) at the University of Nice Sophia-Antipolis. Detection limits are below 50 ng.L^{-1} .

4. RESULTS

4.1 Geology and petrography of volcanic rocks

The Seival Mine copper ore is hosted by pyroclastic, effusive and subvolcanic rocks which form a volcanic succession. Drill holes sampled more than 300 m of

pyroclastic and lava flows (L2 area) and just a few meters of subvolcanic rocks (DH3 and 4, Fig. 2–C). The volcanic rocks are fractured and the fault planes show mainly N-NE directions and they are directly associated with several generations of carbonate and barite veins which forming the gangue material of Seival Mine and are associated with rich-clay minerals and sulphide ores. These relation between fractures and alteration minerals are discussed in the following chapters.

The volcanic succession comprises the pyroclastic rocks which are dominantly lapilli–tuff with lesser amounts of tuff–breccia (Fig. 3–A). The lapilli tuff show clay mineral–carbonate-type alteration in the matrix which containing fragments of andesine–oligoclase and augite, as well as clasts of andesitic rocks (Fig. 4–A and B). The upper sequence of this volcanic succession (L2–1 and 2; DH–2 and 3) consists of trachytic lava flows with carbonate vesicular textures with phenocrysts of Pl and Px (Fig. 3–B and Fig. 4–C and D). The subvolcanic rocks are andesite–type with porphyritic texture enveloped by lapilli–tuff and lavas occurring parallel to the volcanic lava flows and predominant NE–NW directions (Fig.2 A, B and C). The subvolcanic rocks collected in drill–holes (DH–3; DH–4, Fig–4, E and F) have centimeter–sized phenocrysts of Pl and smaller Px. In the matrix and phenocrysts, clays fill vesicles and the Pl crystals.

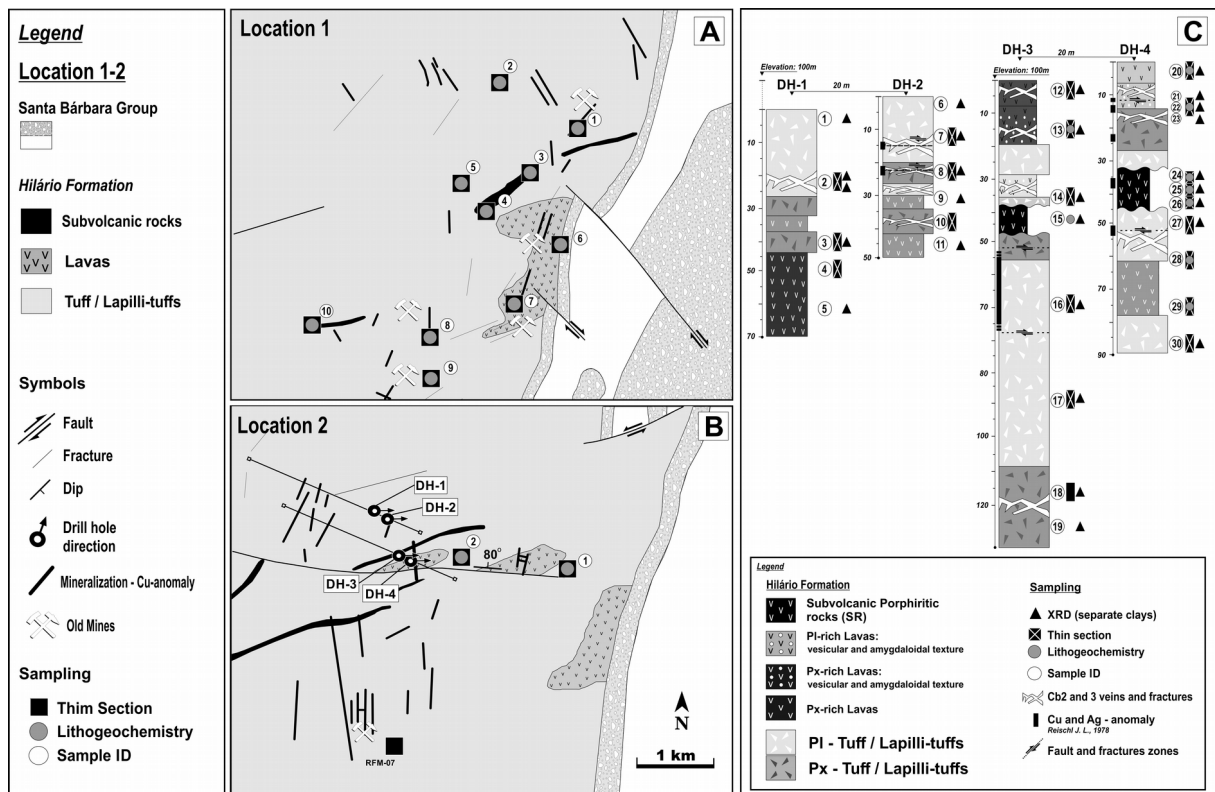


Figure 2: A and B) L1 and L2: extrusive rock samples (pyroclastic and lavas) from L1/1,2,5–8 and L2/1,2; porphyritic andesite in L1/2,3 and 9; C) Simplified stratigraphic column is presented with sedimentological settings. Adapted from: Reischl, 1978 and Lopes et al., 2014. Extrusive rock samples (pyroclastic and lavas) from DH–1 to 4: 1–14; 16–23; 26–30 and porphyritic andesite in DH/3 and 4: 15; 24–26.

The Seival Mines effusive and subvolcanic rocks also contain calcite disseminated or filling vesicles and veins (Fig. 3–A and B). The altered matrix contains relictual PI, Px, glass and microliths which replaced by quartz, clay minerals, carbonate with minor epidote + titanite, iron oxides, euhedral pyrite and vesicles filled by green clays and quartz (Fig. 4–C) or carbonate (Cal–1; Fig. 4–D). The vesicles filled by calcite (Cal–1, Fig. 3–B) in effusive rocks are crosscut by calcite–rich veins further described as Cal–2 and Cal–3. Cal–2 contains c. 1.2 at % of Fe, and Cal–3 c.1.2 at % of Mn. Quartz, sometimes as euhedral grains, occurs filling vesicles and veinlets that cut Cal–2 and Cal–1. Cal–3 veins contain fragments of host–rocks,

minor sulfide grains and barite. In the mining area L1–1 (Fig. 2–C), fractured rocks are replaced by green–coloured materials composed of malachite associated with Sr–rich barite (XRD) and hematite. Fe–Ti oxides, anhedral chalcocite and bornite occur in Cal–2, Cal–3, and barite veins.

In the lavas, millimetric fractures are filled by carbonate previously described as Cal–2 and Cal–3. Carbonates (Cal–1 to 3) contain primary and secondary aqueous fluid inclusions with H₂O–CO₂ liquid in Cal–3 crystals. Thin section studies show phenocrysts of plagioclase and pyroxene (Fig. 4–E) in a matrix composed of oligoclase–andesine microliths (Fig. 4–F). Plagioclases, particularly the phenocrysts, are transformed to albite–epidote + titanite–"sericite"–white to green clays and carbonates.

4.2 Alteration mineralogy of volcanic rocks

Alteration mineral recognized by petrographic observation, SEM–EDS and powder XRD analyses are albite associated with white to dark green clay minerals, disseminated epidote + titanite, quartz, calcite and oxides. SEM–EDS observations revealed that colour and habits related to vesicle, pervasive alteration and veins are associated with relative changes in Al, Fe and Mg contents. X–ray diffraction shows that clay–rich materials (<4 μm) are smectite (S), irregular chlorite/smectite (C/S) mixed–layers or corrensite (CO) a C/S regular mixed–layer and chlorite (Fig. 5).

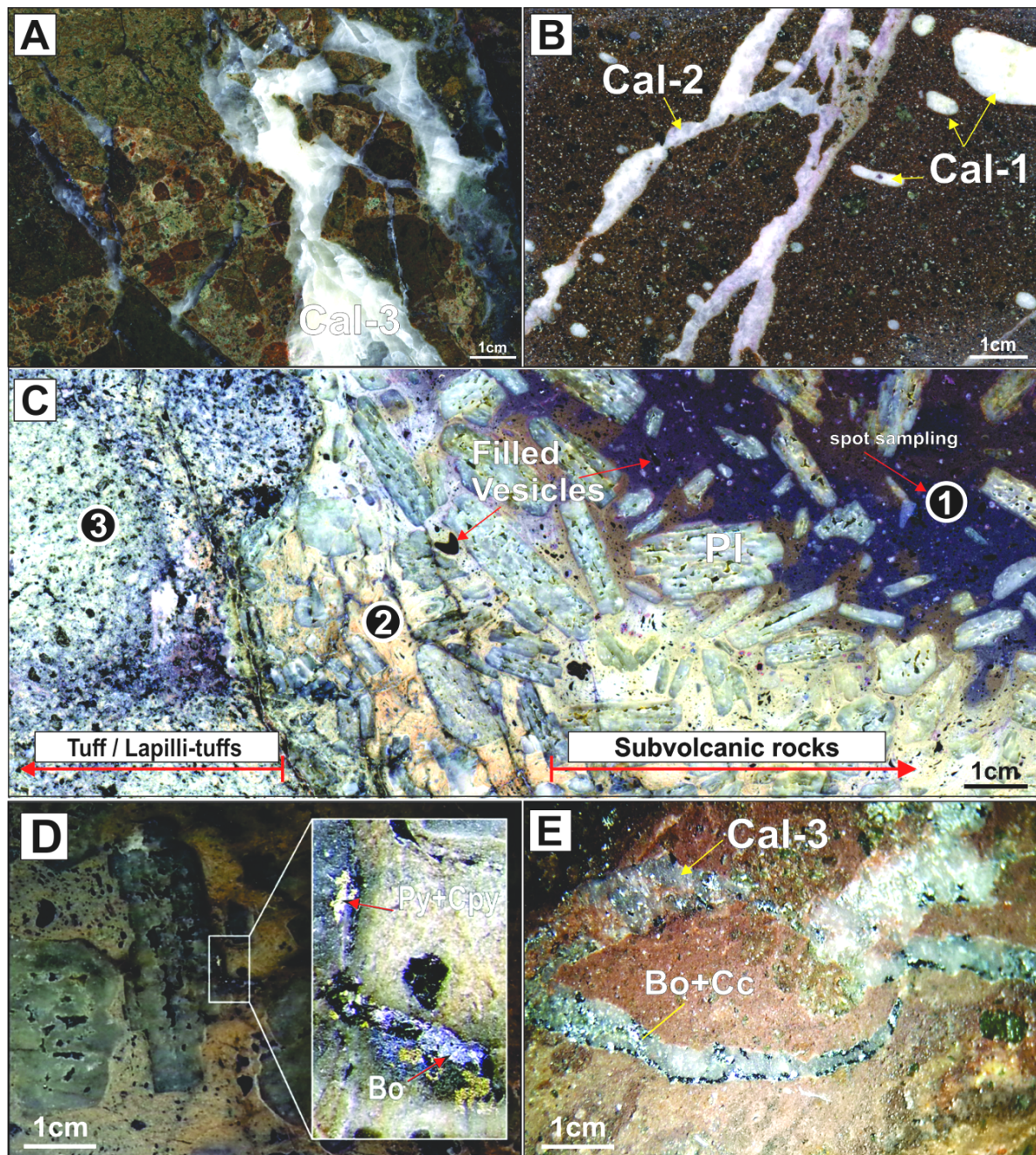


Figure 3: Hand samples of different types studied in this work: A) drill hole section of the lapilli-tuff hand sample, DH1-2); B) drill hole section of lava sample containing hydraulic breccia with fractures and vesicles filled by carbonate (DH4-21); C) drill hole section of hand sample contact between lapilli-tuff and subvolcanic rock, DH-4-24; D) hand sample of subvolcanic rock, DH4-24; E) hand sample of lapilli-tuff with veins L1-8. (Cal-1, 2 and 3 = Calcite; Py = Pyrite; Bo = bornite; Cpy = Chalcocopyrite; Cc = Chalcocite; “spot sampling” (*REE patterns* – Fig. 9).

The smectite and C/S were dominantly observed in lavas and lapilli-tuffs. Smectite-rich (C/S) predominates as alteration product of lavas and appears pleochroic

ranging from orange to brown due to the fibrous habit of crystals (Fig. 6–C and D). XRD patterns indicate 90 to 100% smectite (Reynolds, 1985; EG patterns in Fig. 5–A and B) and semi-quantitative chemical analyses (SEM–EDS) it corresponds to Al-rich saponite, i.e., with higher Mg than Fe and minor Ca and Na contents. The oriented XRD patterns indicate that smectite have different state of hydration concerning the Na – Ca contents in the interlayer.

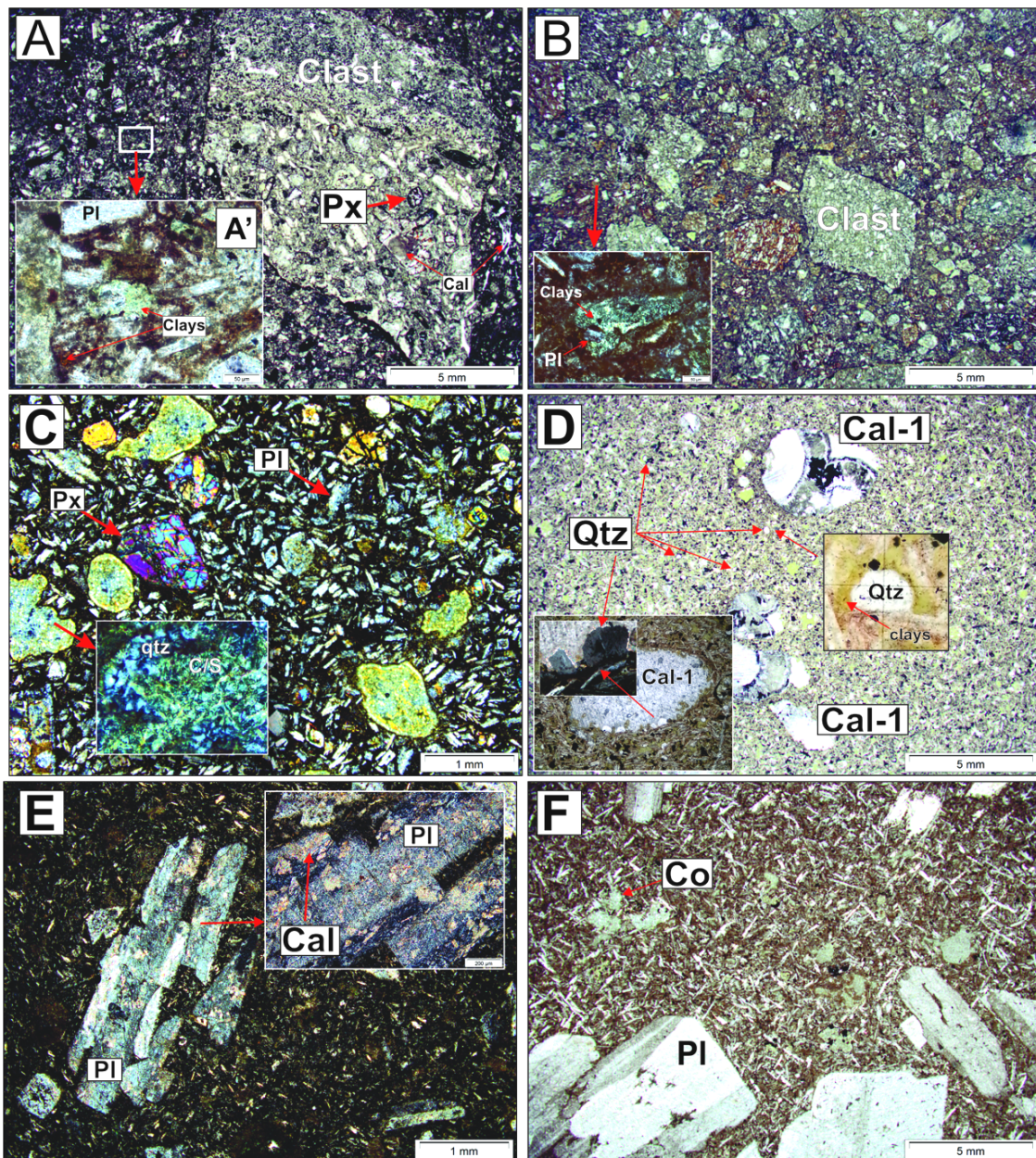


Figure 4: Photomicrographs of thin sections obtained from samples of drill holes – Location 1 and 2: A) DH2/8 sample location lapilli–tuff containing altered green clast Px–rich; B) lapilli–tuff DH/27 sample location containing altered clasts; C) DH3/13 sample location extrusive rocks (lava flow) sample, having Px and PI with vesicles filled by clays; D) DH4/25 sample location extrusive rocks (lava flow) sample carbonate filling vesicles in the matrix; E) Subvolcanic rocks L1/10 sample location containing plagioclase with calcite; F) subvolcanic rocks DH4/25 sample location with plagioclase altered to epidote + corrensite and illite. Cb1 = carbonate 1; PI = plagioclase; Px = pyroxene; Qtz = quartz; Co = corrensite.

In lavas and lapilli–tuff rocks, C/S fill the matrix porosity or cavities and smectite appears only in amygdal cavities (Fig. 6–C, E and F) and irregular chlorite/smectite (C/S) mixed–layers (dark green) is dominant in lapilli–tuff rocks which occurs in amygdaloidal cavities, fractures and the matrix porosity (SEM–EDS). The XRD patterns (AD and EG; Fig. 5–C) indicate irregular chlorite/smectite (C/S) mixed–layers with 70% smectite. These irregular chlorite/smectite (C/S) mixed–layers contain higher or lower Mg–Fe contents and lower Ca content with minor K and Na contents than smectite-rich clay minerals that occurring in lavas.

Malachite was recognized in all extrusive and subvolcanic rocks. In lapilli–tuff, this mineral is scarce in comparison with chlorite materials associated with calcite (Cal–2 and Cal–3) and hematite. The light green particles are Fe–rich clays with less or more Mg, and minor Na contents relative to Ca. (Fig. 6–G and H). XRD identified corrensite (Fig. 5–D) with 50% trioctahedral chlorite with 50% trioctahedral smectite.

With XRD analyses, chlorite was recognized in the center of fracture associated with high Cu anomalies or replacing magmatic pyroxenes and feldspars in extrusive rocks (L and LT: L1–1, 7 and 8 in Fig. 2). Augite phenocrysts were replaced by Fe–rich chlorite (SEM–EDS) and typical XRD patterns show d_{001} at 14.2 Å and $d_{002} = 7.3$ Å. However, Na and Ca feldspars are altered into chlorite.

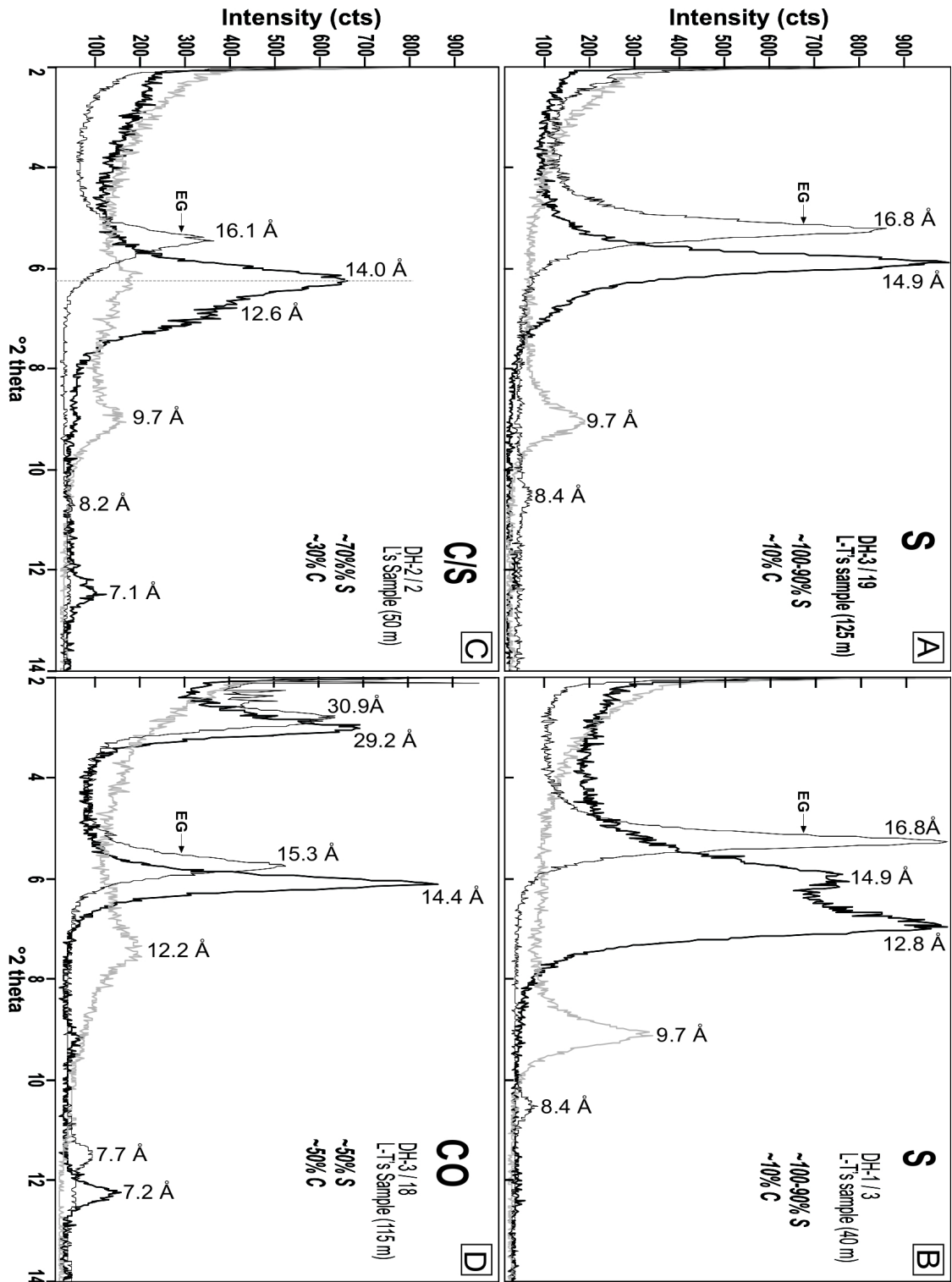


Figure 5: XRD patterns of <4 μm clay size fraction, air dried (AD) = black line, after ethylene glycol solvation (EG) = gray and heating treatment (HT) = light gray. The S = smectite; C/S = chlorite/smectite mixed-layers; CO = corrensite.

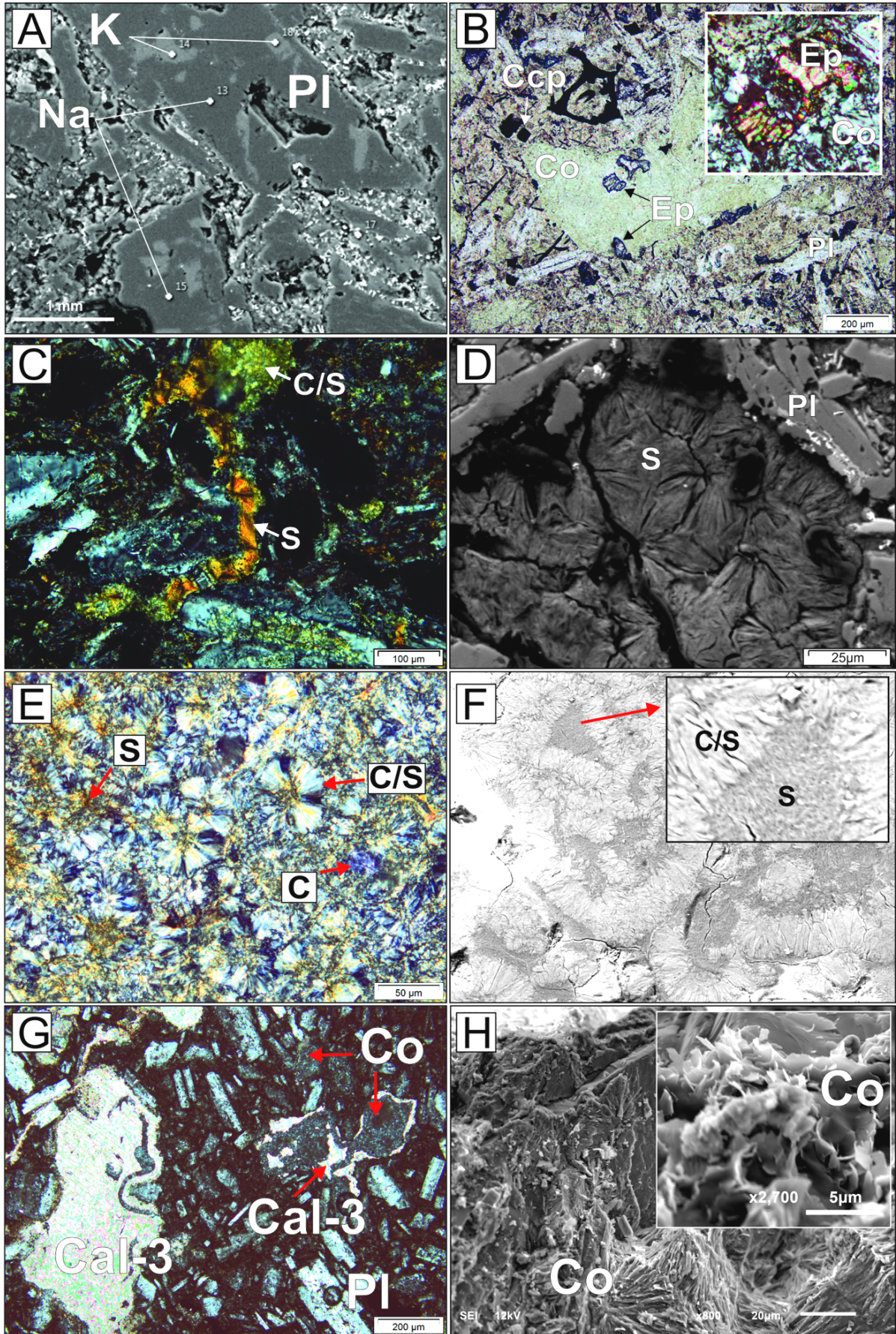


Figure 6: Photomicrographs of Seival Mine rocks and SEM – EDS images with semi quantitative chemical results: A) SEM image of lava (DH4–21) containing K–altered in albite–rich PI; B) photography of subvolcanic rock sample (DH4–25) containing epidote and Co filling vesicles; C) photography of lavas sample containing smectite and minor C/S (DH4–30); D) SEM image with detail of smectite (saponite) amygdaloidal cavities located in the matrix of lavas (DH4–30); E) photography of lavas sample containing smectite and C/S filling vesicle (DH4–30); F) SEM image with detail of smectite and C/S filling vesicle (DH4–30); G) photography of lavas sample containing corrensite with calcite filling vesicles in the matrix of lavas (DH4–21); H) SEM image of corrensite filling vesicles (DH4–21). PI = plagioclase; C = chlorite; Cal = calcite; S = smectite; C/S = chlorite and smectite mixed layers.

4.2.2 Cu–Fe–S sulfides and oxides

Petrographic, SEM/EDS patterns show different sulfides in the different Seival Mines lithologies. The bornite (Cu_5FeS_4) and chalcocite (Cu_2S) with later covellite (CuS) are dominant in lapilli–tuff and effusive rocks along faults and planes. Hexagonal chalcocite is disseminated in micro fractures and porosity in the matrix of lithoclast and lapilli associated with corrensite, hematite and ilmenite (Fig. 7–A and B); whereas in andesitic lavas, the chalcopyrite \pm pyrite (CuFeS_2) are dominant and minor bornite + chalcocite (Cu_2S) (Fig. 7–C and D) also disseminated in the micro fractures and porosity in the matrix. The sulfide assemblages are similar to previous description (Reischel, 1978; Lopes et al., 2014), consisting of pyrite + chalcopyrite + bornite + chalcopyrite, minor covellite (CuS) (Fig. 7–E and F) and scarce occurrences of native silver (Ag) with calcite and barite.

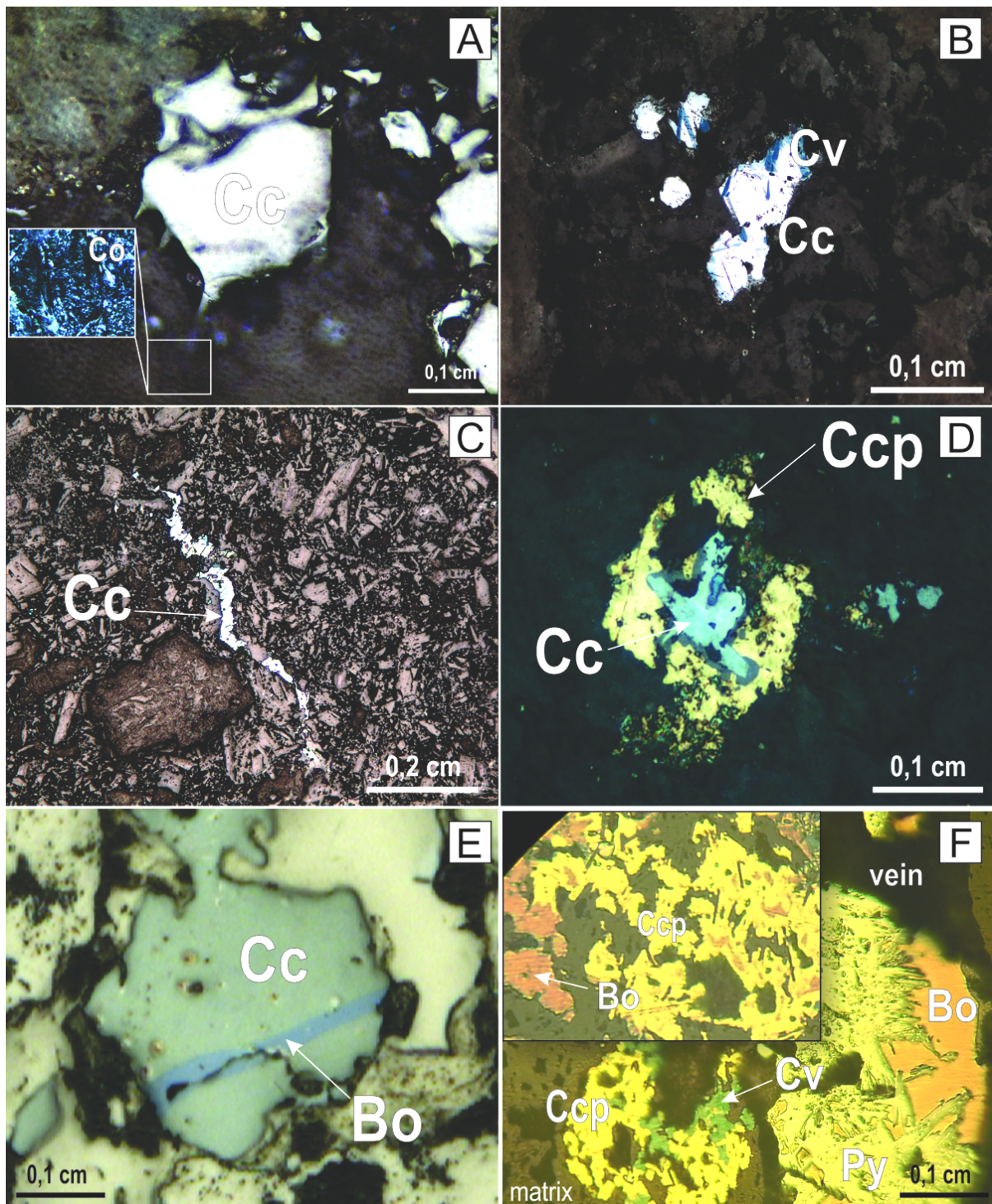


Figure 7: Sulfides in the rocks of Seival Mine: A) hexagonal form Cc associated with Co (L1–6); B) Association between Cc + Cv – lapilli–tuff in DH–7 sample; C) Cc vein in a matrix of lava sample from drill core (DH–2); D) Ccp + Chalcocite coronitic reaction in DH–2; E) Cc + bo layers of reaction (L1–3); F) assemblage of bo + ccp in D1 (left and top) and assemblages between py + bo forming a thin sulfide veins (DH–4). Py=pyrite; Ccp = chalcopyrite; Bo = bornite; Cc = chalcocite; Cv = covellite; Co = corrensite.

5. GEOCHEMISTRY

The volcanic rock samples from Seival Mine area that containing low Loss on Ignition (LOI) values (this work and Lopes et al., 2014) they were plotted in Total Alkali Silica (TAS), Nb/Y vs. Ti/Zr (Pearce, 1996), and $R1-R2$ diagrams (De La Roche, 1980). The major elements contents from these rocks are similar to those of Lavras do Sul Shoshonitic Association (Lima and Nardi, 1998b; Liz et al., 2009), although the subvolcanic rocks show slightly more alkaline compositions, consistent with more evolved sources. Trachytic and basaltic compositions with $K_2O > Na_2O$ are predominant, classifying the studied samples as potassic or shoshonitic, according to Le Maitre (2002). Hydrothermal alteration, indicated mostly by higher LOI values, strongly increases both the CaO and C_{total} contents due to calcite crystallization in veins and vesicles. LOI values in subvolcanic rocks are lower (2 to 5 wt%) than in effusive and pyroclastic rocks (6 to 10 wt%). CaO and C_{total} contents show positive correlation with LOI, SiO_2 , Al_2O_3 , whilst Na_2O contents decreases (Fig. 8).

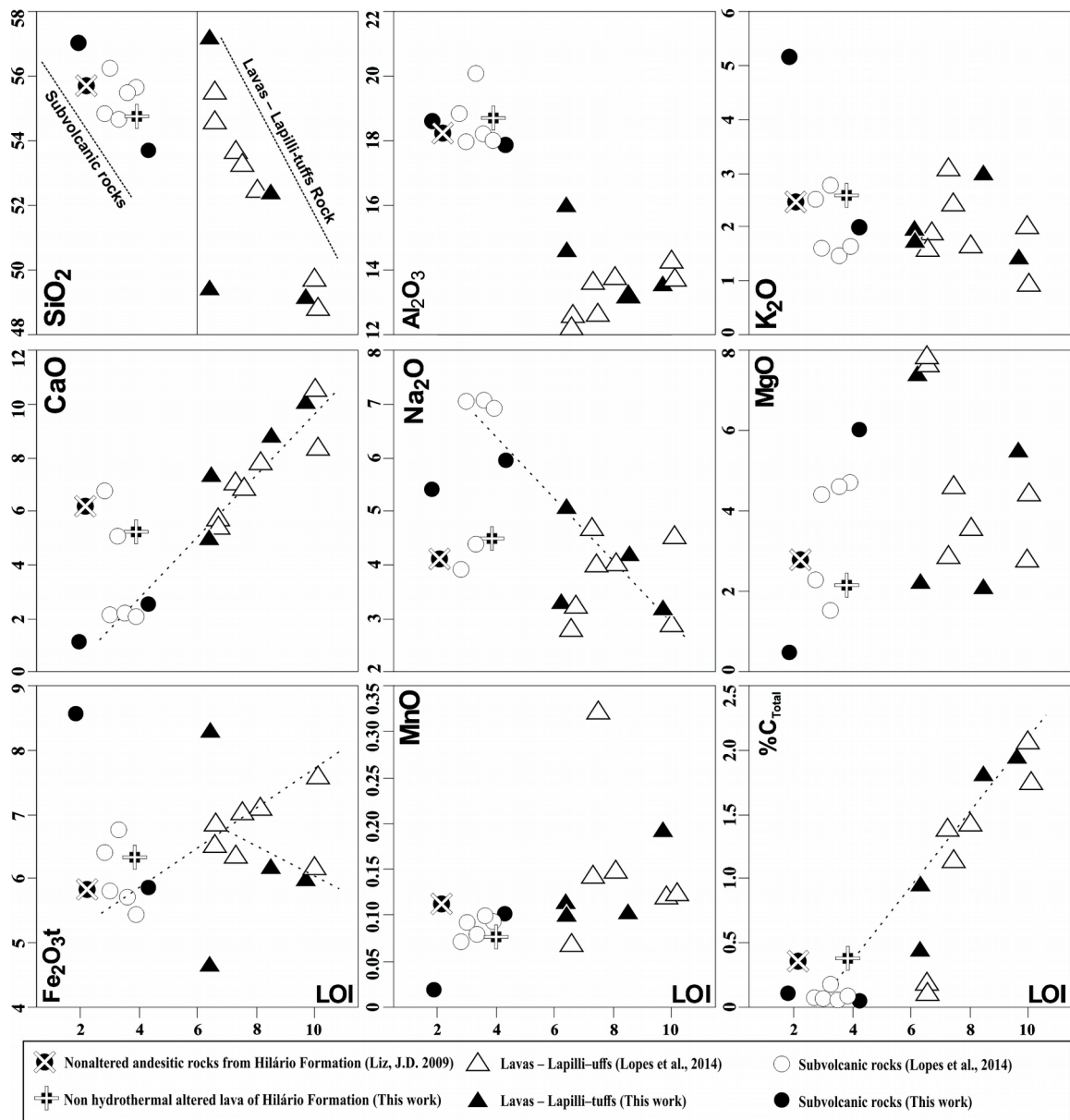


Figure 8: Whole-rock variation diagrams: major and C_{total} vs. LOI (Table 1).

The Sr contents are high, particularly in equigranular subvolcanic rocks and lapilli-tuffs (> 800 ppm), but they decrease in subvolcanic rocks and in hydrothermally altered samples. The Cu, Au, Ag, S and As concentrations (Table 1) show increased contents in the porphyritic andesite, and even more accentuated in altered samples. The Zn contents (180 ppm) are also high in andesites, but that

decrease with increasing alteration. The Nb values (36 ppm) are high in altered lapilli–tuff rocks compared to less altered smectite–rich lavas. The REE patterns of subvolcanic rocks, lavas and lapilli–tuff samples (Fig. 9) are similar to those reported by Lima and Nardi (1998b) in the Lavras do Sul Shoshonitic Association, and Lopes et al., (2014) in the Seiva Mines area. Subvolcanic rocks have the highest Σ REE values ranging from 193 to 240 ppm and in the lavas and lapilli–tuffs rocks they range from 130 to 230 ppm. The chondrite normalized patterns show LREE enrichment in relation to H-REE with La/Yb = 40 in subvolcanic rocks and La/Yb = 30 in lavas and lapilli–tuffs. Less altered equigranular subvolcanic rocks show the highest concentrations of REE elements and slightly negative Eu anomalies. Considering the variation of LOI, the REE behave like the high field strength elements (H-REE), and tend to decrease with increasing LOI.

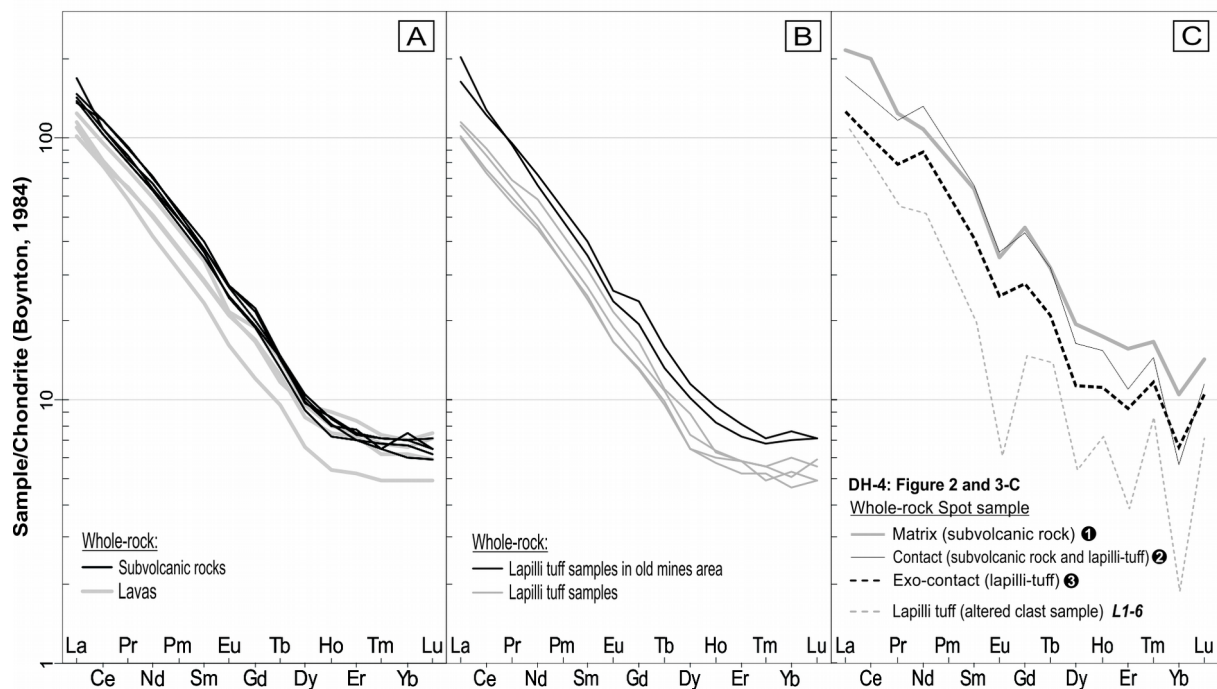


Figure 9: REE normalized by chondrite values (Boynton, 1984). The samples and methods of this figure can be seen in Table 1.

6. DISCUSSION

6.1. Petrogenesis of volcanic material in the Seival area

The field studies, whole–rock geochemistry, petrographic and mineralogical observations show hydrothermal alteration, either related to syngenetic processes (Liz et al., 2009; Müller et al., 2012), supergene alteration and to younger magmatic intrusions, both controlled by fractures (Fig. 10). The Lavras do Sul Granite Complex, part of the Lavras do Sul Shoshonitic Association (Lima, 1985; Nardi and Lima, 1985 and 1998a) shows a thin zone of contact metamorphism with the Hilário Formation (Mexias et al., 2005 – Volta Grande area and Bongiolo et al., 2011). Previous studies in the altered Lavras do Sul Shoshonitic Association highlighted the formation of episyenites in the granitic rocks (Mexias, 1990 and Mexias et al., 2005) and, potassic, propylitic, phyllic to argillic alterations in granitic, volcanic and subvolcanic rocks of the Lavras do Sul Shoshonitic Association (Bongiolo, 2008; Bongiolo et al, 2011) representing post–magmatic to the hypabyssal hydrothermal fluids in geothermal system. The Seival Mine area is located c. of ten kilometers from these previously studied areas, and consists of intermediate pyroclastic and lava flows (lavas and lapilli–tuff rocks) and intermediate sub–volcanic bodies correlated to monzonite intrusions described by Gastal et al. (2005) and Liz et al. (2009). Whole–rock geochemistry of extrusive and sub–volcanic rocks shows a prominent increase of Ca and LOI contents in hydrothermally altered samples. A preliminary geochemical interpretation indicates that magmas were derived from a potassic trachy–andesite composition with a shoshonitic affinity similar to Lavras do Sul Shoshonitic Association compositions.

The average geochemical composition of andesites from the LSSA (unaltered rocks) were compared with those obtained on andesites with the lowest LOI contents

among our samples (L1–3, Table 1). The C.I.P.W. (Cross et al., 1902; Johannsen, 1931; Barth, 1955) normative contents of unaltered andesitic rocks were compared with that of effusive rocks from the Seival Mine. They show both normative albite–anorthite–hypersthene with augite in the former and corindum in the Seival Mine lavas (L1–3). The normative albite–orthoclase and corindum in altered andesitic lava suggest either albitisation or potassic alteration (Boles, 1982; Lee and Parsons, 1997; Hövelmann et al., 2010). In the most altered samples (LOI > 6% ; Table–1) the normative calculations of hydrothermal alteration minerals were estimated using major elements (Table 1) distributed in alteration assemblage which the end–members are: quartz, albite, orthoclase, oxides, apatite, carbonates and clay minerals (Kackstaetter, 2014). Petrographic data show that alteration in Seival Mine is dominated by albitization of plagioclase, deposition of calcite (Cal–1, Cal–2 and Cal–3) and formation of clay minerals. The XRD patterns and SEM–EDS identified K–feldspar, illite (DH4–24, 25 and DH3–15), smectite (S–rich C/S), chlorite/smectite (chlorite–rich C/S), chlorite and corrensite. Consequently, the normative calculation of alteration products was modified to calculate proportions of illite, chlorite (chamosite) and smectite (saponite) further used as equivalent S, C/S, chlorite and corrensite proportions. The calculation of most altered rocks failed in a number of analyses by lack of Ca, Mg, Fe, and LOI or CO₂, interpreted as caused by presence of relictual pyroxene observed in thin sections of fresh and altered rocks (Table 1, subvolcanic rocks: L1–7, L1–3; lavas + lapilli–tuff: DH1–10). Consequently, for this normative calculation, samples with pyroxene observed in thin sections and 5 samples with LOI > 6% were discarded.

The normative calculation has distributed K between orthoclase and illite, Ca, Fe and Mg between carbonates and clays and, Na between albite and preferentially

saponite. Five compositions over eight, with LOI higher than 6%, completed the calculations for 98% of the whole-rock composition. Calculations indicate dominant albite and clays, in similar proportions, for 2/3 of the alteration (26 to 44% of clays) quartz, calcite and oxide completing the mineralogy. The chamosite represents the largest component of clays (11 to 20 weight %, wt. %) with smaller proportion of saponite (4 to 7 wt. %) with 70 to 75% of chamosite in a chamosite + saponite mixed layer. The dominant proportion of 'calculated chamosite' is in agreement with clay mineral proportions observed in XRD patterns (chlorite > corrensite: L1-1, L1-4, L1-5) associated with minor proportions of illite and K-feldspar (L1-1). These calculations with dominant chamosite and no K-feldspar partially agree with a large number of XRD identification (L1-8, DH1-2). The calculations and observation that mismatches suggest the occurrence of different types of smectite and chlorite. Even after adjusting the normalization using corrensite and saponite end-members, calculation still overestimates the chlorite proportions, suggesting the occurrence of Al-rich chlorite rather than Mg-Fe one. Calculated carbonates, as calcite (Ca and CO₂), represent 8 to 19 wt. % (DH2-1) in agreement with petrographic observation of Cal-2 and Cal-3 calcite-rich veins and disseminated carbonate in the matrix. Adjusting clay mineral end members (chamosite → corrensite) does not modify calcite proportions.

6.2. REE signatures of the less and more altered volcanic rocks

Most effusive rocks of the Seival Mine area have magmatic chemistry overprinted with hydrothermal alteration (calcite and clay minerals). Therefore, concentrations of major, minor and trace elements are modified such as Sr changes related to albitization or calcite contents. Consequently, geochemical source of

magmatic material was rather studied using the REE patterns of less altered subvolcanic rocks with LOI <2 % and preserved pyroxenes. Such rocks have variable Σ REE contents with Light-REE enrichment and Eu negative anomaly (DH4-1 Eu_N , $Eu/Eu^* = 0.6$; Table 1; Fig. 9-A). These signatures are related to dominant proportions of albite (SEM observation) as phenocrysts or microliths in the matrix. In order to follow REE changes related to subvolcanic rocks (point 1 and 2) and lapilli-tuff (point 3) interaction, a section of four rock samples were analyzed (Fig. 3-C). Petrography and mineralogy (SEM-EDS, XRD) indicate with the occurrence of microlithic albite with dominant and disseminated corrensite and calcite (point 1). The subvolcanic rock border contains vesicles filled with corrensite and albite microliths (point 2). The lapilli-tuff sample contains albite microliths with dominant S-rich irregular chlorite/smectite (C/S) mixed-layers (point 3 and 4). Therefore, the strong modifications of REE patterns record albitized subvolcanic rocks with corrensite (subvolcanic rocks) and albitized lapilli-tuff with S-rich irregular chlorite/smectite (C/S) mixed-layers. The occurrence of albite in all matrices suggests that strong modifications of Σ REE concentrations with more negative Eu DH4-4 Eu_N , $Eu/Eu^* = 0.9$, Gd and Yb anomalies are related to S-rich irregular chlorite/smectite (C/S) mixed-layers and corrensite precipitations. Moreover, preserved lapilli tuff textures suggest that chemical changes as dominantly associated with volcanic glass alteration. Consequently, REE and the Eu, Yb negative anomalies would represent to some extent the glass composition and accessory minerals. REE concentration as related to the addition of H_2O and Fe-Mg precipitating corrensite, this interpretation would have to be check by mass balance calculation.

5.3. Relative chronology and chloritization processes in the Seival Mine

Field and drill cores allowed the petrographic identification of a schematic sequence of clay precipitation (Fig. 10). Actual observation shows small proportion of disseminated smectite in lavas and lapilli–tuff replacing glass and filling vugs. The temperature for smectite crystallization considered in this work as originated from post-volcanic fluid circulation (<100°C) (Farmer et al., 1991, 1994; Vogels et al., 1995). The transformation of C/S from volcanic smectite materials is previously suggested to occur in response to increasing temperature (Bettison and Schiffman, 1988). A variation of smectite proportion with less than 20% chlorite is also associated with increasing temperature in hydrothermal environments (Inoue et al., 1984; Inoue, 1987; Inoue and Utada, 1991). However, the temperature could play a secondary role in C/S formation since different water/rock ratio could generate the same effect (Bettison–Varga and Mackinnon, 1997). Nevertheless, the C/S formation suggests a temperature of precipitation lower than chlorite/epidote + titanite temperature, with an increasing Ca and Mg activity in hydrous fluids (Meunier, 2005). Kameda et al. (2011) estimated C/S formation in faults by frictional heating. This temperature domain between 185 and 260°C. These S–rich irregular C/S seems to grow from smectite (SEM–EDS). The observation of lavas, lapilli–tuff contact with subvolcanic rocks showing chilled margins indicate intrusive materials in lavas and lapilli–tuff. In the central zones of intrusive subvolcanic rocks are pervasively altered to corrensite. Moreover, minor proportion of corrensite associated with calcite (Cal–2 and 3) occurs in lapilli–tuff associated with small veins in fault zones. Crushing tests were performed in these calcite veins only on the Cal–3 which have CO_2 liquid into the bi–phasic fluid inclusions. Bubble expansion indicates the presence of 10% to 20% of pressurized gas in the moment of Cal–3 formation. These textural and mineralogical

changes show a chronological sequence of alteration where precipitations of S and S-rich C/S, corrensite and corrensite + calcite later formation. Consequently, corrensite precipitation is related to subvolcanic rocks chemical composition and water/rock chemistry or thermal changes. Since corrensite and C/S were recognized both as mixed layers, the precipitation from irregular S-rich C/S to corrensite was interpreted as a change of ordering related to a higher enthalpy conditions (C/S: Inoue et al., 1984; C: Hoffman and Hower 1979; April, 1981; Horton, 1985; Bettison and Schiffman, 1988; Kameda et al., 2011; Vidal and Lanson, 2012; Schleicher et al., 2013). These interpretations suggest i) temperature higher in SR than surrounding rocks, or ii) fluid circulation through fractures associated with calcite precipitation or a combination of (i) and (ii). Arguments in favor of scenario (i) are: a) occurrence of dominant corrensite in subvolcanic rocks replacing augite or amphibole shape filled of C/S + calcite indicates Mg and Fe source related to mafic minerals; b) the chilled margin of subvolcanic rock, its predominant 'corrensitic' alteration, and smaller proportion of S-rich irregular C/S in surrounding rocks suggests a thermal alteration associated with sub-volcanic emplacement. Nevertheless, these smectite and C/S + corrensite fill a large proportion (20 to 50%) of the lapilli-tuff rocks. Both REE (Chapter 5.2) and mineralogical arguments suggest that pervasive and fluid migration proceed from successive 'chloritization processes' associated with lapilli tuff alteration (i + ii).

The chloritization process in volcanoclastic rocks involves transformation of smectite to chlorite with Fe-Mg enrichment compare to Al- Na- Ca loss (Greenough and Papezik, 1985; Inoue and Utada, 1991). The chloritization was recognized in the microlithic matrix, replacing pyroxene crystals with corrensite and calcite in lavas or filling fractures and vesicles with smectite and different proportions of

chlorite/smectite mixed layers. The vesicles and fractures show particles with radial distribution (Fig. 4–C) associated with initial smectite, late C/S irregular, or S–rich C/S irregular to corrensite and chlorite in the mineralized fault zones (Fig. 2). A similar chloritization process (Inoue et al., 1984) was recognized in active geothermal field and interpreted as a series of transformations with segregation of different amounts of C relative to S in irregular C/S to corrensite and chlorite.

The chloritization processes were previously studied in Volta Grande area, located several kilometers away from Seival Mines (Mexias et al., 1990). Al^{IV} values in Mg–chlorite suggested temperatures c. 300°C related to propylitic to phyllic alteration along the contact zone between the granitic and volcano–sedimentary rocks. Al and Ca contents were added into the system due to the albitization process and Mg is from outside the system.

The corrensite occurrence and chloritization process (Brigatti and Poppi, 1984; Beaufort et al., 1997) were previously described in association with calcite + hematite. This association was also recognized in Hilário Formation (Mexias et al., 1990). This occurrence was related to an argillic alteration with a hydrocarbonic–rich fluid as suggested by the cogenetic precipitation of calcite. In the Lavras do Sul argillic alteration, the cogenetic precipitation of corrensite and calcite were related to a temperature range of 130 to 280°C (Meunier et al., 1988; Mexias et al., 1990). In the Seival Mine area, the occurrence of corrensite and calcite with H₂O and CO₂ fluid inclusion supports similar interpretation. However, in the altered volcanic rocks of Seival Mine area, corrensite + calcite + hematite occurs within alteration haloes around faults and fractures. According to Meunier et al. (1988) and Mexias et al. (1990), the high Fe³⁺ content in corrensite and its coexistence with hematite indicate redox changes (Eh–pH) most probably related to an increasing oxygen fugacity.

6.4. Alteration halos and Cu–sulfide minerals in fractures

The N–NE riptile structures, as previously discussed, are considered as a system of strike–slip faults (Fig. 1–B). The strong hydrothermal events that affected the Seival Mines volcanic rocks and caused the occurrence of hydraulic breccia and mineralization is associated with these lineaments. According to Reischl (1978), Lopes et al. (2014) and our observation, the mineralizations are associated with circulation of hydrothermal and supergene fluids along these structures, and the associated alteration halos are marked by the occurrence of irregular chlorite/smectite (C/S) mixed–layers and later corrensite. Relations between the lithology and hydrothermal alteration distribution in these fault zones led us to suggest a vertical recharge process. The multiple generation of calcite veins (Cal–2 and 3) record the hydrothermal changes associated with the emplacement and cooling of subvolcanic rocks or represent later calcite precipitations in nearby the contact between lapilli–tuffs and subvolcanic rocks. Additionally, the corrensite and cal–3 association suggests that Cal–3 calcite formed under temperatures between 130 and 280°C, which represents cooler hydrothermal stages. Some fluid inclusions in Cal–3 contain 10 to 20% of liquid CO₂ (apparent proportion). The lack of mineralogical evidences of boiling suggests the homogeneity of H₂O + CO₂ fluid. The H₂O – CO₂ liquid separation can occur from 10 to 100MPa for temperatures higher than 210°C. Considering this range of pressures, the fluid inclusions in Cal–3 veins exposed from the surface down to approximately 500 m deep were, in fact, formed at depths greater than 500m. The petrography, mineral chemistry and relative chronology of sulfides and its distribution in alteration halos led us to suggest the following evolutionary model. The hydrothermal Cu–Fe sulfide precipitation is observed in at least two stages: i) related to the post–magmatic fluids of subvolcanic

rocks and lavas and, therefore, associated with higher temperature conditions, low Cu/S activity ratio, and, presumably more reducing conditions; ii) haloes with hematite and chalcocite–covellite in lavas–lapilli–tuff.

The sulfide textures observed in alteration halos reveal complex intergrowths and partial replacements by late covellite. The change of Cu/S activity ratio might be related to pH changes (Reed and Palandri, 2006). In such case, the presence of larger amount of disseminated chalcocite in alteration halos from Seival Mines would be related to fluids with low pH (c. 3). The clay mineral associated with sulfide would then represent the reaction of intermediate rocks with acidic fluids (Meyer et al., 1968). A pH increase is associated to reaction with hydrothermal fluids with volcanic wall rocks altering feldspars and forming carbonates. The CO₂ gas may be responsible for the reduction of H⁺ activity and consequently cooling of fluids.

The presence of covellite (covelitte + chalcocite – covellite + chalcopyrite – Fig. 7) in the core of Seival Mines alteration halos indicates a more acidic and oxidant condition during the supergenic stages. Changes in oxidation conditions of a hydrothermal system are accompanied by (i) changes in the stability of sulfide minerals, and (ii) chalcocite common association with covellite in low–pH supergene environments which are commonly developed in porphyry Cu deposits (Anderson, 1985). In the volcanic and pyroclastic rocks of porphyry Cu deposit (SE–Iran), immature supergene zones were described, and are distinguished mainly by the increase in contents of chalcocite and covellite (Afzal et al., 2016).

During the later stages of alteration halos development (L1–1, 6 and 7), barite veins were formed, representing the sulphated phase of the system, with lower temperatures and increasing oxidation as discussed by Arribas, (1995).

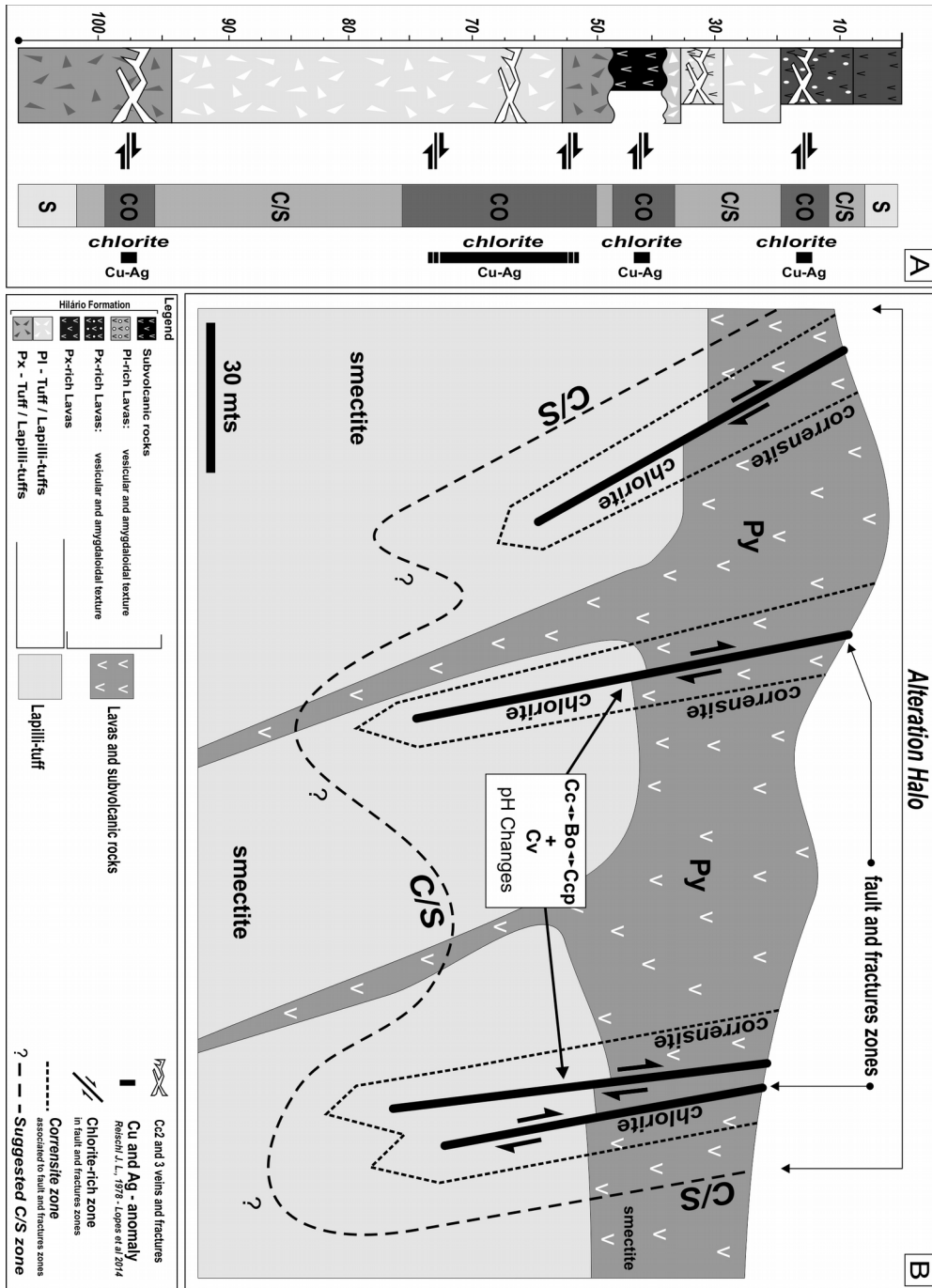


Figure 10: Synthetic geological section and cross-section from Seival Mine area with fault and fractures alteration halos.

Table 1: Major and trace data from lapilli tuffs (LT), lavas (L) and subvolcanic rock (SR) samples from Seival Mine volcanic rocks.

Lopes et al., 2014

wt.%	L ^x		SR						L			LT	
	SURFACE	L1-10	L1-4	DH4-24	DH4-25	DH4-26	DH24-28	DH24-29	L2-2	L2-1	L1-5	L1-2	L1-1
SiO ₂	55.7	54.7	54.79	56.21	55.63	55.45	55.58	54.67	53.6	53.25	52.41	49.74	48.8
Al ₂ O ₃	18.3	20.05	18.83	18.01	18.04	18.22	12	12.51	13.59	12.61	13.77	14.27	13.7
K ₂ O	2.4	2.75	2.48	1.58	1.61	1.47	1.61	1.86	3.05	2.47	1.67	2.05	0.96
CaO	6.16	5.08	6.85	2.08	2.04	2.14	5.42	5.39	7	6.78	7.91	10.52	8.44
Na ₂ O	4.09	4.39	3.9	7.06	6.92	7.06	2.78	3.21	4.69	3.99	4.03	2.91	4.54
MgO	2.84	1.5	2.25	4.44	4.71	4.59	7.74	7.9	2.94	4.67	3.52	2.82	4.4
Fe ₂ O _{3T}	5.8	6.73	6.38	5.79	5.42	5.69	6.89	6.5	6.33	7.03	7.13	6.2	7.61
MnO	0.11	0.08	0.07	0.09	0.09	0.1	0.07	0.07	0.14	0.32	0.15	0.12	0.12
TiO ₂	0.89	0.73	0.9	0.95	0.91	0.94	0.63	0.61	0.64	0.81	0.7	0.72	0.77
P ₂ O ₅	0.34	0.31	0.37	0.47	0.44	0.46	0.25	0.25	0.25	0.32	0.27	0.27	0.28
LOI	2.2	3.3	2.8	3	3.9	3.6	6.6	6.6	7.3	7.5	8.1	10	10.1
%C _{Total}	0.36	0.17	0.07	0.06	0.06	0.05	0.17	0.11	1.4	1.15	1.44	2.06	1.75
%S _{Total}	0.28	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.07	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
ppm													
Ba	1671.8	1832	1225	394	411	506	684	797	803	1082	844	880	272
Sr	1200.3	1215.4	1353.7	428.1	499	551.5	722.9	753.5	298	226.2	535.4	774.9	253.3
Rb	49.83	38.6	60.9	35.6	39.4	38.8	28.8	32.3	61.6	49.5	30.6	46.3	15.3
Cs		2.8	1.7	3.1	3	3.4	1.1	1	0.7	0.9	1.8	3.4	0.7
Ta		61	124	112	104	111	0.4	0.4	87	143	108	109	117
Nb	22	10.3	9.3	10.8	10.8	11.5	7.3	7.4	7.6	7.9	7.9	8.7	8.6
Th		11.3	10.2	12.3	11.5	12.6	5.2	5.5	6.1	8.4	5.9	7	5.8
U		3.9	3.7	4.5	4.3	4.7	2.1	2.2	2	2.9	2	2.6	3.2
Zr	296.6	187.4	168.9	190.1	189.6	194.5	124.7	125.8	143.4	149.8	137.4	155.6	139.3
V		10.1	15.1	13.9	13.4	13	99	100	27.3	19.5	26.2	30.2	32.7
Ga		19.4	26.9	5.6	4.1	2.9	16.7	17.2	13.8	8.2	4.7	5.2	2.8
Sc		N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	15	14	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A

*Lava of Hilário Formation (background) **Values for Au=ppb ΣNonaltered andesitic rocks from Hilário Formation (Liz. J.D. 2008)

This work

L*	L					LT-tuff			SR		SR-Matrix		SR-contat		SR-tuff
	SURFACE	DH4-20	DH24-22	DH3-13	L1-6	L1-7	LT-alt	LT-clast	L1-8	L1-3	DH3-15	SR-W.R.	DH4-26		
54.74	49.1	N.A	49.41	52.4	57.22	N.A	N.A	N.A	57.07	N.A	53.65	N.A	N.A	N.A	
18.73	13.56	N.A	14.58	13.16	16	N.A	N.A	N.A	18.54	N.A	17.87	N.A	N.A	N.A	
2.64	1.46	N.A	1.68	2.96	1.91	N.A	N.A	N.A	5.16	N.A	1.96	N.A	N.A	N.A	
5.26	9.97	N.A	7.31	8.76	4.97	N.A	N.A	N.A	1.1	N.A	2.51	N.A	N.A	N.A	
4.52	3.21	N.A	3.24	4.15	5.04	N.A	N.A	N.A	5.42	N.A	5.95	N.A	N.A	N.A	
2.13	5.49	N.A	7.5	2.04	2.18	N.A	N.A	N.A	0.51	N.A	5.99	N.A	N.A	N.A	
6.31	6.01	N.A	8.28	6.19	4.63	N.A	N.A	N.A	8.57	N.A	5.84	N.A	N.A	N.A	
0.08	0.19	N.A	0.1	0.1	0.11	N.A	N.A	N.A	0.02	N.A	0.1	N.A	N.A	N.A	
0.9	0.75	N.A	0.79	0.98	0.93	N.A	N.A	N.A	0.81	N.A	0.97	N.A	N.A	N.A	
0.35	0.25	N.A	0.26	0.46	0.31	N.A	N.A	N.A	0.32	N.A	0.46	N.A	N.A	N.A	
3.9	9.7	N.A	6.4	8.5	6.4	N.A	N.A	N.A	1.9	N.A	4.3	N.A	N.A	N.A	
0.4	1.93	N.A	0.43	1.79	0.97	N.A	N.A	N.A	0.1	N.A	0.04	N.A	N.A	N.A	
<0.02	<0.02	N.A	<0.02	<0.02	<0.02	N.A	N.A	N.A	<0.02	N.A	0.03	N.A	N.A	N.A	
1580	410	103.85	794	783	248	791.01	511.56	567.47	3270	686.26	777	428.44	556.46	2471.27	
1241.3	508.5	108.14	753.1	289.9	187.6	194.99	199.7	226.84	896.4	407.99	632.6	515.24	570.5	4601.93	
56	26.7	19	34.7	53.4	63.1	55.18	36.91	37.2	131.5	58.98	50.1	33.15	40.84	91.74	
6.2	2.1	N.A	1.5	1.5	5.6	N.A	N.A	N.A	5	N.A	4	6.82	N.A	30.49	
2.9	0.5	1.07	0.5	0.6	0.5	n.d.	n.d.	n.d.	0.3	n.d.	0.8	12.54	16.87	234.56	
9.2	7	16.85	7.4	10.7	9	35.72	31.55	36.2	7.5	41.93	11	43.4	48.93	176.38	
9.4	4.8	N.A	5.6	10.4	7.8	N.A	N.A	N.A	6.5	N.A	12.2	N.A	N.A	N.A	
3.3	1.9	6.11	2.3	4.1	2.9	11.79	9.39	13.31	2.2	18.37	4.8	15.79	17.09	60.65	
167.3	129.6	169.1	143.9	195.3	163	213.3	203.8	219.51	145.4	278.03	194.7	295.79	312.62	1509.39	
127	128	150.06	134	115	159	n.d.	n.d.	n.d.	162	n.d.	121	187.6	n.d.	1372.1	
22.4	15.9	26.27	18.6	12.6	21.4	88.16	64.09	70.27	21.3	86.4	22.7	64.14	73.66	412.29	
N.A	17	N.A	17	16	23	N.A	N.A	N.A	13	N.A	11	N.A	N.A	N.A	

7. CONCLUSIONS

The volcanic and subvolcanic rocks associated with the hydrothermal system in the Seival Mine area represent the early magmatic stages of the Lavras do Sul magmatic system. The volcanic rocks have not been affected by the thermal metamorphic halo (Mexias et al., 1991) near plutons associated with dikes and hydrothermal alteration along the strike–slip fractures of the Camaquã basin.

Post–volcanic alteration dominantly produced albitization and early smectite crystallization that is petrographically related to syn-magmatic fluids. This alteration covers a temperature domain from c. 300°C (albite–epidote + titanite) to c. 80°C (chamosite/saponite). The ubiquitous occurrence of chlorite/smectite mixed layers suggests a hydrothermal alteration related to lava flow emplacement or fluid drainage through porous material. The precipitation of corrensite and calcite assemblages in fractures that crosscut or overprint chlorite–smectite altered rocks and form haloes associated with dike cooling and fluid circulation along the lava flow–dike discontinuity. The trioctahedral chlorite dominates in fractures associated with sulfide and calcite.

The normative C.I.P.W. calculation for post–magmatic alteration mineral assemblages produced albite and saponite (Na) beside illite (K). Calculated hydrothermal to supergene phases were calcite, chamosite/saponite mixed layers (Ca, Fe and Mg) and Al–rich chlorite. A modal composition of altered rocks (Chapter 5.1) indicates that albitized volcanic rocks contain high degrees of alteration products (clays and calcite). Among the different modal phases, a number record the occurrence of illite characterized by XRD or K–feldspar. Smectite, chlorite/smectite and corrensite with illite and calculated K–feldspar suggest formation in a system of

argillic alteration related to a decrease in temperature of cooling lavas, fluid circulation and emplacement of subvolcanic rocks.

These clay minerals pervasively overprint the original lavas and contain minor Cu-rich sulfide. The chlorite/smectite and Cu-rich sulfides seem to represent a hydrous-Cu-rich supergene or peripheral enrichment when compared to the chlorite and sulfide rich fractures. Further work will attempt to characterize the chemistry of the meteoric or magmatic source fluid with the relative chronology. The chemical transitional environment, marked by pH variations and covellite-chalcocite-bornite-chalcopyrite occurrence, allows the suggestion of a dynamic dispersion of post-magmatic to late circulation of metals in hydrothermal fluids in fractures.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was partly funded by CAPES-COFECUB (project n°619/08) and a personal grant to C. Renac from UNICE/GEOAZUR. The authors thank VOTORANTIN metal company for borehole samples. We thank Michel Manetti * (*in memoriam*) for his help during the sampling strategy steps of this work and friendly moments.

REFERENCES

Afzal, P., Tehrani, M. E., Ghaderi, M., Hosseini, M. R., 2016. Delineation of supergene enrichment, hypogene and oxidation zones utilizing staged factor analysis and fractal modeling in Takht-e-Gonbad porphyry deposit, SE Iran. *Journal of Geochemical Exploration* 161, 119–127.

Almeida, D.P.M., Chemale, F., and Machado, A., 2012. Late to Post-Orogenic Brasiliano-Pan-African Volcano-Sedimentary Basins in the Dom Feliciano Belt, Southernmost Brazil. *Petrology - New Perspectives and Applications*.

Anderson, J.A., 1982. Characteristics of leached capping and techniques of appraisal, in: Titley, S. R. (Ed.), *Advances in geology of porphyry copper deposits, southwestern North America*. University Arizona Press, Tucson, pp. 275–295.

April, R.H., 1981. Trioctahedral smectite and interstratified chlorite/smectite in Jurassic strata of the Connecticut Valley. *Clays and Clay Minerals* 29, 31–39.

Arribas, A.Jr., 1995. Characteristics of high-sulfidation epithermal deposits and their relation to magmatic fluid. *Mineralogical Association of Canada Short Course* 23, 419–454.

Barbosa, A.F., 1958. Alguns aspectos da mineralização de cobre e da pesquisa das jazidas do Seival, Estado do Rio Grande do Sul. Tese apresentada a Comissão Julgadora do Concurso à Cadeira de Jazidas Mineraias, Legislação de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Barth, T.F.W., 1955. Presentation of rock analyses. *Journal of Geology*, 63, 348–363.

Beaufort, D., and Meunier, A., 1994. Saponite, corrensite and chlorite/saponite mixed-layered minerals and saponite in the Sancerre–Couy deep drill hole (France). *Clay Minerals* 29, 47–61.

Beaufort, D., Baronnet, A., Lanson, B., Meunier, A., 1997. Corrensite: a single phase or a mixed layered phyllosilicate of the saponite–chlorite conversion series? The case study of the Sancerre–Couy deep drill-hole (France). *American Mineralogist* 82, 109–124.

Bettison, L.A., and Schiffman, R., 1988. Compositional and structural variations of phyllosilicates from the Point Sal ophiolite, California. *American Mineralogist* 73, 62–76.

Bettison–Varga, L., and Mackinnon, I.D.R., 1997. The role of randomly mixed-layered chlorite/smectite in the transformation of smectite to chlorite. *Clays and Clay Minerals* 45, 506–516.

Bitencourt, M.F., and Nardi, L.V.S., 1993. Late to post-collisional brasiliano granitic magmatism in southernmost Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciência* 65 (1), 3–16.

Boles, J.R., 1982. Active albitization of plagioclase, Gulf–Coast Tertiary. *American Journal of Science* 282, 165–180.

Bongiolo, E.M., Bongiolo, D.E., Sardini, P., Mexias, A.S., Siitari–Kauppi, M., Gomes, M.E.B., Formoso, M.L.L., 2007. Quantification of porosity evolution from unaltered to propylitic–altered granites: the ¹⁴C–PMMA method applied on the

hydrothermal system of Lavras do Sul, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 79, 503–517.

Bongiolo, E.M., Patrier–Mas, P., Mexias, A.S, Beaufort, D., Formoso, M.L.L., 2008. Spatial and temporal evolution of hydrothermal alteration at Lavras do Sul, Brazil: evidence from dioctahedral clay minerals. *Clays and Clay Minerals* 56, 222–243.

Bongiolo, E.M., Renac, C., Mexias, A.S., Gomes, M.E.B., Ronchid, L.H., Patrier–Mase, P., 2011. Evidence of Ediacaran glaciation in southernmost Brazil through magmatic to meteoric fluid circulation in the porphyry–epithermal Au–Cu deposits of Lavras do Sul. *Precambrian Research* 189, 404– 419.

Borba, A.W., Mizusaki, A.M.P., Santos, J.O.S., McNaughton, N.J., Onoe, A.T., Hartmann, L.A., 2008. U–Pb zircon and ^{40}Ar – ^{39}Ar K–feldspar dating of syn–sedimentary volcanism of the Neoproterozoic Maricá Formation: constraining the age of foreland basin inception and inversion in the Camaquã Basin of southern Brazil. *Basin Research* 20, 359–375.

Boynton, W.V., 1984. Geochemistry of the Rare Earth Elements: meteorite studies, in: Henderson, P. (Ed.), *Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, pp. 63–114.

Briagatti, M.F., and Poppi, L., 1984. Crystal chemistry of corrensite: a review. *Clays and Clay Minerals* 32(5), 391–399.

Brito Neves, B.B., and Cordani, U.G., 1991. Tectonic evolution of South America during Late Proterozoic. *Precambrian Research* 53, 23–40.

Carvalho, P.F., 1932. Reconhecimento Geológico do Estado do Rio Grande do Sul. *Boletim do Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil* 66, 1–72.

Chemale Jr., F., 2000. Evolução Geológica do Escudo Sul–rio–grandense, in: Holz, M., De Ros, L. F. (Eds.), *Geologia do Rio Grande do Sul*. Ed. da Universidade/UFRGS, Porto Alegre, pp. 13–52.

Chemale Jr., F., Hartmann, L.A., Silva, L.C. da, 1995. Stratigraphy and tectonism of Brasiliano Cycle in southern Brazil. *Communications of the Geological Survey of Namibia* 10, 151–166.

Cross, W., Iddings, J.P., Pirson, L.V., Washington, H.S., 1902. A quantitative chemicominalogical classification and nomenclature of igneous rocks. *Journal of Geology*, 10, 555–690.

De La Roche, H., Leterrier, J.T., Grandclaude, P., Marchal, M., 1980. A classification of volcanic and plutonic rocks using $R1-R2$ diagram and major-element analyses—its relationships with current nomenclature. *Chemical Geology*, 29, 183–210.

Farmer, V. C., Krishnamurti, G.S.R., Huang, R.M., 1991. Synthetic allophane and layer-silicate formation in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-H}_2\text{O}$ systems at 23~ and 89~ in a calcareous environment. *Clays and Clay Minerals* 39, 561–570.

Farmer, V.C., McHardy, W.J., Elsass, E., Robert, M., 1994. hk-Ordering in aluminous nontronite and saponite synthesized near 90°C Effects of synthesis conditions on nontronite composition and ordering. *Clays and Clay Minerals* 42, 180–186.

Fragoso-Cesar, A.R.S, Faccini, U.F., Paim, P.S.G., Lavina, E.L., Altamirano, J.A.F., 1985. Revisão na estratigrafia das molassas do Ciclo Brasileiro no Rio Grande do Sul. *Anais do Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, Florianópolis*, pp. 477–491.

Gastal, M.C.P., 1999. The alkaline and shoshonitic intrusives in the region of the Taquarembó Plateau, southern Brazil: Are they genetically related?. *Brazilian Journal of Geology* 29, 85–98.

Gastal, M.C.P, Ferreira, F.J.F., Cunha, J.U. da, Esmeris, C., Koester, E., Raposo, M.I.B, Rossetti, M.M.M., 2015. Alojamento do granito Lavras e a mineralização aurífera durante evolução de centro vulcano-plutônico pós-colisional, oeste do Escudo Sul-riograndense: Dados geofísicos e estruturais. *Brazilian Journal of Geology* 45, 217–241.

Gastal, M.C.P., and Lafon, J.M., 1998. Gênese e evolução dos granitóides metaluminosos de afinidade alcalina da porção oeste do escudo Sul-riograndense: geoquímica e isótopos de Rb-Sr e Pb-Pb. *Brazilian Journal of Geology* 28, 9–28.

Gastal, M.C.P., Lafon, J.M., Hartmann, L.A., Koester, E., 2005. Sm-Nd isotopic compositions as a proxy for magmatic process during the Neoproterozoic of the southern Brazilian Shield. *Journal of South American Earth Science* 18, 255–276.

Gastal, M.C., Ferreira, F.J.F., Cunha, J.U. da, Esmeris, C., Koester, E., Raposo, M.I.B, Rossetti, M.M.M., 2015. Alojamento do granito Lavras e a mineralização aurífera durante evolução de centro vulcano-plutônico pós-colisional, oeste do Escudo Sul-riograndense: Dados geofísicos e estruturais. *Brazilian Journal of Geology* 45, 217–241.

Gavronski, E.F., 1963. Relatório de Sondagem de 1962–63 no setor Barita da Mina do Seival. Divisão de Fomento da Produção Mineral do DNPM/Companhia Brasileira do Cobre. – Inédito – Porto Alegre.

Goni, J.C., Goso, H., Issler, R.S., 1962. Estratigrafia e Geologia econômica do Pré-cambriano e Eo-paleozóico uruguaio e sul-riograndense. Boletim da Escola de Geologia UFRGS 3, 1–105.

Greenough, J.D., and Papezik, V.S., 1985. Petrology and geochemistry of Cambrian volcanic rocks from the Avalon Peninsula, Newfoundland. Canadian Journal of Earth Sciences 22, 1594–1601.

Hallinan, S.E., Mantovani, M.S.M., Shukowski, W., Braggion Jr., I., 1993. Estrutura do Escudo Sul-brasileiro: uma revisão através de dados gravimétricos e magnetométricos. Brazilian Journal of Geology 23, 201–214.

Hartmann, L.A., Philipp, R.P., Santos, J.O.S., McNaughton, N.J., 2011. Time frame of 753–680 Ma juvenile accretion during the São Gabriel orogeny, southern Brazilian Shield. Gondwana Research 19(1), 84–99.

Hoffman, J., and Hower, J., 1979. Clay mineral assemblages as low-grade metamorphic geothermometers, application to the thrust faulted disturbed belt of Montana, USA. The Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Paper 26, 55–79.

Horton, D.G., 1985. Mixed layer illite/smectite as a paleotemperature indicator in the Amethyst vein system. Creede district, Colorado, USA. Contributions to Mineralogy and Petrology 91, 171–179

Hövelmann, J., Putnis, A., Geisler, T., Schmidt, B.C., Golla-Schindler, U., 2010. The replacement of plagioclase feldspars by albite: observations from hydrothermal experiments. Contributions to Mineralogy and Petrology 159, 43–59.

Inoue, A., 1987. Conversion of smectite to chlorite by hydrothermal and diagenetic alterations, Hokuroku Kuroko mineralization area, northeast Japan, in: Schultz, L.G., Olphen, H. van, Mumpton, F. A. (Eds.), Proceedings of the International Clay Conference. The Clay Minerals Society, Denver, pp. 158–164.

Inoue, A., and Utada, M., 1991. Smectite to chlorite transformation in thermally metamorphosed volcanoclastic rocks in the Kamikita area, northern Honshu, Japan. American Mineralogist 76, 628–640.

Inoue, A., Utada, M., Nagata, H., Watanabe, T., 1984. Conversion of trioctahedral smectite to interstratified chlorite/smectite in Pliocene acidic pyroclastic sediments of the Ohyu district, Akita Prefecture, Japan. *Clay Science* 6, 103–106.

Janikian, L., de Almeida, R.P., da Trindade, R.I.F., Fragoso–Cesar, A.R.S., D'Agrella-Filho, M.S., Dantas, E.L., Tohver, E., 2008. The continental record of Ediacaran volcano–sedimentary successions in southern Brazil and their global implications. *Terra Nova*, 20, 259–266

Janikian, L., Almeida, R.P., Fragoso–Cesar, A.R.S., Martins, V.T.S., Dantas, E.L., Tohver, E., McReath, I., D'Agrella–Filho, M.S., 2012. Ages (U–Pb SHRIMP and LA–ICP–MS) and stratigraphic evolution of the Neoproterozoic volcano–sedimentary successions from the extensional Camaquã Basin, Southern Brazil. *Gondwana Research* 21, 466–482.

Johannsen, A., 1931. *A descriptive petrography of the igneous rocks*. Chicago, University of Chicago Press. v.1.

Kackstaetter, U. R., 2014. SEDMIN–Microsoft Excel™ spreadsheet for calculating fine–grained sedimentary rock mineralogy from bulk geochemical analysis. *Central European Journal of Geosciences* 6(2), 170–181.

Kameda, J., Ujiie, K., Yamaguchi, A., Kimura, G., 2011. Smectite to chlorite conversion by frictional heating along a subduction-zone thrust. *Earth and Planetary Science Letters* 305, 161–170.

Le Maitre, R. W., Streckeisen, A., Zanettin, B., Le Bas, M. J., Bonin, B., Bateman, P. (Eds.), 2005. *Igneous rocks: a classification and glossary of terms: recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks*, second ed. Cambridge University Press, New York.

Lee, M.R., and Parsons, I., 1997. Dislocation formation and albitization in alkali feldspars from the Shap granite. *American Mineralogist* 82, 557–570.

Leinz, V., 1946. Teores em ouro e prata no minério de Cobre de Camaquã e Seival, Município de Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul. *Min. e Metal.* 9, 1–60.

Leinz, V., Barbosa, A.F., Teixeira, E.A., 1947. Mapa Geológico Caçapava – Lavras, Rio Grande do Sul. Divisão de Produção Mineral, Bol. 9, 1–90.

Lima, E.F, and Nardi, L.V.S., 1998a. The Lavras do Sul shoshonitic association: implications for origin and evolution of eoproterozoic shoshonitic magmatism in southernmost Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 11, 67–77.

Lima, E.F., 1995. *Petrologia das Rochas Vulcânicas e Hipoabissais da Associação Shoshonítica de Lavras do Sul – ASLS, RS*. Doctoral Thesis. IGc–UFRGS, Porto Alegre, 338 pp.

Lima, E.F., and Nardi, L.V.S., 1998b. Química mineral das rochas vulcânicas e lamprófiro espessartíticos da Associação Shoshonítica de Lavras do Sul–RS. *Brazilian Journal of Geology* 28,113–124.

Liz, J.D., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., 2009. Avaliação de fontes magmáticas de series shoshoníticas pós–colisionais com base na normalização pela Associação Shoshonítica de Lavras do Sul – aplicação de Sliding Normalization. *Brazilian Journal of Geology* 39, 55–66.

Lopes, W.R., Fontana E., Mexias A.S., Gomes M.E.B., Nardi L.V.S., Renac, C., 2014. Caracterização petrográfica e geoquímica da sequência magmática da Mina do Seival, Formação Hilário (Bacia do Camaquã – Neoproterozóico), Rio Grande do Sul, Brasil. *Revista Pesquisas em Geociências* 41, 51–64.

Machado, R., and Fragozo–Cesar, A.R.S., 1987. Deformações brasileiras do cinturão Dom Feliciano no Uruguai. *Anais do Simpósio Sul–Brasileiro de Geologia, Curitiba*, pp. 911–919.

Melcher, C., and Mau, H., 1960. Novas observações geológicas na região de Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 32, 43–50.

Meunier, A., 2005. *Clays*, first ed. Springer, Berlin.

Meunier, A., Clement, J.Y., Bouchet, A., Beaufort, D., 1988. Chlorite–calcite and corrensite–dolomite crystallization during two superimposed events of hydrothermal alteration in the "Les Cretes" Granite, Vosges, France. *The Canadian Mineralogist* 26, 413–42.

Mexias, A. S., Formoso, M.L., Gomes, M.E.B., Meunier, A., Beaufort, D., Mattos, I., 1991b. O Sistema Hidroterma; Fóssil de Volta Grande – Lavras do Sul/RS. Parte II – Geoquímica das Cloritas. *Geochimica Brasiliensis* 4, 159–174

Mexias, A. S., Formoso, M.L., Meunier, A., Beaufort, D., 1991a O Sistema Hidrotermal Fóssil de Volta Grande – Lavras do Sul/RS. Parte I – Petrografia do Hidrotermalismo.. *Geochimica Brasiliensis* 4, 139–157.

Mexias, A. S., Formoso, M.L.L., Meunier, A., Beaufort, D., 1990. Composition and crystallization of corrensite in volcanic and pyroclastic rocks of Hilário Formation (RS) Brazil. *Sciences Géologiques* 88, 135–143.

Mexias, A.S., Berger, G., Gomes, M.E.B., Formoso, M.L.L., Dani, N., Frantz, J.C., Bongioiolo, E.M., 2005. Geochemical Modelling of Gold Precipitation Conditions in Bloco do Butiá Mine, Lavras do Sul/Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 77, 1–12,

Mexias, A.S., Bongioiolo, E.M., Gomes, M.E.B., Formoso, M.L.L., Frantz, J.C., 2007. Alterações hidrotermais e mineralizações nas rochas da Associação Plutono–Vulcano–Sedimentar da região de Lavras do Sul–RS, in: Ianuzzi, R., Frantz, J.C. (Eds.), 50 Anos de Geologia: Instituto de Geologia, Contribuições. Ed Comunicação e Identidade, Porto Alegre, pp. 143–159.

Meyer, C., and Hemley, J., 1968. Wall rock alteration, in: Barnes, H.L. (Ed.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, first ed. John Wiley & Sons, pp. 166–235.

Müller, I.F., Nardi, L.V.S., Lima, E.F., Mexias, A.S., 2012. Os diques latílicos portadores de ouro e sulfetos da Associação Shoshonítica de Lavras do Sul – RS: Petrogênese e Geoquímica. *Revista Pesquisas em Geociências* 39, 173–191.

Nardi, V.S.N., and Lima, E.F., 1985. A Associação Shoshonítica de Lavras do Sul, RS. *Brazilian Journal of Geology* 15, 139–146.

Nardi, L.V.S., and Lima, E. F., 1988. Hidrotermalismo no complexo granítico Lavras e vulcânicas associadas, RS. *Brazilian Journal of Geology* 18, 369–375.

Oliveira, C.H.E. de, Jelinek, A.R., Chemale, F., Bernet, M., 2016. Evidence of post-Gondwana breakup in Southern Brazilian Shield: Insights from apatite and zircon fission track thermochronology. *Tectonophysics* 666, 173–187.

Paim, P.S.G., Chemale Jr., F., Lopes, R.C., 2000. A Bacia do Camaquã, in: Holz, M., De Ros, L.F. (Ed.), *Geologia do Rio Grande do Sul*. Ed Da Universidade/UFRGS, Porto Alegre, pp. 231–374.

Pearce, J., 1996. Sources and settings of granitic rocks. *Episodes* 19, 120–125.

Philipp, R. P., Pimentel, M. M., & Chemale Jr, F. 2016. Tectonic evolution of the Dom Feliciano Belt in Southern Brazil: Geological relationships and U-Pb geochronology. *Brazilian Journal of Geology* 46, 83–104.

Porcher, C.A., and Lopes, R. da C., 2000. Cachoeira do Sul, folha SH.22–Y–A , escala 1: 250.000, estado do Rio Grande do Sul: Programa de Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. CPRM, Rio de Janeiro, CD ROM.

Reed, M.H., and Palandri, J., 2006. Sulfide mineral precipitation from hydrothermal fluids, in: Vaughan, D.J. (Ed.), *Sulfide mineralogy and geochemistry. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 61(1), 609–631.

Reischl, J.L., 1978. Mineralizações cupríferas associadas a vulcânicas na Mina do Seival. *Anais do XXX Congresso Brasileiro de Geologia, Recife*, pp. 1568–1582.

Remus, M.V.D., Hartmann, L.A., McNaughton, N.J., Groves D.I., Reischl J.L., 2000. A distal magmatic–hydrothermal origin for the Camaquã Cu (Au–Ag) and Santa Maria Pb, Zn (Cu–Ag) deposits, southern Brazil. *Gondwana Research* 3, 155–174.

Remus, M.V.D., McNaughton, N.J., Hartmann, L.A., Groves, D.I., 1997. Pb and S isotope signature of sulfides and constraints on timing and sources of Cu (Au) mineralization at the Camaquã and Santa Maria Mines, Caçapava do Sul, southern Brazil. *South American Symposium Isotopic Geology (SSAGI), São Paulo*, pp. 253–255.

Renac, C., Mexias, A.S., Gomes, M.E.B., Ronchi, L.H., Nardi, L.V.S., Laux, J.H., 2014. Isotopic fluid changes in a Neoproterozoic porphyry epithermal system: the Uruguay mine, southern Brazil. *Ore Geology Reviews* 60, 146–160.

Reynolds, R.C., 1985. *NEWMOD*, a computer program for the calculation of one-dimensional diffraction patterns of mixed-layered clays. R C Reynolds, 8 Brook Rd., Hanover, NH, USA.

Ribeiro, M., and Fantinel, L.M., 1978. Associações petrotectônicas do Escudo Sul–Rio-grandense: I Tabulação e distribuição das associações petrotectônicas do Escudo do Rio Grande do Sul. *Inheringia Serviço Geológico* 5, 19–54.

Robertson, J.F., 1966. Revision of the stratigraphy and nomenclature of rock units in the Caçapava–Lavras region – State of Rio Grande do Sul, Brazil. *Notas e Estudos* 1, 41–54.

Robertson, J.F., and Johnson, R.F., 1966. Copper Deposits of the Caçapava do Sul – Lavras do Sul Region, State of Rio Grande do Sul, Technical Letter – Brazil Investigations.

Saalmann, K., Gerdes, A., Lahaye, Y., Hartmann, L.A., Remus, M.V.D., 2011. A multiple accretion at the eastern margin of the Rio de la Plata craton: the prolonged Brasiliano orogeny in southernmost Brazil. *International Journal of Earth Sciences* 100, 355–378.

Saalmann, K., Hartmann, L.A., Remus, M.V.D., 2007. The assembly of West Gondwana—The view from the Rio de la Plata craton, in: Linnemann, U., Nance, R.D., Kraft, P., Zulauf, G. (Eds.), *The evolution of the Rheic Ocean: From Avalonian–Cadomian active margin to Alleghenian–Variscan collision*. Geological Society of America Special Paper 423, 1–26.

Saalmann, K., Hartmann, L.A., Remus, M.V.D., Koester, E., Conceição, R.V., 2005. Sm–Nd isotope geochemistry of metamorphic volcanosedimentary successions in the São Gabriel Block, southernmost Brazil: evidence for the existence of juvenile Neoproterozoic oceanic crust to the east of the Rio de la Plata craton. *Precambrian Research* 136, 159–175.

Sadati, S.N., Yazdi, M., Mao, J., Behzadi, M., Adabi, M.H., Lingang, X., Zhenyu, C., Mokhtari, M.A.A., 2016. Sulfide mineral chemistry investigation of sediment-hosted stratiform copper deposits, Nahand–Ivand area, NW Iran, *Ore Geology Reviews* 72, 760–776.

Sánchez–Bettucci, L., Oyhantçabal, P., Loureiro, J., Ramos, V.A., Preciozzi, F., Basei, M.A.S., 2004. Mineralizations of the Lavallega Group (Uruguay), a Probable Neoproterozoic Volcano–sedimentary Sequence. *Gondwana Research* 7, 745–751.

Schleicher, A.M., Hofmann, H., van der Pluijm, B.A., 2013. Constraining clay hydration state and its role in active fault systems. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14, 1039–1052

Sikka, D.B., Petruk, W., Nehru, C.E., Zhang, Z., 1991. Applied mineralogy in exploration geochemistry of secondary copper minerals from Proterozoic porphyry copper deposit, Malanjkhand, India. *Ore Geology Reviews* 6(2), 257–290.

Sommer, C.A., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., Liz, J.D., Waichel, B.L., 2006. The evolution of Neoproterozoic magmatism in southernmost Brazil: shoshonitic, high–K tholeiitic and silica–saturated, sodic, alkaline volcanism in post–collisional basins. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 78, 573–589.

Stephen, E.K., Stephen, L.C., Grigore, S., 2002. Gold in porphyry copper deposits: its abundance and fate. *Ore Geology Reviews* 21, 103–124.

Teixeira, E.A., 1937. Cobre no Estado do Rio Grande do Sul – Div. Fom. Prod. Min. – Bol. 22, RJ.

Vidal, O., Baldeyrou, A., Beaufort, D., Fritz, B., Geoffroy, N., Lanson, B., 2012. Experimental study of the stability and phase relations of clays at high temperature in a thermal gradient. *Clays and Clay Minerals* 60, 200–255.

Vieira Jr., N., and Soliani Jr., E., 1989. Um Novo Modelo Genético–Evolutivo para o Maciço Granítico de Lavras do Sul, RS. *Acta Geológica Leopoldensia* 12, 143–160.

Vogels, R.J.M.J., Kerlidaoffs, M.J.H.V., Geus, J.W., 1995. Non–hydrothermal synthesis, characterisation and catalytic properties of saponite clays. *Studies in Surface Science and Catalysis* 91, 1153–1161.

Wernick, E., 1978. Contribuição à estratigrafia do Pré–cambriano do leste do estado de São Paulo e áreas vizinhas. *Brazilian Journal of Geology* 8, 206–216.



Wildner, W., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., Somer, C.A., 2002. Volcanic cycles and setting in the Neoproterozoic III to Ordovician Camaquã Basin succession in southern Brazil: characteristic of post–collisional magmatism. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 118, 261–283.

Wildner, W., Ramgrab, G.E., Lopes, R.C., Iglesias, C.M.F., 2008. *Geologia e Recursos Minerais do Rio grande do Sul. Escala 1 750000. CPRM – Serviço geológico do Brasil, Porto Alegre, CD ROM.*

Wildner,W., Nardi, L.V.S., Lima, E.F., 1999. Post–Collisional Alkaline Magmatism on the Taquarembó Plateau: A Well Preserved Neoproterozoic–Cambrian Plutono–Volcanic Association In Southern Brazil. *International Geology Review* 41, 1082–1098.

MANUSCRITO 2

Submetido a Journal of Geochemical Exploration

Assunto Acknowledgement of receipt of your submitted article
Remetente J. Geochemical Exploration 
Para eduardo.fontana@ufrgs.br 
Data 2016-06-26 17:52
▼
<p>Dear Mr. Fontana,</p> <p>Your submission entitled "Hydrothermal Alteration of Volcanic Rocks in Seival Mine Cu-Mineralization- Camaquã Basin-Brazil (Part II): Mass-balance Chemical Modelling and Stable Isotope ($\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$) values." (Research Paper) has been received by Journal of Geochemical Exploration</p> <p>Please note that submission of an article is understood to imply that the article is original and is not being considered for publication elsewhere. Submission also implies that all authors have approved the paper for release and are in agreement with its content.</p> <p>You will be able to check on the progress of your paper by logging on to http://ees.elsevier.com/gexplo/ as Author.</p> <p>Your manuscript will be given a reference number in due course.</p> <p>Thank you for submitting your work to this journal.</p> <p>Kind regards,</p> <p>Journal management Journal of Geochemical Exploration</p>
⏪ ◀ Mensagem 18 de 118 ▶ ⏩

Hydrothermal Alteration of Volcanic Rocks in Seival Mine Cu–Mineralization–Camaquã Basin–Brazil (Part II): Mass–balance Chemical Modelling and Stable Isotope ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$) values

Eduardo FONTANA¹⁻²; Christophe RENAC²; André S. MEXIAS¹; Aurelie BARATS², Marie C. GERBE³; Rodrigo W. LOPES¹⁻²; Lauro V.S. NARDI¹

1 – UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500 – Agronomia, Porto Alegre, RS. E–mail: eduardo.fontana@ufrgs.br, andre.mexias@ufrgs.br, rodrigo.winck@ufrgs.br, lauro.nardi@ufrgs.br.

2 – Université Côte d’Azur, CNRS, OCA, IRD, Géoazur, 250 rue Albert Einstein, Sophia Antipolis 06560 Valbonne, France. E–mail: christophe.renac@unice.fr, aurelie.barats@unice.fr

3 – Univ. Lyon, UJM-Saint-Etienne, CNRS, Laboratoire Magmas et Volcans UMR 6524, F-42023, Saint-Etienne, France. E–mail: gerbe@univ-st-etienne.fr

ABSTRACT

The Seival Mine located in the Camaquã Basin hosts Cu and Ag ore. In the regional context, the ore deposits are related to an epithermal environment in a volcanic sequence associated with the Lavras do Sul Granite Complex. These regional magmatic to meteoric ore producing hydrothermal systems are associated with clays (smectite, chlorite/smectite and corrensite), calcite and barite in alteration halos. Different mass–balance calculations are presented to estimate chemical changes related to volcanic textures and alteration types while accounting for the chemical change observed from ‘fresh’ to the most altered rock. The mass–balance calculations identify that most elements of clay alteration are related to propylitic alteration in a closed chemical system (Si, Al, Fe, Mg). The stable isotope values illustrate the evolution of early magmatic to late meteoric fluids with atmospheric and degassing lava mixing. These observations support the epithermal system model with some late Cu enrichment related to calcite or sulfide–rich fluids.

Keywords: Chlorite–Smectite, mass–balance, stable isotopes, meteoric–hydrothermal alteration.

1– INTRODUCTION

The Camaquã Basin (Chemale Jr., 2000; Paim et al., 2000; Wildner et al., 2002) in Rio Grande do Sul, southernmost Brazil, hosts disseminated Cu, Zn, Pb and Au deposits (Nardi and Lima, 1988; Veigel and Dardena, 1990; Mexias et al., 1990; Remus et al., 1997; Lima and Nardi, 1998a; Remus et al., 2000; Mexias et al. 2007; Renac et al., 2014). The volcanic rocks of Hilário Formation (Pain et al., 2000; Lima, 1995; Lima and Nardi, 1992) are located far from the thermal contact with Lavras do Sul Granite Complex (reference therein) and host the Seival Mines, developed during the first half of XXth century (Seival Mine: e.g. Lopes et al. 2014; Fontana et al., 2016). These disseminated shallow deposits contain Cu and Ag with minor Pb, Zn, Ni and Co ore content. The ore bodies are related to hydrothermal circulation (Reischl, 1978) in the volcanic Hilário Formation associated with the Lavras do Sul monzonite intrusion (Nardi and Lima, 1985; Lima and Nardi, 1998b; Sommer et al., 2006; Gastal et al., 2006a and 2006b; Mexias et al., 2007; Liz et al., 2009; Raposo et al., 2009; Bongiolo et al., 2011; Müller et al., 2012; Gastal et al., 2015).

Drill hole observations of sub-volcanic and effusive sequences identified Cu–sulfide enrichments located in halos delimited by smectite, chlorite/smectite mixed layer (irregular C/S and corrensite), chlorite in fractures and several generations of calcite (Lopes et al., 2014; Fontana et al., 2016). A stepwise assignment of elemental abundances to particular mineral phases similar to the C.I.P.W. normative calculation was made in order to compare mineralogy determined from X–ray Diffraction patterns and thin–section examinations while ensuring the integrity of the data across a range of rock type (Fontana et al., 2016). The relative differences in alteration may represent changes in water/rock ratio, chemical composition and temperature (Henley, 1985; Sillitoe, 2010) associated with base metal–rich sulfides.

This paper attempts to estimate chemical mass–balance to reconstruct the source of the metallic, O and C elements and the post–magmatic and hydrothermal processes in order to understand the distribution of mobile elements. This approach uses an empirical geochemical index of major elements as a pathfinder of alteration or mobilization processes and the mass–balance techniques. The comparison of mineralogical change due to pervasive water–rock interactions and major element concentration will provide comparative relative changes in major elements from post magmatic to late hydrothermal alteration stages.

2. GEOLOGICAL SETTINGS AND HYDROTHERMAL ALTERATION

The studied area is part of the southern Brazilian shield which is compartmented in four geotectonic units: Taquarembó Block; São Gabriel Arch; Porongos Belt; Pelotas Batholith and subordinate metamorphic rocks (Fig. 1–A and reference cited in Fontana et al., 2016). The volcano–sedimentary Camaquã Basin is related to transcurrent tectonic regime during the post–collision orogenic event (Hallinan et al., 1993; Chemale Jr. et al., 1995 and 2000; Saalman et al., 2005; Philipp, et al., 2007; Saalman et al., 2007; Hartmann et al., 2011; Saalman et al., 2011). The volcanoclastic rocks of Seival Mine area ($30^{\circ}42'17.84''\text{S} - 53^{\circ}46'33.96''\text{O}$) is, lapilli tuff, lava and subvolcanic rocks, have dominant trachytic to andesitic magmatic mineralogy (Lopes et al., 2014; Fontana et al., 2016) and is located in the eastern portion of Lavras do Sul Shoshonitic Association in Hilário Formation (Nardi and Lima, 1985) (Fig. 1–B, C and D). The pervasive alteration in volcanic rocks expressed post–magmatic mineralogy to meteoric hydrothermal alteration recognized through albitized phenocrysts, rare epidote in ghost pyroxene and clay minerals which indicates an alteration related to rock textures during magma cooling and fluid

circulation (e.g. Mexias et al., 2007; Bongiolo et al., 2011; Lopes et al., 2014). Clays recognized are saponite and S-rich chlorite/smectite mixed layers dominant in lavas, while corrensite and chlorite are dominant in subvolcanic rock and lapilli tuffs in fractures (Fig. 2 and Fontana et al., 2016).

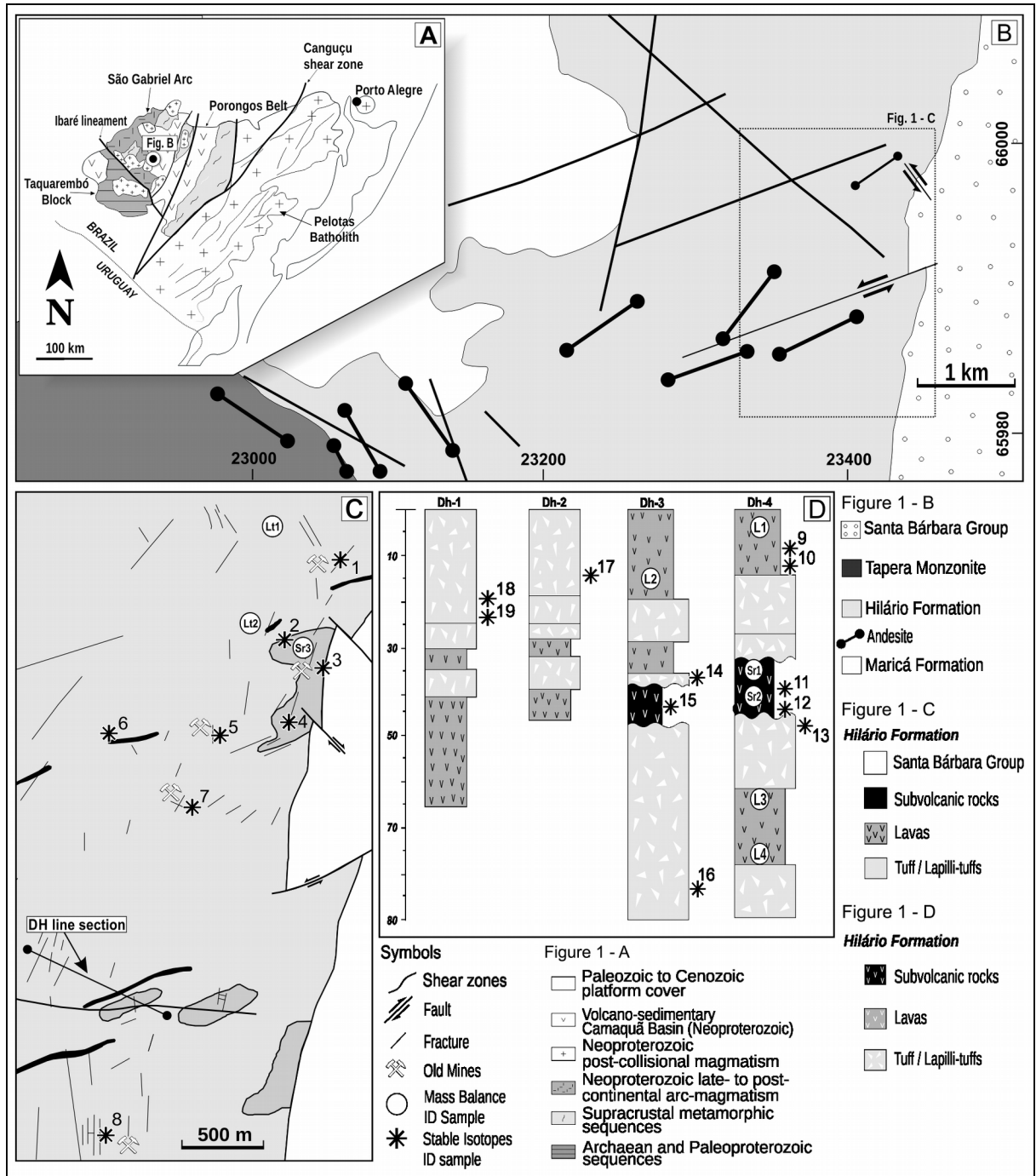


Figure 1: A) Geotectonic units of southernmost Brazilian shield; B) Simplified geological map of Lavras do Sul plutonic and volcanic rocks of Hilário Formation; C) Sample location after Fontana et al., 2016). The volcanoclastic rocks of Seival Mines: Lt1 and 2 = lapilli tuffs; L1, 2, 3 and 4 = lavas; Sr1, 2 and 3 = sub-volcanic rocks. DH = drill hole.

3. METHODS

3.1 Sampling and preliminary consideration

All rocks recovered in the area are altered volcanic rocks (Table 1 and Fig. 1; reference therein). Consequently, the Grant and Gressens model cannot use a sample as fresh protolith, but chemical changes have been observed between less altered and more altered rocks. The estimation of the different alteration degrees used Loss on Ignition (LOI; Table 1) and alteration minerals was determined by petrographic combined with Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) observations (Fontana et al., 2016).

3.2 Mineral separation

Mineralogical and textural observation revealed heterogeneous volcano-clastic textures (Lopes et al., 2014; Fontana et al., 2016) with variable mineralogical and chemical compositions. The Mineral separates consist of an aliquot of plagioclase from phenocrysts, microliths of plagioclase from the matrix purified through magnetic fields, bromoform (CHBr₃) and bromoform + ethanol heavy liquid separations. Isolated cleaned feldspars were then binocular handpicked. Quartz carbonates (Cal-1, Cal-2 and Cal-3) grains were collected by micro-drilling. X-ray diffraction (XRD) and SEM-EDS then used to identify trace of minerals inclusion or attached to the surface of grains (Fontana et al., 2016).

3.3. Major and trace element measurements

Fragment of rocks avoiding large veins and vesicles were handpicked and crushed. The XRF analyses of the freshest and altered rocks were obtained using an PANalytical Axios XRF spectrometer. The analytical uncertainties are approximately 1 to 2 % (relative error) for the most abundant elements (Si, Al, Fe, K and Ca) and approximately 5% (relative error) for the trace elements Na, Mg, Ti and P. The detection limits are between 0.05 % and 0.02 %, and Loss on Ignition (LOI) was measured by ashing 1 g of the sample at 1050°C for 4 hours. Since calcite is the carbon holding phase the C_{tot} was converted to CO_2 (CO_2 equivalent = $C_{tot} \times 0.2729$). The Rb and Sr contents (XRF techniques) then used to estimate the weight of powder needed for the Rare Earth Elements (REE) and trace elements.

Powdered rocks (fused bead: ACME lab with BHVO–1 external standard) were analyzed by laser ablation and solution – ICP–MS analyzes (ELAN II DRC), respectively. The whole–rocks fused beads and mineral separates were analyzed with external standards BHVO–1 and BCR. The quantification limits for the REE and trace elements measured as tenth of *ppt* level.

3.4 Empirical geochemical indexes and mass–balance calculation (Iso–compositional diagram)

Different Pearce Element Ratio analyses (PER diagram: e.g. MacLean, 1990; Huston, 1993; Stanley and Madeisky, 1994; Barrett and McLean, 1999) and alteration index (AI; Ishikawa et al., 1976, CCPI: Large et al. 2001) were used to provide elementary and mineralogical pathfinder of pervasive alteration (e.g., AI vs. CCPI) such as albite, calcite, epidote or chlorite + pyrite alterations.

The mass–balance calculation used parent–daughter spatially related rocks with homogeneous lithologies/lithotypes (i.e., shoshonitic K–rich). The selected parent–daughter pairs represent different degree of alteration with an altered sample compared to more altered one (Gresens, 1967; Grant, 1986; MacLean, 1990; Huston, 1993; Stanley and Madeisky, 1994). The protolith is the less altered subvolcanic rocks (Sr3–LOI 1.9 Wt %) compared with the three typical clay mineral alterations (smectite and minor calcite: L4 → L3, S–rich chlorite/ smectite: L2 → L1; Lt2–Lt1, and corrensite and calcite: Sr1 → Sr3). These pairs of less altered to more altered rocks or different degree of alteration in lapilli tuff (Lt2 and 3), subvolcanic (Sr1 and 2) and lava (L3, 4, 2 and 1) will allow the comparison of mass transfer related to different alteration stages for constant mass and then volume. The mass–balance calculation (EasyGresGrant; López–Moro, 2012) assumed either constant mass and volumes or immobile elements to estimate changes in the size of the system (mass and volume change) and losses and gains of elements. These enrichments and losses ($\Delta C_i/C_{i0}$; Table 2), and Isocon slopes allow the calculation of enrichment or dilution factor (mass or volume). Considering, the predominant alteration with clay minerals and minor amount of sulfide, we performed calculation with Al constant concentration. Nevertheless, the absolute errors (2σ) on density measurements (0.02) major (0.1 wt. %) and minor elements (0.2 ppm), does not allow the quantification of small chemical changes. The calculation of error propagation indicate that significant gain and loss changes have to be higher than ± 0.15 ($\Delta C_i/C_{i0}$ % or ppm) and variation higher than analytical error for major elements (0.2 Wt %, 2σ) or minor elements (higher than 2 ppm, 2σ).

3.5 Stable isotopes

For isotopic analyses of pure calcite, CO₂ liberated from calcite by reaction with 100% H₃PO₄ (McCrea, 1950). Isotopic analyses of CO₂ extracted from carbonates were $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values reported as per mil (‰) relative to V-SMOW and V-PDB, respectively. For O-isotopes analyses of silicates, plagioclase and quartz powders were then reacted with BrF₅ to liberate O₂ (Clayton and Mayeda, 1963) and converted to CO₂ by reaction with a hot carbon rod. Isotopic analyses of O₂ from silicates were reported as $\delta^{18}\text{O}$ per mil (‰) relative to V-SMOW scale. Gas-source mass spectrometer (Micromass Isoprime, Université Jean Monnet) equipped with a dual-inlet system measured the stable isotopes composition of carbonates and silicates. The analytical error and reproducibility for the standards and replicates are $\pm 0.3\text{‰}$ (2σ) relative to $\delta^{18}\text{O}$ for silicates and $\pm 0.06\text{‰}$ (2σ) for $\delta^{13}\text{C}$ and $\pm 0.2\text{‰}$ (2σ) for $\delta^{18}\text{O}$ for carbonates.

4. RESULTS

4.1 Petrography mineralogy and crystallography

The different clay minerals (c.f. Fontana et al., 2016) suggest precipitation related to different lithotypes or alteration stages. Each pair of rocks presents pervasive alteration with a predominant type of clay minerals: saponite (S), smectite-rich chlorite/smectite mixed-layers (S-rich C/S), chlorite-rich chlorite/smectite mixed-layers (C/S) or corrensite (Fig. 2-A).

The lavas (L1-L2 and L3-L4) have ghost andesine-labradorite and augite crystals partially (Fig. 2B and C) or totally replaced by albite-illite or minor epidote and clays. The glass and vesicles are respectively replaced and filled by quartz with disseminated calcite (Cal-2 and 3), S, and S-rich C/S in the residual porosity. The

overall green color (Cal + clays) is more important from moderately altered to highly altered samples, i.e. L3 to L4 (Fig. 2B and C) or L1 to L2. The lavas contain small andesine–oligoclase and augite fragments than lapilli tuffs and more important microlithic in an altered glassy matrix. The altered matrix consists of S–rich C/S with disseminated calcite with apparent increasing proportion from 10 to 20% from altered to more altered (Fig. 2–D and E). The subvolcanic rocks (Fig. 2–F and G) contain predominant andesine–labradorite phenocrysts altered to albite as microlith in the matrix then altered to corrensite with minor calcite and epidote.

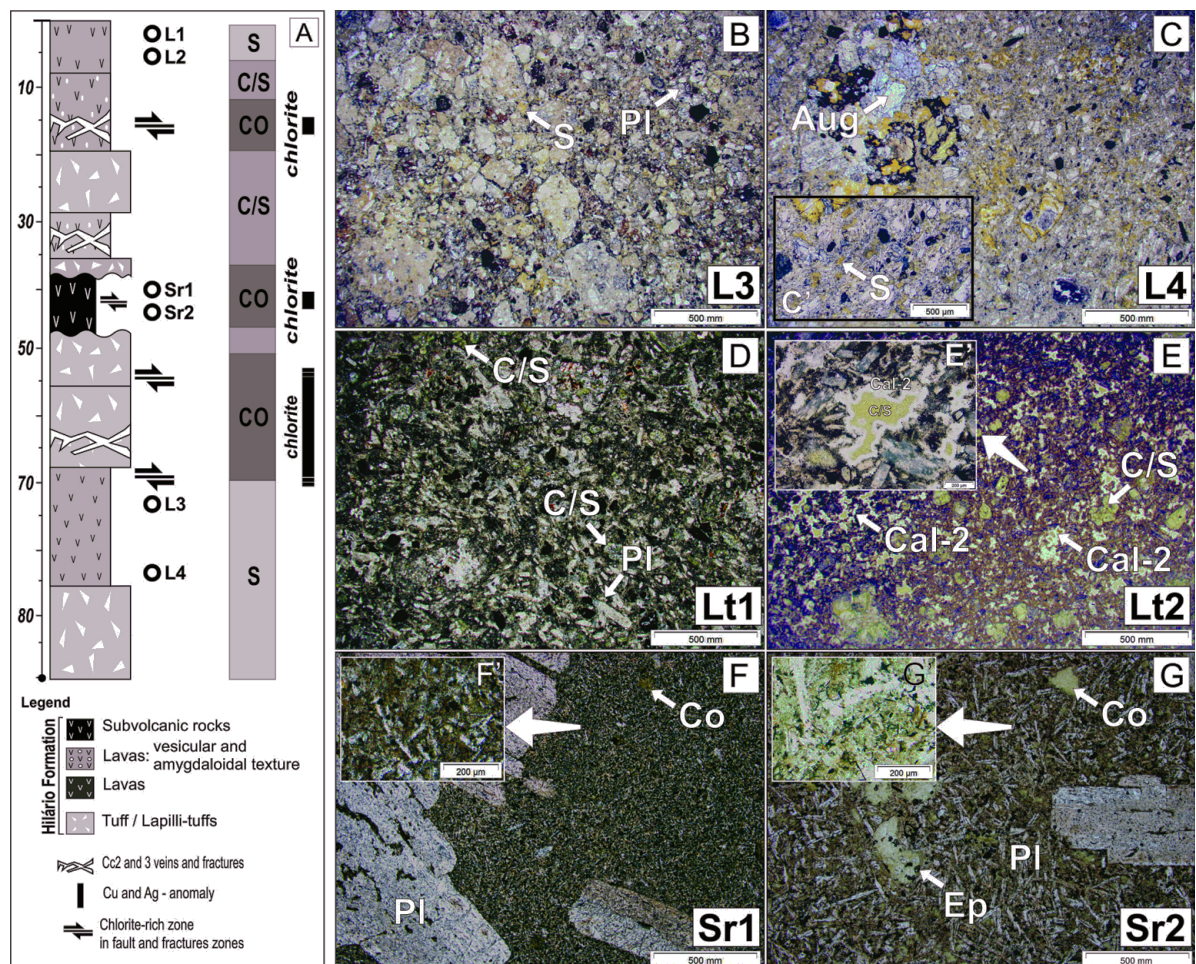


Figure 2: A) Simplified stratigraphic column is presented with sedimentological settings. Adapted from: Lopes et al., 2014 and Fontana et al., 2016; B and C) photomicrographs of lava samples (L3 and L4) and detail (C') smectite material replacing glass and filling porosity; D and E) lapilli tuffs samples (Lt1 and Lt2) and detail (E') Cal-2 and C/S material filling vesicles; F and G) subvolcanic rocks samples (Sr1 and Sr2) and detail (F') matrix with PI / Co minerals and G' matrix with Co rich materials. PI = plagioclase; Ep = epidote Cal = calcite; S = smectite (saponite); C/S = chlorite and smectite mixed layers.

4.2 Major elements diagrams and Isocon calculations

The $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio from less (3.0; Table 1) to more altered rocks (4.6 to 3.1) indicate an apparent increasing SiO_2 content compare to Al_2O_3 . This apparent increasing silica content is not associated to the precipitation of S (3.5), C/S (2.8) and corrensite (3.1). Considering Ti as immobile element, the PER diagrams of alkali and calcalkali elements (Al/Ti vs. $\text{K/Ti Na} + 2\text{Ca} + \text{K/Ti}$ vs. Al/Ti molar ratio) do not show a predominant alteration of alkali feldspar or pyroxene compare to feldspar alteration ($1/2\text{K} + 1/2\text{Na} + 1/2\text{Al/Ti}$ vs. $\text{Ca} + 1/2\text{Al} + 1/2\text{Na/Ti}$ molar ratio). Similar to PER empirical diagrams, the alteration box (Al vs. CCPI diagram) vary from 26 to 54% (Al: Ishikawa et al., 1976) and 46 to 77% (CCPI: Large et al., 2001). Similar to PER diagram, whole-rock data do not point a specific alteration type or mineral assemblage (Fig. 3).

4.3. Mass–balance change from different altered lava with smectite, chlorite/smectite or corrensite

The S–rich chlorite/smectite (L1) and smectite (L3) alterations show gains of LOI, CaO, MgO, C_{tot} (C/S + calcite) or LOI, CaO, and Fe_2O_3 (smectite) with both trace metals enrichment of Ni, Zn, Cu and Co (hundred to tenth of ppm), respectively (Table 2). The losses are Al_2O_3 (unexpected for Al as immobile element) Na_2O , K_2O

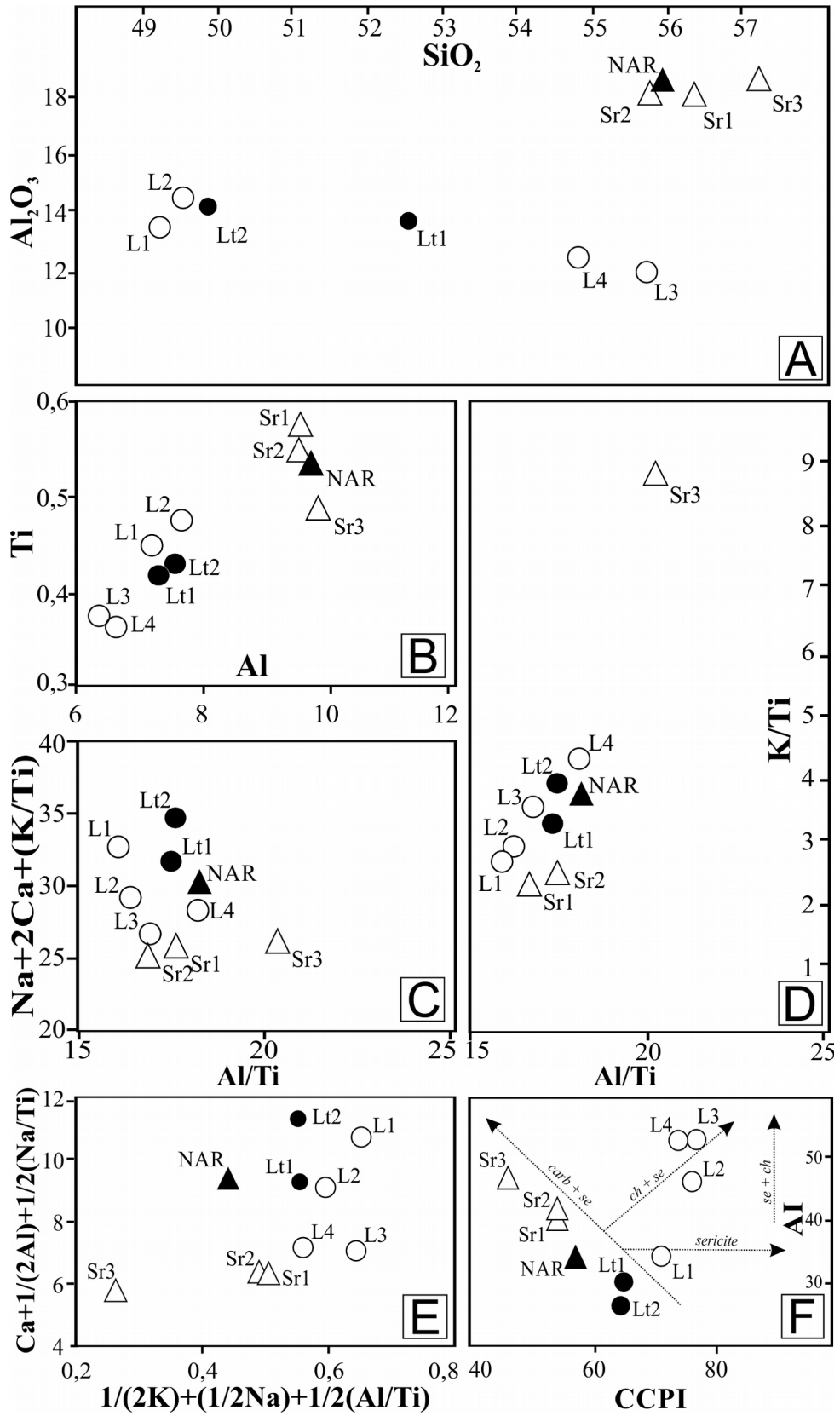


Figure 3: Oxide and molar ratios for PER/GER diagrams and alteration box diagram Al vs. CCPI (Pearce, 1968 and 1987; Ishikawa et al., 1976; Large et al., 2001). The ID of samples used (Fig. 1 and 2) is (white triangle) = subvolcanic rocks; (dark triangle) = less altered volcanic rocks (Table 1 and Fontana et al 2016); (white circle) = drill hole samples of effusive lavas; (dark circle) = lapilli–tuff samples; NAR (Liz et al., 2009) Table 1, non altered volcanic rocks.

Table 1: Major and trace concentrations from lapilli tuffs, lavas and subvolcanic rocks used for mass balance calculation.

wt.%	Lava	Subvolcanic rocks			Lavas				Lapilli-tuff	
	NAR*	Sr1	Sr2	Sr3	L3	L4	L1	L2	Lt1	Lt2
SiO ₂	55.7	56.2	55.6	57.1	55.6	54.7	49.1	49.4	52.4	49.7
Al ₂ O ₃	18.3	18	18	18.5	12	12.5	13.6	14.6	13.8	14.3
K ₂ O	2.4	1.6	1.6	5.2	1.6	1.9	1.5	1.7	1.7	2.1
CaO	6.2	2.1	2	1.1	5.4	5.4	10	7.3	7.9	10.5
Na ₂ O	4.1	7.1	6.9	5.4	2.8	3.2	3.2	3.2	4	2.9
MgO	2.8	4.4	4.7	0.5	7.7	7.9	5.5	7.5	3.5	2.8
Fe ₂ O _{3T}	5.8	5.8	5.4	8.6	6.9	6.5	6	8.3	7.1	6.2
MnO	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1
TiO ₂	0.9	1	0.9	0.8	0.6	0.6	0.8	0.8	0.7	0.7
P ₂ O ₅	0.3	0.5	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
LOI	2.2	3	3.9	1.9	6.6	6.6	9.7	6.4	8.1	10
%C _{TOT}	0.36	0.06	0.06	0.1	0.17	0.11	1.93	0.43	1.44	2.06
%S _{TOT}	0.3	<0.02	<0.02	<0.02	0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
ppm										
Ba	1671	394	411	3270	684	797	410	794	844	880
Sr	1200	428	499	896	722	753	508	753	535	775
Rb	49.8	35.6	39.4	131.5	28.8	32.3	26.7	34.7	30.6	46.3
CS	N.A.	3.1	3	5	1.1	1	2.1	1.5	1.8	3.4
Ta	N.A.	112	104	0.3	0.4	0.4	0.5	0.5	108	109
Nb	22	10.8	10.8	7.5	7.3	7.4	7	7.4	7.9	8.7
Th	N.A.	12.3	11.5	6.5	5.2	5.5	4.8	5.6	5.9	7
U	N.A.	4.5	4.3	2.2	2.1	2.2	1.9	2.3	2	2.6
Zr	296	190	189	145	124	126	129	144	137	155
V	N.A.	13.9	13.4	162	99	100	128	134	26.2	30.2
Ga	N.A.	5.6	4.1	21.3	16.7	17.2	15.9	18.6	4.7	5.2
Sc	N.A.	N.A	N.A	13	15	14	17	17	N.A	N.A

*Nonaltered andesitic rocks from Hilário Formation (Liz. J.D. 2008)

Table 1: Continuation...

ppm	NAR*	SR			L				LT	
		Sr1	Sr2	Sr3	L3	L4	L1	L2	Lt1	Lt2
Cu	N.A	231	141	2.1	28.4	33.9	48.4	30.9	62	35
Mo	N.A	0.9	0.4	0.3	0.5	0.6	<0.1	0.5	0.3	0.4
Sn	N.A	2	2	1	1	1	1	1	1	2
W	N.A	0.9	0.7	1.4	1.1	<0.5	0.8	0.6	0.5	1
Zn	N.A	21.8	23	22	61	60	137	76	18.1	18.8
Pb	N.A	3.7	2.8	14.1	11.7	10.4	4.7	28.7	7.7	14.3
Ag	N.A	0.5	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ni	22.5	317	363.5	42.1	201.2	175.2	108.2	92.5	27.1	22.9
Co	24.7	8.6	10.3	13	30.7	32	28.8	32	158.1	175.7
Se	N.A	<0.5	<0.5	<0.5	1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
As	N.A	5.6	4.1	14.5	19.8	4.2	1.2	5.4	4.7	5.2
Sb	N.A	0.2	<0.1	0.6	<0.1	0.1	<0.1	0.4	<0.1	0.1
Li	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
Tl	N.A	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Hg	N.A	0.3	0.2	<0.01	0.3	0.1	0	0	<0.01	<0.01
Au**	N.A	7.2	4.4	<0.5	<0.5	1.5	1.9	<0.5	1.8	0.8
La	52.1	46.2	42.2	51.9	30.7	31.5	33.6	35.7	31.4	34.6
Ce	102.7	97.1	93.7	86.7	59.5	61.2	63.3	65.4	64.9	68.7
Pr	10.6	11.1	11.1	10.5	6.9	7.1	7.9	7.8	7.6	7.8
Nd	43.2	42	42.6	37.9	26.8	27.8	29.9	30.5	29.7	29.6
Sm	8.9	7.3	7.4	7.3	4.8	4.7	5.5	5.5	5.4	5.2
Eu	2	1.8	2	2	1.2	1.2	1.5	1.6	1.6	1.4
Gd	6.5	5	5.2	5.6	3.4	3.4	4.4	4.3	4	3.7
Tb	N.A	0.7	0.7	0.7	0.5	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5
Dy	3.9	3.3	3.3	3.2	2.1	2.1	2.8	3.1	2.8	2.4
Ho	0.7	0.6	0.6	0.6	0.4	0.4	0.5	0.6	0.5	0.5
Er	1.9	1.5	1.5	1.6	1.1	1.2	1.5	1.6	1.4	1.2
Tm	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Yb	1.5	1.5	1.4	1.3	1	1.1	1.3	1.4	1.2	1.1
Lu	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
La/Yb	34.7	31.9	29.9	41.2	31.6	28.4	25.8	25.7	26.2	32.6
Eu/Eu*	0.8	0.9	1	0.9	0.9	0.9	1	1	1	1
ΣREE	234.5	218.4	212	209.7	138.8	142.6	153.2	158.4	151.4	157.1

*Nonaltered andesitic rocks from Hilário Formation (Liz. J.D. 2008) **Values for Au=ppb

(>%), Ba, Rb, Sr (hundreds of ppm) and Ce, La, Pb, Nd, Ga, Sm, Pr (ppm level). However, the mass–balance calculations, assuming Al or Ti immobile elements, indicate +50% of mass and volume change. These large changes are either unrealistic relate to an inappropriate protolith or altered lava flows with a large porosity. Petrographic observation and proportions of alteration observed (20% c.f. part 4.1) suggest that porosity and glass alteration into clays and calcite have

contributed to mass and volume changes. The corrensite + calcite-rich alteration (Sr2) shows similar results for mass, volume or immobile elements: The gained elements are MgO, LOI, CaO, Na₂O (> %), Cu, Zn (> hundreds of ppm) and increase of Zr, Ce and Nd (> ppm). The mobile elements are K₂O (> -3%), Ba and Sr (> hundreds of ppm), Rb, V, Ni, Pb (tenth of ppm), La, Sc (> ppm). The calculated volume and mass changes for Al or Ti constant concentrations are minor (volume: -1 to -4% or mass: 1 to -1%).

The different clay mineral calcite alterations show an overall mobility of K₂O (loss), Na₂O (loss S alteration, gain: corrensite) and gains of LOI, C_{tot}, CaO, MgO (corrensite + calcite), CaO–Fe₂O₃: S–rich C/S). The trace elements are large gain of Cu, Zn and Ni and loss Ba, Rb and Sr. Minor gain of Ce (corrensite + calcite) or loss of Ce, La, Pb, Nd and Ga for S–rich C/S alterations.

4.4. Mass–balance calculation for increasing smectite, chlorite/smectite and corrensite alterations

The two smectite + calcite in lava rocks (L3 → L4, LOI constant = 6.6%, $d = 2.58$) show maximum variation of +0.25% volume. Their apparent differences are gain of Na₂O and K₂O, Ni (35 ppm), Zr and losses of elements SiO₂, Fe₂O₃, CaO and Mg are associated with Ba (80 ppm), Rb and Cu at tenth of ppm and Au at ppm levels. S–rich C/S mixed layer + calcite in subvolcanic (L2 → L1, LOI = 6 to 8%, $d = 2.65$ and 2.63) and lapilli tuff rocks (Lt2 → Lt1, LOI = 8 to 10%, $d = 2.62$ and 2.59) with similar densities show increasing LOI (+1.9%), CaO (+2.6%), C_{tot} (+0.55% equivalent to 2.3 % of CO₂) and in smaller proportions Al₂O₃ and K₂O (c. % level or +1000 ppm). Lower increases are related to Sr, Ba, Rb (100 to 10 ppm) Ni, Co, Pb, U, La and Ce elements (S and C/S gains: LOI > CaO > C_{tot} >> Al₂O₃ + K₂O >>> Sr, Ba, Rb, Metals-La and Ce). The losses are SiO₂ (-2.7%), NaO and Fe₂O₃ (-1%), MgO (c. -0.7 %) level associated with Cu and Pb and even smaller losses of Medium and Heavy Rare Earth Elements (S and C/S loss: SiO₂ > NaO, Fe₂O₃, MgO > Cu Pb >> MREE). The two corrensite + calcite samples in sub volcanic rocks (Sr1 → Sr2; LOI = 3 to 3.9%) show an apparent LOI increase (0.9%), MgO (7000 ppm), Sr (50 ppm) and a smaller increase of Cu, Rb Ni (ppm) corrensite gain: LOI > MgO >> Cu, Rb). The losses of chemical elements are SiO₂ (-3%), Al₂O₃ and Fe₂O₃ (c. -0.7%), NaO (-0.4%) and CaO –10000 ppm level associated with losses of Zn, Au (10 ppm) and Eu, REE contents (SR corrensite loss: SiO₂ > Al₂O₃, Fe₂O₃, NaO > CaO >>> Zn, Au, Eu REE).

4.5. Isocon calculations with Al_2O_3 constant

Isocon calculations indicate that smectite + calcite in lava rocks ($\text{L4} \rightarrow \text{L3}$) have no LOI change for a volume variation of +4%. These rocks, with constant LOI and similar alteration stage, represent an increasing C_{tot} of 644ppm (equivalent to c. 0.23% of CO_2), Ni of 33 ppm and ppm level of Pb, Sc and loss of Na_2O and K_2O (0.27 and 0.24 %) and Ba (81 ppm) and Cu (4 ppm).

In lava ($\text{L2} \rightarrow \text{L1}$, Table 2), S-rich C/S + calcite alteration, in subvolcanic and lapilli tuff rocks ($\text{Lt2} \rightarrow \text{Lt1}$) suffer a volume reduction of 7% ($\text{L2} \rightarrow \text{L1}$) and an increase of 4 % in lapilli tuff ($\text{Lt2} \rightarrow \text{Lt1}$). In both LOI, C_{tot} and CaO are the major element gained, which suggests calcite precipitation with external source of elements. Whereas, pervasive alteration of clay minerals with a volcanic closed-chemical system providing Si, Al, Mg and Fe elements except for smectites. In lava and lapilli tuff, this calcification is associated with gains of $\text{MnO} > \text{Zn}$, Ni and Cu or $\text{K}_2\text{O} > \text{Sr}$, Rb, Pb, Co, respectively. Lost elements are in both $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (lava) with Na_2O and MnO (lapilli tuff) and Ba, Sr, Pb, and Rb (lava) and Zn and Cu (lapilli tuff). Corrensite + calcite alteration in lavas ($\text{Sr1} \rightarrow \text{Sr2}$) occurred with a increasing volume (+4%) with a major gain of LOI (LOI 3 +0.9%) with Sr, Cu and Rb (70 to 4 ppm), the loss of Zn (90 ppm) and Au (c. 3 ppm). In all type of alteration (smectite + calcite, smectite-rich chlorite/smectite or corrensite) the Isocon calculation shows the immobility of most REE, excepted Cs, Gd and Eu that show minor gain or loss in S rich C/S + calcite and corrensite in lapilli tuff.

4.6 Stable isotope geochemistry

Mineral separates of plagioclase and quartz were analyzed and their $\delta^{18}\text{O}$ values vary from 6.1 to 6.6 ‰ VSMOW and 24 to 17.6 ‰ VSMOW, respectively. The number of sample show two range of $\delta^{18}\text{O}$ dominant andesine–oligoclase a small number between 8.1 to 6.6‰ and more numerous albite–rich plagioclases between 16.2 and 14.2 ‰. Most of the quartz values present a more restricted range $\delta^{18}\text{O} = 24$ to 19.2 ‰, except one value of 17.6 ‰ is an outlier. Calcite precipitations (Cal–1 to 3) analyzed in vesicle (Cal–1) and veins (Cal–2 and Cal–3) have $\delta^{13}\text{C}$ varying from -1.7 to -7.1 ‰ VPDB and $\delta^{18}\text{O}$ from 7.5 to 19.8 ‰ VSMOW.

Table 4: $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ values reported as per mil (‰) relative to V–SMOW/V–PDB for calcite, quartz and plagioclase.

Location ID	Depth (m)	sample type	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\delta^{13}\text{C}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰
			Qtz * and Plagioclase	calcite	calcite
1	Surface	Vein(Cal-3)		-2.25	17.5
1	Surface	Vein(Cal-3)			
2	Surface	Not altered Pl.	6.6 ; 6.8		
3	Surface				
3	Surface				
3	Surface				
4	Surface	Vein(Cal-3)	13.75	-1.65	17.34
5	60	Vein(Cal-3)		-3.2	16.16
5	Surface		16.1	-3.33	17.03
5	Surface	Vein(Cal-3)			
6	Surface	Not altered Pl.	6.7 ; 7.9 ; 8.1		
7	Surface	Vein(Cal-3)		-3.27	17.59
7	Surface	Vein(Cal-3)		-1.98	17.79
7	Surface	Vein(Cal-3)		-2.1 ; -2.2 ; -2.5	16.8 ; 17.3 ; 17.9
7	Surface				
7	Surface				
7	Surface				
7	Surface				
8	Surface				
9	14	Vein(Cal-2)		-5.37	14.62
9	14	Vesicles(Cal-1)		-7.16 ; -5.7	7.48 ; 7.63
10	15	Vein(Cal-2)	19.2 ; 19.9 ; 20.4 ; 20.9 ; 24.4		
11	41	altered Pl.	14.8 ; 14.8 ; 14.9		
12	43	altered Pl.	15.1 ; 15.4		
13	50	Vein(Cal-2)		-5.59	12.65
14	37	altered Pl.	15.6 ; 15.7		
15	40	altered Pl.	15.5 ; 16.2		
16	119	Vein(Cal-2)	* 17.6		
17	15	Vein(Cal-3)	* 20.2		
18	22	Vein(Cal-3)	* 19.7 ; 21 ; 21 ; 20.2		
18	22			-4.0 ; -4.1	18.3 ; 18.4
19	22	Vein(Cal-3)		-4.24	16.24

5. DISCUSSION

5.1. Mineralogical changes associated with mass or volume changes

X-ray diffraction, petrographic observation, surface proportion of alteration phases in thin sections (Fig. 2) or C.I.P.W. (Fontana et al., 2016) identified a predominant proportion of alteration phases (albite, saponite, C/S, corrensite, calcite, quartz: 2/3). These minerals precipitated, through intraclast porosity, vacuoles and glass alteration, with density changes. However, petrographic observation, or crystallographic identification did not allow the calculation of mineral proportions. The chemical and volume changes associate to calcite and/or clays might be used as guide by series of clay precipitation or variation of fluid/rock interaction.

5.2. Integrated post-magmatism to hydrothermal (present-day) chemical changes

The petrographic, SEM-EDS observations and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ wt. ratio indicate that alteration proceeds with albitization and predominant S, S-rich C/S, C/S, corrensite and calcite precipitations (Fig. 2). However, the different steps from albite or albite + clays then clays were not recognized. Whole-rocks chemistry and the Cu metallic enrichment do not show specific trends, neither point a predominant alteration type (AI vs. CCPI diagram; Fig. 3). From the less altered rock to the most altered rocks with C/S, S and Co, the mass-balance calculations (chapter 4.4) show large LOI, CaO, Na_2O , Fe_2O_3 , MgO, Cu, and Ni gains and alkali losses ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$, A/NK, A/CNK; Barrett and MacLean; 1999, Table 1). The chemical enrichments and losses, with volume and mass changes ($\Delta\text{Ci}/\text{Ci}_0$; Table 2) relate to post-magmatic to hydrothermal S and C/S pervasive alterations. Gains indicate influx of external elements (e.g. CaO, Fe_2O_3 , MgO) and fluids ($\text{C}_{tot} + \text{H}_2\text{O}$; open chemical system) in

association with calcite and clays combined with an internal chemical mobility related to feldspar albitization, pyroxene–chloritization and glass devitrification. Consequently, the alteration–type (S, C/S or Co) derived from initial texture with porous lapilli tuff to less porous subvolcanic rocks with external elements (Ca and C_{tot}) provided from the surrounding lava pile or outgassing lava.

5.3 Derivative chemical changes related to smectite, chlorite/smectite and corrensite

We interpret, similar values in smectite– rich rocks with minor volume and mass changes (+4%, $\Delta C_i/C_{i0}$; Table 2) like sensitivity test. These smectite-rich rocks with similar degree of alteration point out small chemical differences (K_2O , Ba and Cu) that we related to the initial chemical heterogeneity between original lapilli tuffs. Consequently, the K_2O , Ba and Cu changes relate to proportions of feldspar and (K, Ba), glass and magmatic sulfides (Cu).

The other Isocon calculations, for similar clay minerals type (C/S and Co) show dominant increase of CaO, LOI and C_{tot} (C/S), and LOI (Co). The clays – calcite alterations are associated to increasing volume and mass in lava (+8% = calcite + C/S) and decreasing in lapilli tuff (-3 to -4 % = porosity reduction + calcite + C/S). The CaO, LOI and Sr, Co, Zn and Cu gains suggest a predominant influence of calcite precipitation. The immobile character of Fe^{3+} and the loss of Fe_2O_3 , $MgO > Ba$, Sr or Na_2O and $Fe_2O_3 > Y$ suggest mobility related to Fe^{2+} . However, the iron affinity to carbonate or chlorite/smectite (Beaufort and Meunier, 1994; Meunier, 2005) associated with the observation of Fe-poor calcite (Cal–1 to Cal–3; Fontana et al., 2016) suggest that Fe mobility is not related to these alteration phases or stages. We suspect sulfide–rich fluid.

The corrensite + calcite alteration have small to no mass change which suggests closed chemical system for SiO_2 , Al_2O_3 , and Fe^{2+} (Beaufort et al., 1994) with gain or addition of 'external' Ca, LOI (CO_2 - water), Sr and Cu, with loss of Zn. The volume and mass changes not associated with calcite increase (Lopes et al., 2014; Fontana et al., 2016) suggest that Sr, Ca, Cu gains relates to increasing alteration of magmatic minerals, glass and disseminated magmatic sulfides (Lopes et al., 2014 and Fontana et al., 2016).

The different REE changes and mobility (MREE, Eu, Ce; Chapter 4.2 to 4.4) might related to proportion of magmatic (REE-rich and poor minerals and glass) or post-magmatic stages (albitization and hydrothermal alterations). Nevertheless, the Isocon calculations (part. 4.5) indicate that whole-rock concentration do not change with increasing chloritization (C/S or corrensite) and calcite crystallisation. These observations confirm that REE contents are magmatic and post-magmatic geochemical signatures (c.f. Plagioclase patterns Fig. 6 in Fontana et al., 2016). Moreover, the external addition (LOI, CaO, clays and calcite) slightly modified REE concentration (Table 3) with no change of Ce anomalies. These concentrations and lack of Ce depletion suggest low water/ratio during alteration with low REE concentration. Consequently, REE changes relate to magmatic minerals, glass and post-magmatic albitization or intermediate stage of alteration rather than late meteoric hydrothermal alteration.

5.3. High temperature magmatic and post-magmatic fluids (800–350°C)

Similar to part 5.1, the comparison of $\delta^{18}\text{O}$ values of magmatic and post-magmatic minerals show two groups of values for feldspars. The low $\delta^{18}\text{O}$ values are similar to magmatic ($\delta^{18}\text{O}_{\text{pl}} = 6.6\text{‰}$) andesitic rocks (c.f. Seghedi et al., 2007).

Calculated $\delta^{18}\text{O}$ magmatic fluids ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) in equilibrium with a $\delta^{18}\text{O}_{\text{pl}}$ value of c. 6.6‰ for a magmatic crystallization (800 to 500°C: Gill, 1981; Devine, 1995; Blundy et al., 2006) vary from $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 5.3 to 6.7‰ (oxygen fractionation factor; Zengh, 1993). The calculated $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ in equilibrium albite-rich plagioclase +14 to 16.2‰ (Goll et al., 2003) for albitization process (600 to 350°C: Hövelmann et al. 2009; Huang et al., 2009) correspond to values of primary magmatic fluid or higher ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ c. 12‰, 350°C; Fig. 4–A). These $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ values are similar to primary magmatic domain (Sheppard, 1986) and magmatic in Lavras do Sul granitoid (Bongiolo et al., 2011). These magmatic $\delta^{18}\text{O}$ fluids indicate that andesine–labradorite and albitization processes are related to magmatic chamber (hydrous–rich silica melt) for phenocrysts and cooling or degassing lavas for albite (hydrous–CO₂ rich fluid).

5.4. Late hydrous–carbonic fluids (calcite and quartz)

The petrography and chemistry identified several crystallization of calcite veins (Cal–2 and 3) precipitated after vesicle formation (Cal–1), subvolcanic rocks or filling fractures with euhedral quartz (Fontana et al., 2016). The mixture of calcite and clays and mass–balance calculations indicate that hydrothermal alteration brought calcium, carbon and water. Moreover, fluid–inclusion observation suggests low temperature (< 150°C) some with H₂O and CO₂ liquid that might be associated to magma degassing (Craig, 1953; Chacko et al., 2001) or organic matter (Cerling and Quade, 1993). The occurrence of CO₂ liquid entrapped in calcite indicates a large proportion of CO₂ in fluids at shallow depth (Belkin et al., 1985 and David and Moore, 2004). The lowest $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}} = -7.1$ (Fig. 4–B) are from vesicle, whereas $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}}$ of veins vary from -5.5 to -1.7‰. This $\delta^{13}\text{C}$ range indicates inorganic source of carbon similar CO₂ (e.g. volcanic plume) mixed with CO₂ air as measured in fumaroles (e.g. Chiodini et al.,

2011) or late carbonate precipitation similar to epithermal Cu deposits of the area (Renac et al., 2014). The $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}$ values (18.4 to 12‰) in vein are similar disseminated calcite from a closed epithermal system. Nevertheless, $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}$ values of vesicle (7.5 ‰) differ due to the temperature or $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ of precipitating fluids. Consequently, temperature from 200 to 50 °C compatible with fluid inclusion and S, C/S and Co precipitation (Co:Meunier et al., 1988; S:Kloprogge, 1999 and C/S: Kameda et al., 2011) allow the calculation of $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ values (-12 to 0‰; oxygen fractionation factor Kim and O'Neil, 1997; Fig. 4). These $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ meteoric hydrothermal fluids cover the range observed in Lavras do Sul area for intense argillic alteration (-1.6 to +1.8‰) and volcanic propylitic alteration (-10 to -12‰; Bongiolo et al., 2011). The $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ values for quartz (200 – 50°C) vary from +5 to -12‰ (oxygen fractionation factor: Clayton et al., 1972). The positive to negative $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ values suggest mixture of magmatic and meteoric waters (+5 ‰) or meteoric water (-12 ‰) similar to calcite. If petrography and C.I.P.W. (Fontana et al., 2016) and mass–balance indicate SiO_2 mobility, the lack of temperature from fluid inclusion (too small) cannot discriminate between these two hypotheses.

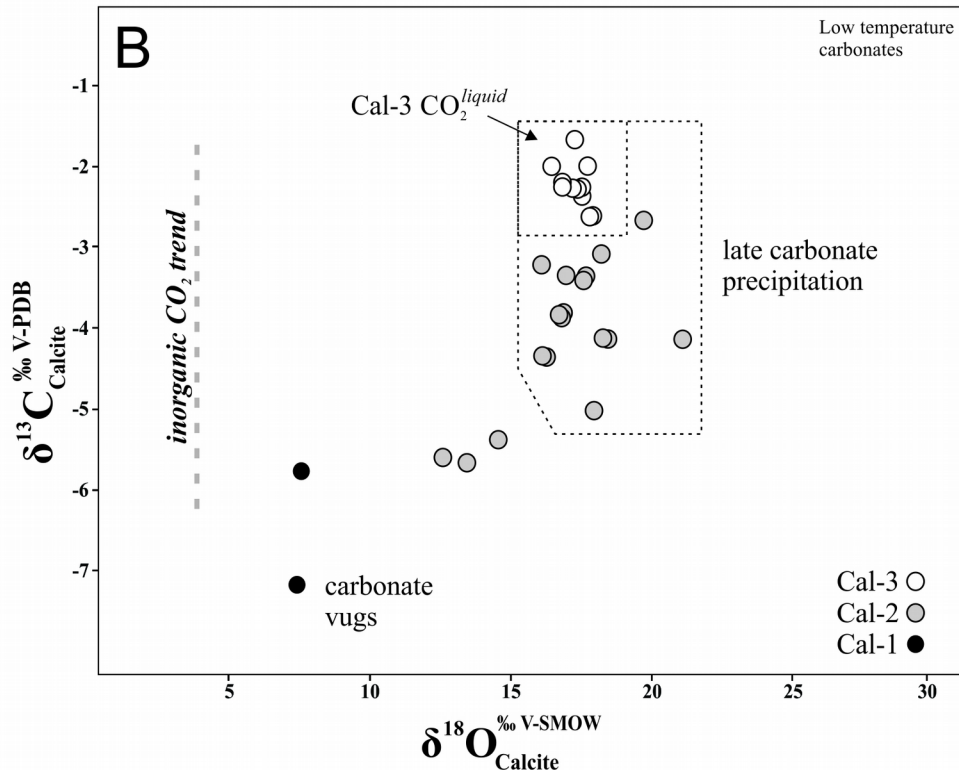
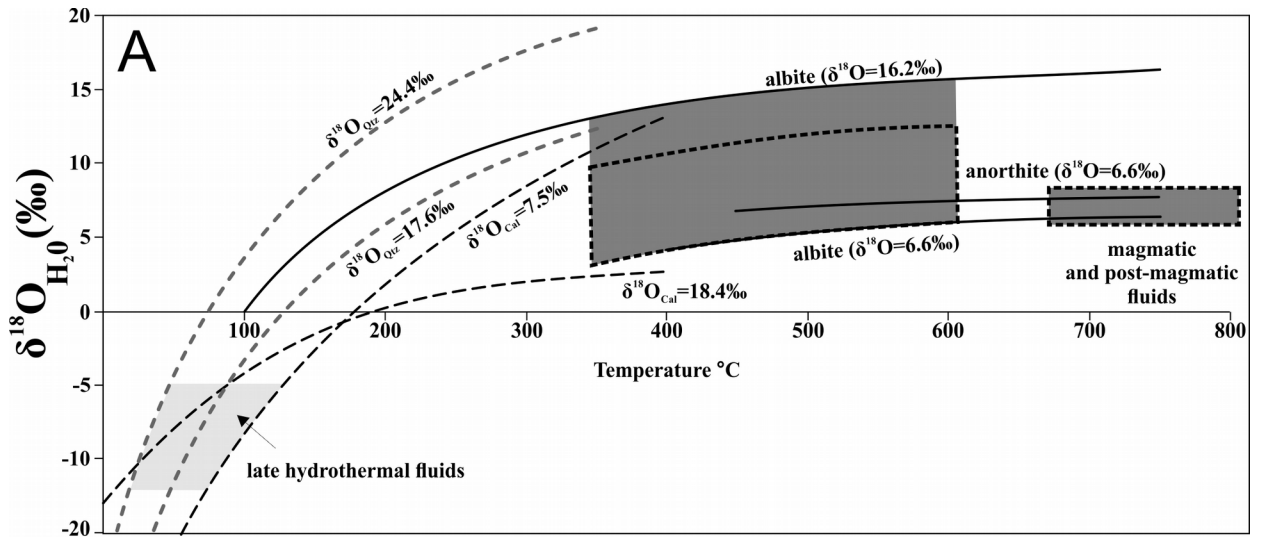


Figure 4: A) Temperature vs. calculated $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ (‰ V–SMOW) values (Zheng, 1993) from andesine–labradorite, albite–rich plagioclases, calcite (vugs and veins) and euhedral quartz (Fig. 2–C and D); B) $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal-1 to 3}}$ (‰ V–SMOW) vs. $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal-1 to 3}}$ (‰ V–PDB) obtained in calcite veins and vugs. Table 1 and samples location Fig. 2.

6. CONCLUSION

The comparison of large and derivative mass–balance calculations identified an initially closed system that evolved into an open system with carbonate and clays as alteration products. The closed system provides most Si and metallic elements (Al, Fe and Mg) with the exception of Ca, C and H₂O. The early magmatic fluids ($\delta^{18}\text{O}$: +5‰) were progressively overprinted by late meteoric fluids flowing through fractures in the alteration haloes ($\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite and quartz veins}}$: 0 to -12‰). The mixed isotopic signature of atmospheric and magmatic fluids from out gassing lavas ($\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal-vesicle}}$) indicates a shallow epithermal system with meteoric recharge. Except in the case of corrensite crystallization, the influx of meteoric water or carbon-rich meteoric fluids ‘diluted’ whole–rock REE content, which suggests a low ionic strength of the fluid. In agreement with petrographic observation, this carbon-rich meteoric fluid produced a slight Cu–enrichment associated with a Cu-affinity for carbonate and Fe-mobility that increased the Cu and S activities. Such increases in Cu and S activity and the transformation of the association chalcopyrite + bornite to chalcocite + covellite, have been discussed by Fontana et al. (2016) as related to the Cu-enrichment and the copper sulfide formation and chloritization process in the alteration halo. Since mass–balance calculations indicate that smectite, chlorite/smectite and corrensite propylitic alteration did not occur with Fe and Mg or other base metal gain. We propose that base metal enrichment is related to the post-magmatic and albitization processes.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was partly funded by “Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq” and CAPES–COFECUB (project n°619/08) and a personal grant to C. Renac from UNICE/GEOAZUR. The authors thank VOTORANTIN metal company for borehole samples. Michel Manetti, (*in memoriam*) for his help during the sampling strategy steps of this work.

REFERENCES

Barrett, T.J., and MacLean, W.H., 1999. Volcanic sequences, lithogeochemistry, and hydrothermal alteration in some bimodal volcanic–associated massive sulfide systems, in: Barrie, C.T., and Hannington, M.D. (Eds.), *Volcanic Associated Massive Sulfide Deposits: Processes and Examples in Modern and Ancient Environments*. *Reviews in Economic Geology* 8, 101–131.

Beaufort, D., and Meunier, A., 1994. Saponite, corrensite and chlorite/saponite mixed–layered minerals and saponite in the Sancerre–Couy deep drill hole (France). *Clay Minerals* 29, 47–61.

Belkin, H., De Vivo, B., Gianelli, G., Lattanzi, P., 1985. Fluid inclusions in minerals from the geothermal fields of Tuscany, Italy. *Geothermics* 14(1), 59–72.

Blundy, J., Cashman, K.V., Humphreys, M., 2006. Magma heating by decompression – driven crystallization beneath andesite volcanoes. *Nature* 443, 76–80.

Bongiolo, E.M., Renac, C., Mexias, A.S., Gomes, M.E.B., Ronchid, L.H., Patrier–Mase, P., 2011. Evidence of Ediacaran glaciation in southernmost Brazil through magmatic to meteoric fluid circulation in the porphyry–epithermal Au–Cu deposits of Lavras do Sul. *Precambrian Research* 189, 404– 419.

Boulvais, P., Ruffet, G., Cornichet, J., Mermet, M., 2007. Cretaceous albitization and dequartzification of Hercynian peraluminous granite in the Salvezines Massif (French Pyrenees). *Lithos* 93, 89–106.

Bourdelle, F., and Cathelineau, M., 2015. Low-temperature chlorite geothermometry: a graphical representation based on a T-R²⁺-Si diagram. *European Journal of Mineralogy* 27, 617–626.

Cerling, T.E., Quade, J., 1993. Stable carbon and oxygen isotopes in soil carbonates. Climate change in continental isotopic records. *Geophysical Monograph* 78, 217–231.

Chacko, T, Cole, D.R., Horita, J., 2001. Equilibrium oxygen, hydrogen and carbon isotope fractionation factors applicable to geologic systems. *Reviews in mineralogy and geochemistry* 43, 1–81.

Chemale Jr., F., 2000. Evolução Geológica do Escudo Sul-rio-grandense, in: Holz, M., De Ros, L. F. (Eds.), *Geologia do Rio Grande do Sul*. Ed. da Universidade/UFRGS, Porto Alegre, pp. 13–52.

Chemale Jr., F., Hartmann, L.A., Silva, L.C. da, 1995. Stratigraphy and tectonism of Brasiliano Cycle in southern Brazil. *Communications of the Geological Survey of Namibia* 10, 151–166.

Chiodini, G., Caliro, A., Cardellini, C., Frondini, F., Inguaggiato, S., and Matteucci, F., 2011. Geochemical evidence for and characterization of CO₂ rich gas sources in the epicentral area of the Abruzzo 2009 earthquakes. *Earth and Planetary Science Letters* 3, 389–398.

Chiodini, G., Caliro, S., Aiuppa, A., Avino, R., Granieri, D. Moretti, R., Parello, F., 2011. First ¹³C/¹²C isotopic characterisation of volcanic plume CO₂. *Bulletin of volcanology* 73, 531–542.

Clayton, R.N., and Mayeda, T.K., 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis *Geochimica et Cosmochimica Acta* 27, 43–52.

Clayton, R.N., O'Neil, J.R., Mayeda, T.K., 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. *Journal of Geophysical Research* 77, 3057–3067.

Craig H., 1953. The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 3, 53–92

Devine, J.D., 1995. Petrogenesis of the basalt – andesite dacite association of Grenada, Lesser Antilles island arc, revisited. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 69, 1–33.

Fontana, E., Mexias, A.S., Renac, C., Nardi, L.V.S., Lopes, R.W., Gomes, M.E.B., Barats, A., 2016. Hydrothermal Alteration of Volcanic Rocks in Seival Mine Cu–Mineralization – Camaquã Basin – Brazil (Part I): Chloritization Process and Geochemical Dispersion in Alteration Halos. *Journal of Geochemical Exploration*, IN PRESS

Gastal, M.C., Ferreira, F.J.F., Cunha, J.U. da, Esmeris, C., Koester, E., Raposo, M.I.B, Rossetti, M.M.M., 2015. Alojamento do granito Lavras e a mineralização aurífera durante evolução de centro vulcano–plutônico pós–colisional, oeste do Escudo Sul–riograndense: Dados geofísicos e estruturais. *Brazilian Journal of Geology* 45, 217–241.

Gastal, M.C.P. and Lafon, J.M., 1998. Gênese e evolução dos granitóides metaluminosos de afinidade alcalina da porção oeste do escudo Sul–riograndense: geoquímica e isótopos de Rb–Sr e Pb–Pb. *Brazilian Journal of Geology* 28, 9–28.

Gavronski, E.F., 1963. Relatório de Sondagem de 1962–63 no setor Barita da Mina do Seival. Divisão de Fomento da Produção Mineral do DNPM/Companhia Brasileira do Cobre. – Inédito – Porto Alegre.

Gill, J.B., 1981. *Orogenic andesites and plate tectonics*, first ed. Springer–Verlag Berlin Heidelberg.

Goll, M., Lippolt, H.J., Hoefs, J., 2003. Mesozoic alteration of Permian volcanic rocks (Thüringer Wald, Germany): Ar, Sr and O isotope evidence. *Chemical Geology* 199, 209–231.

Grant, J.A., 1986. The isocon diagram—a simple solution to Gresens equation for metasomatic alteration. *Economic Geology* 81, 1976–1982.

Gresens, R.L., 1967. Composition–volume relationships of metasomatism. *Chemical geology* 2, 47–55.

Hallinan, S.E., Mantovani, M.S.M., Shukowski, W., Braggion Jr., I., 1993. Estrutura do Escudo Sul-brasileiro: uma revisão através de dados gravimétricos e magnetométricos. *Brazilian Journal of Geology* 23, 201–214.

Hartmann, L.A., Philipp, R.P., Santos, J.O.S., McNaughton, N.J., 2011. Time frame of 753–680Ma juvenile accretion during the São Gabriel orogeny, southern Brazilian Shield. *Gondwana Research* 19, 84–99.

Henley, R.W., 1985. The geothermal framework of epithermal deposits, in: BERGER, B. R., and Bethke, P.M. (Eds.), *Geology and Geochemistry of Epithermal Systems*. *Reviews in Economic Geology* 2, 1–24.

Hövelmann, J., Putnis, A., Geisler, T., Schmidt, B.C., Golla–Schindler, U., 2010. The replacement of plagioclase feldspars by albite: observations from hydrothermal experiments. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 159, 43–59.

Huang, F., Lundstrom, C.C., Glessner, J., Ianno, A., Boudreau, A., Lia, J., Ferré, E.C., Marshak, S., DeFrates, J., 2009. Chemical and isotopic fractionation of wet andesite in a temperature gradient: Experiments and models suggesting a new mechanism of magma differentiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 729–749.

Huston, D.L., 1993. The effect of alteration and metamorphism on wall rocks to the Balcooma and Dry River South volcanichosted massive sulfide deposits, Queensland, Australia. *Journal of Geochemical Exploration* 48, 277–307.

Inoue, A., Utada, M., Nagata, H., Watanabe, T., 1984. Conversion of trioctahedral smectite to interstratified chlorite/smectite in Pliocene acidic pyroclastic sediments of the Ohyu district, Akita Prefecture, Japan. *Clay Science* 6, 103–106.

Ishikawa, Y., Sawaguchi, T., Ywaya, S., Horiuchi, M., 1976. Delineation of prospecting targets for Kuroko deposits based on modes of volcanism of underlying dacite and alteration haloes. *Mining Geology* 26, 105–117.

Kameda, J., Ujiie, K., Yamaguchi, A., Kimura, G., 2011. Smectite to chlorite conversion by frictional heating along a subduction-zone thrust. *Earth and Planetary Science Letters* 305, 161–170.

Kim, S.T. and O'Neil, J.R., 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3461–3475.

Kloprogge, J. T., 1999. Synthesis of Smectite Clay Minerals: A Critical Review. *Clays and Clay Minerals* 47, 529–554.

Large, R.R., Gemmell, J.B., Paulick, H., Huston, D.L., 2001. The alteration box plot: A simple approach to understanding the relationship between alteration mineralogy and lithogeochemistry associated with volcanic-hosted massive sulphide deposits. *Economic Geology* 96, 957–971.

Lima, E.F., 1995. Petrologia das Rochas Vulcânicas e Hipoabissais da Associação Shoshonítica de Lavras do Sul – ASLS, RS. Doctoral Thesis. IGc–UFRGS, Porto Alegre, 338 pp.

Lima, E.F., and Nardi, L.V.S., 1992. O magmatismo shoshonítico no estado do Rio Grande do Sul. Uma revisão. *Pesquisas em Geociências* 19, 190–194.

Lima, E.F, and Nardi, L.V.S., 1998a. The Lavras do Sul shoshonitic association: implications for origin and evolution of eoproterozoic shoshonitic magmatism in southernmost Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 11, 67–77.

Lima, E.F., Nardi, L.V.S., 1998b. Química mineral das rochas vulcânicas e lamprófios espessartíticos da Associação Shoshonítica de Lavras do Sul–RS. *Brazilian Journal of Geology* 28, 113–124.

Lima, L De M., 1998. A Mina Uruguai e Jazida Santa Maria–Distrito Mineiro de Camaquã (RS): Um Estudo Petrológico, Geoquímico e Geotermométrico. Doctoral Thesis, UNISINOS, São Leopoldo.

Liz, J.D., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., 2009. Avaliação de fontes magmáticas de series shoshoníticas pós-colisionais com base na normalização pela Associação Shoshonítica de Lavras do Sul – aplicação de Sliding Normalization. *Brazilian Journal of Geology* 39, 55–66.

Lopes, W.R., Fontana E., Mexias A.S., Gomes M.E.B., Nardi L.V.S., Renac, C., 2014. Caracterização petrográfica e geoquímica da sequência magmática da Mina do Seival, Formação Hilário (Bacia do Camaquã – Neoproterozóico), Rio Grande do Sul, Brasil. *Revista Pesquisas em Geociências* 41, 51–64.

López–Moro, F.J., 2012. EASYGRESGRANT–A Microsoft Excel spreadsheet to quantify volume changes and to perform mass–balance modeling in metasomatic systems. *Computers & Geosciences* 39, 191–196,

MacLean, W.H., 1990. Mass change calculations in altered rock series. *Mineralium Deposita* 25, 44–49.

McCrea, J.M., 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *The Journal of Chemical Physics* 18, 849–857.

Meunier, A., 2005. *Clays*, first ed. Springer, Berlin.

Meunier, A., Clement, J.Y., Bouchet, A., Beaufort, D., 1988. Chlorite–calcite and corrensite–dolomite crystallization during two superimposed events of hydrothermal alteration in the "Les Cretes" Granite, Vosges, France. *The Canadian Mineralogist* 26, 413–42.

Mexias, A.S., Bongioiolo, E.M., Gomes, M.E.B., Formoso, M.L.L., Frantz, J.C., 2007. Alterações hidrotermais e mineralizações nas rochas da Associação Plutono–Vulcano–Sedimentar da região de Lavras do Sul–RS, in: Ianuzzi, R., Frantz, J.C. (Eds.), 50 Anos de Geologia: Instituto de Geologia, Contribuições. Ed Comunicação e Identidade, Porto Alegre, 143–159.

Mexias, A.S., Formoso, M.L., Gomes, M.E.B., Meunier, A., Beaufort, D., Mattos, I., 1991b. O Sistema Hidroterma; Fóssil de Volta Grande – Lavras do Sul/RS. Parte II – Geoquímica das Cloritas. *Geochimica Brasiliensis* 4, 159–174

Mexias, A.S., Formoso, M.L., Meunier, A., Beaufort, D., 1991a O Sistema Hidrotermal Fóssil de Volta Grande – Lavras do Sul/RS. Parte I – Petrografia do Hidrotermalismo.. *Geochimica Brasiliensis* 4, 139–157.

Mexias, A.S., Formoso, M.L.L., Meunier, A., Beaufort, D., 1990. Composition and crystallization of corrensite in volcanic and pyroclastic rocks of Hilário Formation (RS) Brazil. *Sciences Géologiques*. 88, 135–143.

Moore, C.L., 1996. Evaluation of regolith development and element mobility during weathering using the isocon technique. In: Eggleton, R. A. (Ed.), *The State of the Regolith*. Geological Society of Australia, Special Publication 20, 141–147.

Müller, I.F., Nardi, L.V.S., Lima, E.F., Mexias, A.S., 2012. Os diques latílicos portadores de ouro e sulfetos da Associação Shoshonítica de Lavras do Sul – RS: Petrogênese e Geoquímica. *Revista Pesquisas em Geociências* 39, 173–191.

Nardi, L.V.S. and Lima, E.F., 1988. Hidrotermalismo no complexo granítico Lavras e vulcânicas associadas, RS. *Brazilian Journal of Geology* 18, 369–375.

Nardi, V.S.N. and Lima, E.F., 1985. A Associação Shoshonítica de Lavras do Sul, RS. *Brazilian Journal of Geology* 15, 139–146.

Norman, D.I., and Moore, J., 2004. Gas Analysis of Geothermal Fluid Inclusions: A New Technology For Geothermal Exploration. *University Research Summaries*, 113.

Ohmoto, H., and Rye, R.O., 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes, H.L. (Ed.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, second ed. John Wiley & Sons, pp. 509–567.

Paim, P.S.G., Chemale Jr., F., Lopes, R.C., 2000. A Bacia do Camaquã, in: Holz, M., De Ros, L.F. (Ed.), *Geologia do Rio Grande do Sul*. Ed Da Universidade/UFRGS, Porto Alegre, pp. 231–374.

Pearce, T.H., 1968. A contribution to the theory of variation diagrams. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 19, 142–157.

Pearce, T.H., 1987. The identification and assessment of spurious trends in Pearce-type ratio variation diagrams: a discussion of some statistical arguments. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 97, 529–534.

Philipp, R.P., Machado, R., Chemale Jr, F., 2007. A geração dos granitóides Neoproterozóicos do Batólito Pelotas: evidências dos isótopos de Sr e Nd e implicações para o crescimento continental da porção sul do Brasil. In: Iannuzzi, R. and Frantz., J.C. (Eds.), *50 anos de Geologia: Instituto de Geociências. Contribuições. Comunicação e Identidade*, Porto Alegre, pp. 59–77.

Raposo, M. I. B. and Gastal, M. C. P., 2009. Emplacement mechanism of the main granite pluton of the Lavras do Sul intrusive complex, South Brazil, determined by magnetic anisotropies. *Tectonophysics* 466, 18–31.

Reischl, J.L., 1978. Mineralizações cupríferas associadas a vulcânicas na Mina do Seival. *Anais do XXX Congresso Brasileiro de Geologia*, Recife, pp. 1568–1582.

Remus, M.V.D., Hartmann, L.A., McNaughton, N.J., Groves D.I., Reischl J.L., 2000. A distal magmatic–hydrothermal origin for the Camaquã Cu (Au–Ag) and Santa Maria Pb, Zn (Cu–Ag) deposits, southern Brazil. *Gondwana Research* 3, 155–174.

Remus, M.V.D., McNaughton, N.J., Hartmann, L.A., Groves, D.I., 1997. Pb and S isotope signature of sulfides and constraints on timing and sources of Cu (Au) mineralization at the Camaquã and Santa Maria Mine, Caçapava do Sul, southern Brazil. *South American Symposium Isotopic Geology (SSAGI)*, São Paulo, pp. 253–255.

Renac, C., Mexias, A.S., Gomes, M.E.B., Ronchi, L.H., Nardi, L.V.S., Laux, J.H., 2014. Isotopic fluid changes in a Neoproterozoic porphyryepithermal system: the Uruguay mine, southern Brazil. *Ore Geology Reviews* 60, 146–160.

Saalmann, K., Gerdes, A., Lahaye, Y., Hartmann, L.A., Remus, M.V.D., 2011. A multiple accretion at the eastern margin of the Rio de la Plata craton: the prolonged Brasiliano orogeny in southernmost Brazil. *International Journal of Earth Sciences* 100, 355–378.

Saalmann, K., Hartmann, L.A., Remus, M.V.D., 2007. The assembly of West Gondwana—The view from the Rio de la Plata craton, in: Linnemann, U., Nance, R.D., Kraft, P., Zulauf, G. (Eds.), *The evolution of the Rheic Ocean: From Avalonian–Cadomian active margin to Alleghenian–Variscan collision*. Geological Society of America Special Paper 423, 1–26.

Saalmann, K., Hartmann, L.A., Remus, M.V.D., Koester, E., Conceição, R.V., 2005. Sm–Nd isotope geochemistry of metamorphic volcanosedimentary successions in the São Gabriel Block, southernmost Brazil: evidence for the existence of juvenile Neoproterozoic oceanic crust to the east of the Rio de la Plata craton. *Precambrian Research* 136, 159–175.

Sakai, H., 1968. Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. *Geochemical Journal* 2, 29–49.

Schleicher, A.M., van der Pluijm, B.A., Warr, L.N., 2012. Chlorite–smectite clay minerals and fault behavior: New evidence from the San Andreas Fault Observatory at Depth (SAFOD) core. *Lithosphere* 4, 209–220.

Seghedi, I., Bojar, A.V., Downes, H., Roşu, E., Tonarini, S., Mason, P., 2007. Generation of normal adakite–like and calc–alkaline magmas in a non–subductional environment: An Sr–O–H isotopic study of the Apuseni Mountains neogene magmatic province, Romania. *Chemical Geology* 245, 70–88.

Sheppard, S.M.F., 1986. Characterization and isotopic variations in natural waters. In: Valley, J.W., Taylor Jr., H.P., O’Neil, J.R. (Eds.), *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes, Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 16, 165–183.

Sillitoe, R.H., 2010. Porphyry Copper Systems. *Economic Geology* 105, 3–41.

Sommer, C.A., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., Liz, J.D., Waichel, B.L., 2006. The evolution of Neoproterozoic magmatism in southernmost Brazil: shoshonitic, high–K tholeiitic and silica–saturated, sodic, alkaline volcanism in post–collisional basins. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 78, 573–589.

Stanley, C.R., Madeisky, H.E., 1994. Lithogeochemical Exploration for Hydrothermal Ore Deposits Using Pearce Element Ratio Analysis, in: Lentz, D. (Ed.), *Alteration and Alteration Processes Associated With Ore Forming Systems. Geological Association of Canada Short Course Notes* 11, 193–211.

Veigel, R., Dardena, M.A., 1990. Paragênese e sucessão mineral nas diferentes etapas da evolução da mineralização Cu–Pb–Zn do Distrito de Camaquã, RS. *Brazilian Journal of Geology* 20, 55–67.




Wildner, W., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., Somer, C.A., 2002. Volcanic cycles and setting in the Neoproterozoic Ill to Ordovician Camaquã Basin succession in

southern Brazil: characteristic of post-collisional magmatism. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 118, 261–283.

Zheng, Y.F., 1993. Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 1079–1091.

MANUSCRITO 3

Submetido a Journal of South American Earth Sciences

Assunto Submission SAMES_2016_136 received by Journal of South American Earth Sciences
Remetente Journal of South American Earth Sciences 
Para eduardo.fontana@ufrgs.br 
Responder para sames@elsevier.com 
Data Hoje 21:32

▼

This message was sent automatically. Please do not reply.

Ref: SAMES_2016_136
 Title: Sulfur isotopes and base metal deposits in the Camaquã Basin, Sul-Rio-Grandense Shield, Brazil
 Journal: Journal of South American Earth Sciences

Dear Dr. Fontana,

Thank you for submitting your manuscript for consideration for publication in Journal of South American Earth Sciences. Your submission was received in good order.

To track the status of your manuscript, please log into EVISE® at:
http://www.evise.com/evise/faces/pages/navigation/NavController.jspx?JRNL_ACR=SAMES and locate your submission under the header 'My Submissions with Journal' on your 'My Author Tasks' view.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Journal of South American Earth Sciences

Have questions or need assistance?
 For further assistance, please visit our [Customer Support](#) site. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions, and learn more about EVISE® via interactive tutorials. You can also talk 24/5 to our customer support team by phone and 24/7 by live chat and email.

Copyright © 2016 Elsevier B.V. | [Privacy Policy](#)

Elsevier B.V., Radarweg 29, 1043 NX Amsterdam, The Netherlands, Reg. No. 33156677.

◀ ◀ Mensagem 1 de 3159 ▶ ▶

Sulfur isotopes and base metal deposits in the Camaquã Basin, Sul–Rio–Grandense Shield, Brazil

Eduardo FONTANA¹⁻²; Christophe RENAC²; André Sampaio MEXIAS¹; Rodrigo Wink. LOPES¹⁻²; Marie Christine. GERBE³; Everton Marques BONGIOLO⁴; Natasha S. MARTELETO⁵; Ingke Frotta MÜLLER¹; Márcia Elisa. Boscato. GOMES¹; Lauro Valentim. Stoll. NARDI¹

1 – UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500 – Agronomia, Porto Alegre, RS. E–mail: eduardo.fontana@ufrgs.br, andre.mexias@ufrgs.br, lauro.nardi@ufrgs.br, rodrigo.winck@ufrgs.br, marcia.boscato@ufrgs.br, ingkefrotta@yahoo.com.br.

2 – Université Côte d’Azur, CNRS, OCA, IRD, Géoazur, 250 rue Albert Einstein, Sophia Antipolis 06560 Valbonne, France. E–mail: christophe.renac@unice.fr, aurelie.barats@unice.fr.

3 – Univ. Lyon, UJM–Saint–Etienne, CNRS, Laboratoire Magmas et Volcans UMR 6524, F–42023, Saint–Etienne, France. E–mail: gerbe@univ–st–etienne.fr.

4 – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Av. Athos da Silveira Ramos 274, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, CEP 21941–916, Rio de Janeiro, Brazil. E–mail: ebongiolo@geologia.ufrj.br.

5 – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, São Paulo, SP 05508–080, Brazil. E–mail: natasha.marteleto@usp.br.

ABSTRACT

The Ediacaran to Cambrian Camaquã Basin – southern Brazil, host Cu, Au, Pb, Zn deposits and porphyry–epithermal alteration types related to igneous intrusion (Lavras do Sul region), metamorphic contact (Caçapava do Sul) and volcano–sedimentary sequences (Minas do Camaquã). This work presents sulfur isotope values of Cu–Fe–sulfides and barite in the different hydrothermal, metamorphic and magmatic contexts during the development of Camaquã Basin. The published (Caçapava, Minas do Camaquã) and new $\delta^{34}\text{S}$ data (Lavras do Sul and Seival Mine) made possible the reconstruction of magmatic, sedimentary and metasedimentary source of sulfur that are responsible for metal deposition in the Camaquã Basin. These reconstruction use temperature domains associated to alteration–mineral assemblage of the different localities and indicates porphyry–epithermal conditions

with fluids, as suggested by S isotopes, with magmatic sources with variable contribution of meteoric fluids and dominant SO₄ fluids from sulfide to sulfate. The S isotopes values of Lavras do Sul and Seival area with composite dikes seem to represent a pulsed magmatic systems with an evolving magmatic sources. This multi-intrusive magmatic system might be related to the post-collisional condition prevailing during Ediacarian– Cambrian times.

Keywords: hydrothermal alteration, Cu–Fe–S sulfides, sulfur stable isotopes, Camaquã ore deposits.

1. INTRODUCTION

The Ediacaran to Cambrian Camaquã Basin (Fig. 1–b) is located in the central part of the state of Rio Grande do Sul, southern Brazil. The Lavras do Sul Auriferous District and the Seival Mine Cu, Au, Pb, Zn deposits are hosted by sedimentary, volcanic and plutonic rocks in the Camaquã Basin (Nardi and Lima, 1988; Mexias, 1990a – b; Bongioiolo et al., 2011; Gastal et al., 2015; Fontana et al., 2016a – b). The volcano–sedimentary sequence included in the Camaquã Basin is related to plutonic (Lavras do Sul and Caçapava do Sul – Fig. 1–B) and volcano–magmatic activities of shoshonitic affinity (Hilário Formation) in a post-collisional strike slip system (Nardi and Lima, 1988, Wildner et al. 2002, Sommer et al. 2006). The plutonic and volcanic activities produced contact metamorphism and epithermal fluid circulation (Mexias, 1990a – b) with metal deposits. The $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfides and sulfates can provide information about source, temperature, fluid/rock interaction associated with metallic sulfide deposition, as reported by several authors (Sakai, 1957 and 1968; Ohmoto, 1972; Ohmoto and Rye, 1979).

The Camaquã Basin and the coeval Pelotas Batholith (Philipp et al. 2002) are chronologically correlated with South African and Namibian Mineral Provinces (Teixeira et al., 2007). The Damara, Kaoko and Gariep belts (Kroner, 1982; Porada, 1989; Basei et al., 2005; Blanco et al., 2011) formed a triple junction collisional system with Congo, Kalahari and Rio de la Plata cratons during Neoproterozoic to early Paleozoic (Frimmel, 2000; Basei et al., 2005; Gray et al., 2006; Blanco et al., 2011). The study focuses on mineralogical and chemical changes of sulfides and their association with mineral assemblages formed by hydrothermal alteration. Published data of S isotopes were complemented by new data from Lavras do Sul – Seival Mine region. The variability of sulfide composition in alteration halos, and $\delta^{34}\text{S}$ values have allowed the reconstruction of redox conditions and processes associated to metal and sulfide mobility (Vaughan, 2006). The variation among the different ore deposits in Camaquã Basin has allowed to establish a chronology of magmatic events, metamorphic possible sources of metals, and the interaction of epithermal systems, volcanism, plutonism, and sedimentation in the Camaquã Basin.

2. REGIONAL GEOLOGICAL SETTINGS

2.1 Tectonic Settings of Ediacaran Camaquã Basin

The Southern Brazilian Shield (SBS) comprises Archean–Paleoproterozoic terrains associated to Neoproterozoic tectonic provinces related to the Brazilian–Pan–African cycle (Cordani, 2000; Basei et al., 2010; Brito Neves et al., 2013) (Fig.1–A). The basement rocks in the study area are gneissic and metavolcano–sedimentary rocks deformed between 750 and 680 Ma (Fig.1–A and B) (Hallinan et al., 1993; Chemale Jr., 2000; Saalman et al., 2011). The basement of the Camaquã Basin (Paim et al., 2000; Borba et al., 2008) located in the center of SBS, consists of

the São Gabriel Terrane (750 to 680 Ma; Chemale Jr. 2000) and the Tijucas Terrane (Hartmann et al., 2000; Basei et al., 2000). The São Gabriel Terrane located in the northern part of the Camaquã Basin comprises magmatic and metamorphic units with ages between 850 and 700 Ma. This basement consists of intrusive granitoids with metamorphosed ultramafic and mafic crust (Bicca et al., 2013; Oliveira et al., 2016). The Tijucas Terrane occurs in the eastern portion of Camaquã Basin and comprises Paleoproterozoic magmatic and metamorphic rocks that were deformed by Neoproterozoic collisional events.

The opening of strike slip Camaquã Basin was related to post-collisional stages of the Neoproterozoic Brasiliano–Pan–African orogenic cycle (ca. 620 to 470 Ma; Wildner et al. 2002; Saalman et al., 2011). The deposition in Camaquã Basin is related to a compressional and extensional tectonic activity with important plutonic and volcanic episodes (Fig. 1–C). The basic to acidic volcanic rocks and continental sedimentary sequences were deposited from Ediacaran to Ordovician periods (Pain et al., 2000; Menegat and Fernandes, 2003; Saalman et al., 2011), the plutonic (Lavras do Sul and Caçapava Granites) and andesitic intrusions are related to Ediacaran and Cambrian period (Oliveira et al., 2016 and *ref. therein*). The volcano-sedimentary sequences (Fig. 1–C) comprises Bom Jardim Group, including Hilário Formation which is constituted by the Lavras do Sul Shoshonitic Association (Lima and Nardi 1998), which includes the Lavras do Sul Granite Complex (Nardi and Lima, 1995), and associated monzonitic rocks (Liz et al. 2004, Gastal and Lafon 1998). They are followed by the deposition of Santa Bárbara Formation, coeval with Acampamento Velho volcanic rocks (ca. 560 Ma, Matté et al., 2016) and the Caçapava Granite Complex (Nardi and Bitencourt, 1989). On the upper part of this

stratigraphic sequence lies the Guaritas Group including Rodeio Velho tholeiitic volcanic rocks (ca. 547 Ma, Almeida et al., 2012).

2.2 Lavras do Sul (Granite and Hilário Formation)

The Lavras do Sul volcano–plutonic system is recognised as part of Lavras do Sul Shoshonitic Association (Lima and Nardi, 1998; Sommer et al. 2006). The plutonic units of Lavras do Sul region (Nardi, 1984) are diorites–monzonites to granites–granodiorites with ages between ca. 604 to 580 Ma (Gastal and Lafon, 1998; Remus et al., 2000a, Liz et al., 2009) (Fig 1–D and Fig. 2), which caused contact metamorphism in the older volcanic rocks of the Hilário Formation. A monzonitic and lamprophyric hypabyssal magmatism (Fig. 2 – Location 16) is represented by series of dikes and small intrusions (587 ± 4 Ma; Lima and Nardi, 1998; Liz et al., 2004 and 2009) with mixing and mingling textures (Muller et al., 2012). The trachytic and andesitic effusive and sub–volcanic rocks in the NE section of lavras do Sul region host the Seival Mine (Lopes et al., 2014; Fontana et al., 2016; Fig. 1–B). It corresponds to part of the Hilário Formation with intrusive composite dikes, andesite and lamprophyric dikes with propylitic alteration and disseminated Cu–rich sulfides (Fontana et al., 2016a and b).

2.3 Caçapava do Sul Region (Granite and Santa Bárbara Group)

The Caçapava Granite Complex is composed of leucogranites, monzogranites, granodiorites, and small dioritic bodies, interpreted as syntectonic to a shear zone of age ca. 562 ± 8 Ma (Remus et al., 2000), coeval with the Acampamento Velho volcanism (Nardi and Bitencourt, 2007; Fig. 1–B). The contacts of Caçapava granite and sedimentary rocks of Santa Bárbara Group host Cu–Pb–

sulfide and Au deposits, which are, in some places, controlled by N–S lineaments in the W and E borders of Caçapava Granite Complex.

2.4 The Minas do Camaquã (Bom Jardim and Guaritas Group)

The Minas do Camaquã deposits are located at the SE portion of the Camaquã Basin (Fig. 1–B). The sedimentary units are composed of siliciclastic units with sandstones and conglomerates related to Bom Jardim and Guaritas Group (Bicca et al., 2013). These alluvial deposits, with clasts and boulders of granitic and volcanic rocks, host andesite sills, dikes and lava compositionally similar to Acampamento Velho and Rodeio Velho volcanic formations (Paim et al., 2000; Wildner et al., 2002). Fracture systems in sedimentary rocks host the largest Cu, Au, Pb, Zn deposit of the Camaquã Basin, the Camaquã Mines (Bettencourt, 1972; Ronchi et al., 2000; Remus et al., 2000; Bicca et al., 2013; Renac et al., 2014).

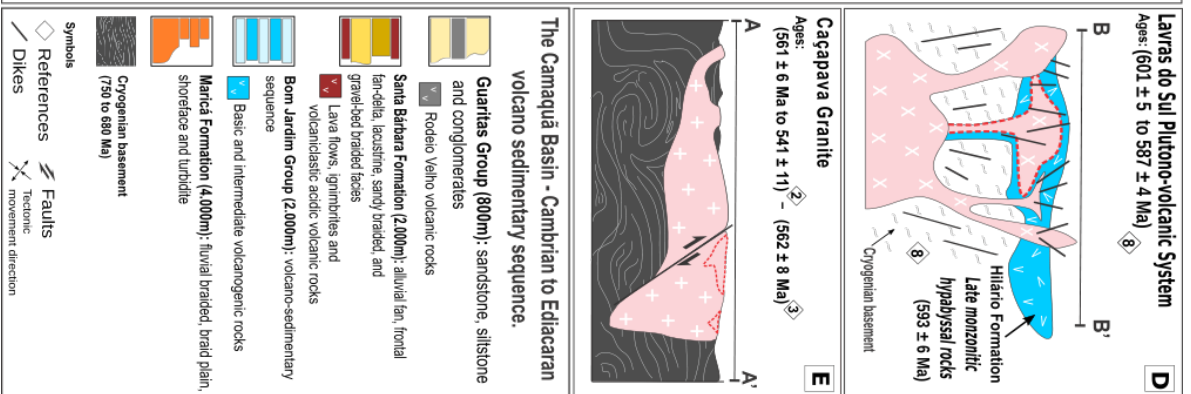
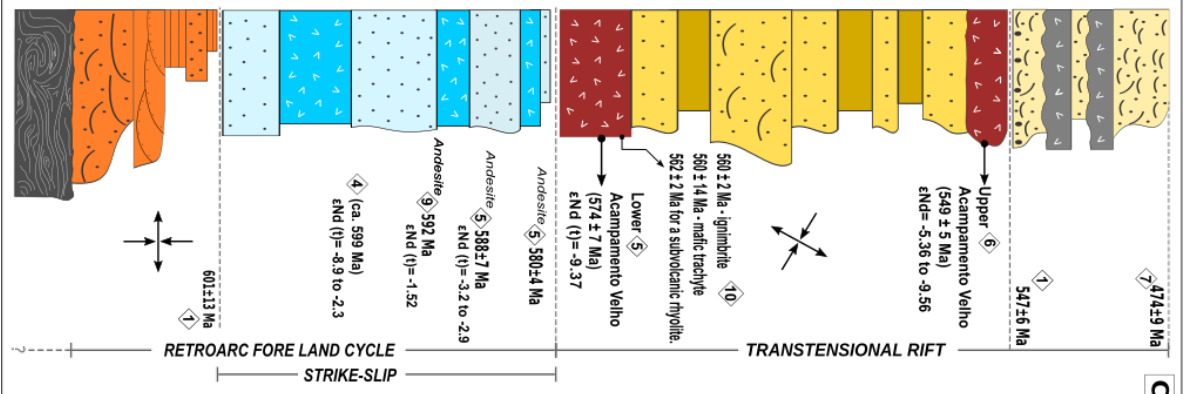
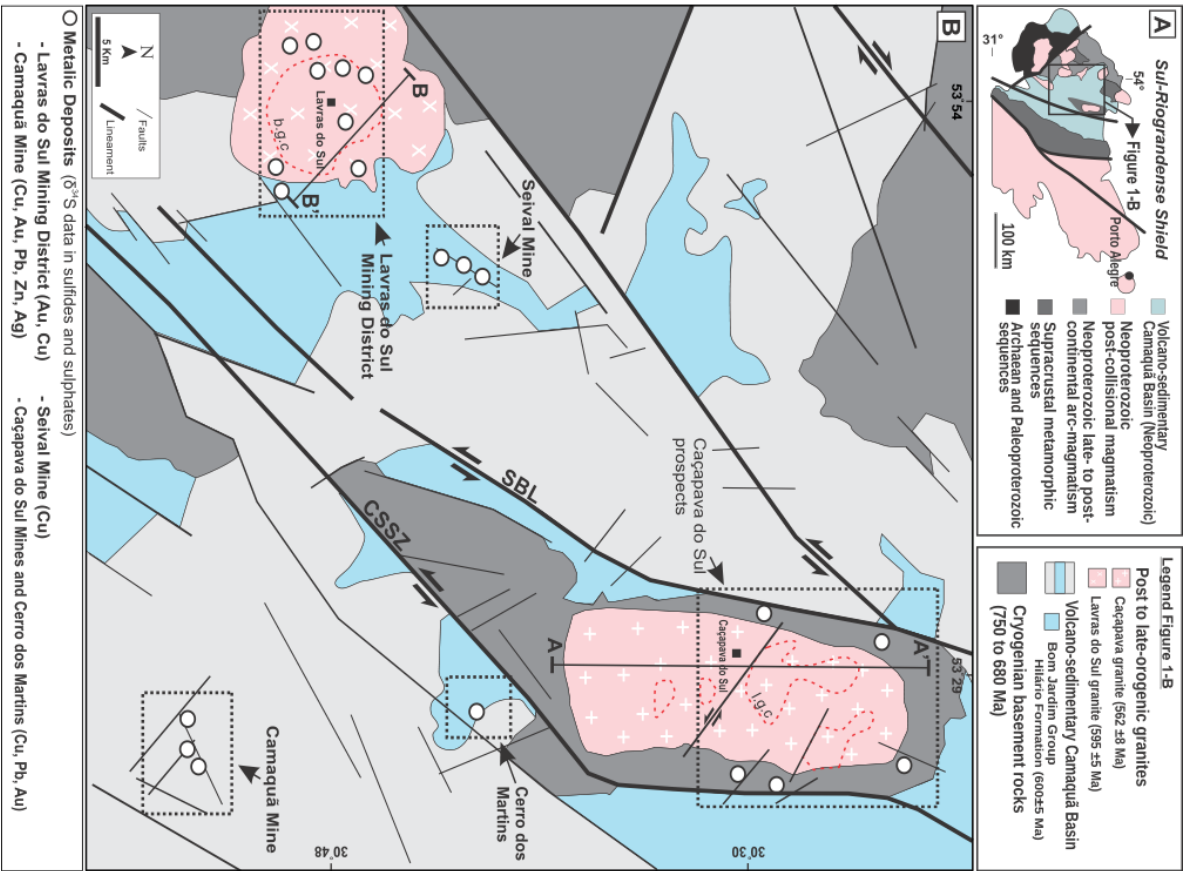
2.5 Ore deposits from high to low temperature

2.5.1 Lavras do Sul Auriferous District and Seival Mines

Ore deposits in Lavras do Sul region are hosted mainly by granitic and monzonitic intrusions, and volcanic sequences related to the Lavras do Sul Shoshonitic Association. The plutono–volcanic and multi–intrusive activity generated pervasive and vein type–fractures. Granitic rocks show pervasive potassic and propylitic alterations with phengite, chlorite and illite/smectite mixed–layer (Mexias et al. 1990; Bongioiolo et al., 2008 and 2011), which are associated with quartz, pyrite, chalcopyrite, gold bearing–veins. Amphibole and Fe–chamosite–rich alteration with quartz, pyrite, calcite and gold occurs in metamorphic contact between granitic and altered volcanogenic rocks (Hilário Formation) (Bongioiolo et al., 2008). The monzonitic

dikes (Fig. 2 – Location 6 to 15; Nardi and Lima, 1985; Mexias et al., 1990; Liz et al., 2004) show veins and disseminated pyrite, arsenopyrite and chalcopyrite with gold and silver, and amphibole altered to chlorite associated to calcite, quartz and epidote. According to Liz et al. (2004) it is a propylitic alteration probably related to a porphyry system with copper and gold.

The temperature associated with alteration assemblages (clays, quartz and sulfide), fluid inclusion of quartz and, oxygen and hydrogen stable isotopes of silicates in propylitic (250 to 350 °C), phyllic (> 300 °C) and intermediate argillic alterations (160 to 230 °C) indicate the action of saline fluids with mixture of magmatic and meteoric water (Bongiolo et al., 2008 and 2011). Arsenopyrite geothermometry referred by Liz et al. (2004) indicated temperatures ca. 320 to 450 °C for sulphide deposition. In the volcanic contact–zone influenced by the thermal–gradient of the granitic intrusion, Fe–clinocllore and Mg–chamosite alteration was produced at temperatures of 130 to 280 °C, with a larger proportion of meteoric water in the lower temperatures. In the volcanic sequence of Seival Mine (Fig. 2 – Location 1 to 5), fractures and dikes contain low–grade Cu–rich sulfides (chalcopyrite, bornite, chalcocite and covellite) and Ag anomalies (Fontana et al., 2016a–b; *Lopes – personal communication*).



Legend Figure 1-B

- Post to late-orogenic granites
- Cacapava granite (562 ± 8 Ma)
- Lavras do Sul granite (595 ± 5 Ma)
- Volcano-sedimentary Camaquã Basin
- Bom Jardim Group (600s Ma)
- Hilario Formation (600s Ma)
- Cryogenian basement rocks (750 to 680 Ma)

Sul-Riograndense Shield

- Volcano-sedimentary
- Camaquã Basin (Neoproterozoic)
- Neoproterozoic post-collisional magmatism
- Neoproterozoic late- to post-continental arc-magmatism
- Supracrustal metamorphic sequences
- Archean and Palaeoproterozoic sequences

The Camaquã Basin - Cambrian to Ediacaran volcanic sedimentary sequence.

- Guaritas Group (800m): sandstone, siltstone and conglomerates
- Rodeio Velho volcanic rocks
- Santa Bárbara Formation (2000m): alluvial fan, frontal fan-delta, lacustrine, sandy, braded, and gravel-bed braded facies
- Lava flows, ignimbrites and volcanoclastic acidic volcanic rocks
- Bom Jardim Group (2000m): volcano-sedimentary sequence
- Basic and intermediate volcanogenic rocks
- Maricá Formation (4000m): fluvial braded, braided plain, shoreface and turbidite
- Cryogenian basement (750 to 680 Ma)

Other Symbols:

- References
- Dikes
- Faults: Tectonic, movement direction

Figure 1: Tectonic setting of Camaquã Basin – Ediacaran to Cambrian volcano sedimentary sequence and the Neoproterozoic post–collisional magmatism: A) Geotectonic units of southernmost Brazilian shield; B) Simplified geological map of the Camaquã Basin with Location of base metal prospect or mined area. Schematic stratigraphy sequence of magmatic, volcano–sedimentary and alluvial units (references therein), D and E) represent the cross–sections of Lavras do Sul and Caçapava granites, respectively (1: Almeida et al., 2012; 2: Leite et al., 1998; 3: Remus et al., 2000a; 4: Gastal et al., 2005; 5: Janikian et al., 2012; 6: Sommer et al., 2005; 7: Maraschin et al., 2010; 8: Gastal et al., 2015; 9: Chemale et al., 2000; 10: Matté et al., 2016).

Cu–rich sulfides and Ag–enrichment (Mao et al., 2011) indicate change of Cu–Fe–S activity related to propylitic alteration with formation of albite (600 to 350 °C), Mg–chamosite (251 to 180 °C; *Lopes – personal communication*), and, smectite and calcite with low–temperature fluid inclusion (150 to 80 °C Fontana et al. Part 1) and, increasing contents of meteoric water at lower temperatures stages. These chemical changes can be either related to andesite dikes and local hydrothermal cells or to larger system associated with the Lavras do Sul granite.

2.5.2 The Caçapava do Sul and Camaquã Mine regions.

The Cu–Au–Pb rich ores and barite deposits (Fig. 1–B) of Caçapava do Sul region comprise veins, stockworks and skarns (Remus et al., 2000a – b and *ref. therein*) hosted by meta–sedimentary basement that are associated with N–S lineaments in the W and E sides of Caçapava Granite. Skarns and stockworks of ore host quartz, galena and minor Cu–Fe sulfides (N–prospect), and carbonate and chlorite (E–prospect, Remus et al., 2000; Fig. 1–B). In the southern part of the Camaquã Basin, the Cerro dos Martins (Fig 1 B) and the Minas do Camaquã areas consist of Cu–Fe sulfides veins and Cu–rich sulfides disseminated in the volcano–sedimentary sequence of Bom Jardim and Guaritas Group (Remus et al., 2000a).

The so called Minas do Camaquã is a group of deposits: Uruguay and São Luiz mines (Cu–Au; Troian et al. 2012; Renac et al., 2014) and Santa Maria (Pb–Zn; Remus et al., 2000b; Fig. 1 – B), and are the largest Cu–Pb–Zn deposits of the Camaquã Basin (Bettencourt, 1976; Beckel, 1991; Remus et al., 2000a and 2000b; Ronchi et al., 2000; Laux et al., 2005; Renac et al., 2014). Pyrite, chalcopyrite, galena and sphalerite occur as stockworks or disseminated ores enveloped by chlorite–rich halo (Mg–clinochlore and Fe–chamosite) with Cu–Au, or illite–rich alteration (Zn, Pb, Ag) with quartz, barite and calcite. According to Renac et al. 2014 and Ronchi et al. 2000 chlorite crystallized under temperatures of 310 to 145 °C, whilst fluid inclusion microthermometry in quartz and barite produced values of 180 to 80 °C, and indicated the presence of with high– to low– saline fluids, and mixture of high temperature fluids derived from a magmatic source ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$: 3 to 9 ‰, $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ -1 to 3‰) interacting with meteoric water ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$: -12 to -4 ‰) to form a large chlorite–rich halo. The Santa Maria deposit with Pb – Zn and Cu–Au ores is described as volcanic sills and mineralized veins hosted by the Guaritas Group. This deposit is characterized by illite associated to Zn and Pb sulfide precipitation and chlorite with Cu–rich sulfides.

3. MATERIAL AND METHODS

3.1 Sampling, petrography, mineralogy and S stable isotopes

The regional database of chemical and isotopic data of sulfide and sulfate (Remus et al., 2000a – b; Liz et al., 2004 and 2009; Bongiorno et al., 2008 and 2011; Renac et al., 2014) was completed with new analyzes in the eastern side of the Lavras do Sul granite (Location 1 to 9 and 16; Fig. 2). This new sampling extends the regional data set to the eastern part of the Camaquã Basin with analyses of pyrite,

chalcopyrite, bornite and chalcocite from veins in subvolcanic rocks (Bongiolo et al. 2011; Location 7, 8, 11, 14 and 15; Fig. 2), from hypabyssal monzonites and composite dikes (Muller et al., 2012; Location 16) and the Hilario formation so called 'Seival Mine' located on the western part of the Lavras do Sul granitic complex.

Sulfides and sulfates were observed by optical microscopy, scanning electron microscopy and major element chemistry was measured by electron microprobe analysis with CAMECA brand SXFive model electron microprobe (15 kV) equipped with TAP, PET and LIF crystal detectors at IG/ UFRGS, Brazil. The mineralogy and chemistry has been compared with data from Caçapava do Sul prospects (Remus et al., 2000a – b; Liz et al., 2004 and 2009; Bongiolo et al., 2008 and 2011) and Minas do Camaquã (Renac et al., 2014).

Sulfide concentrates were separated by magnetic field, particle settling in heavy liquids (CHBr_3) and hand picking to measure S isotopes. The S isotope values were measured from SO_2 obtained by Dumas combustion of sulfides and sulfate. Stable isotopes were determined in Université Jean Monnet at Saint Etienne – FR with a Vario Micro + ISOPRIME (Renac et al., 2014) and a modified ISOSPEC 44 for SO_2 at Scottish Universities Research and Reactor Centre – UK. The isotopic results are expressed as $\delta^{34}\text{S}$ (‰) relative to the international standard (V–CDT: Vienna–Canyon Diablo Troilite; $\delta^{34}\text{S} \pm 0.3$ ‰ (2 σ) for sulfides.

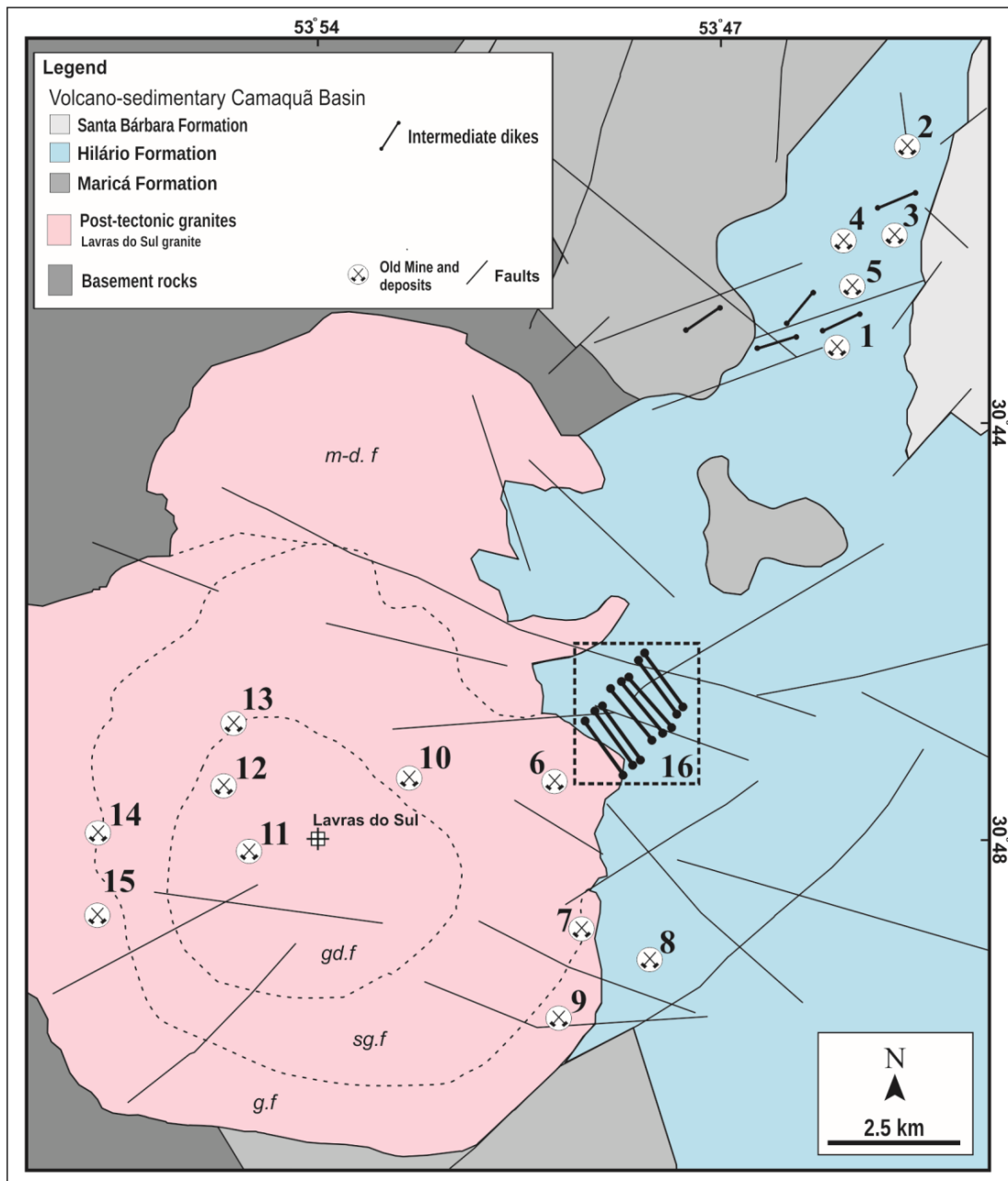


Figure 2: Simplified geological map of the Lavras do Sul and Seival Mine (modified from Reischl, 1980; Gastal and Lafon, 1998; Lima and Nardi, 1998a; Gastal et al., 2005; Wildner et al., 2008; Lima et al., 2007; Liz et al., 2009; Bongioiolo et al., 2011; Janikian et al., 2012; Lopes et al., 2014 and Gastal et al. 2015). Locations 1 to 16 represents copper (1= Alcides; 2= Barita 3= Morcego 4= Mina do Meio; 5= Cruzeta) gold prospects of Lavras do Sul granite (6= Cerrito; 7= Dourada; 8= Volta Grande; 9= Galvão; 10= Olaria; 11= Pitangueira; 12= Santo Expedito; 13= Paredão; 14= Saraiva and 15= Bloco do Butiá), monzonites and latite dikes (16) with the different zones of the lavras do Sul granite (*g.f.*: granitic facies; *sg.f.*: syenogranitic facies; *gd.f.*: granodioritic facies).

4. RESULTS

4.1 Mineralogy of sulfides from Lavras do Sul and Seival area

In the Lavras do Sul granite (Location 6 to 15, Fig. 2), pyrite and chalcopyrite are mainly associated with large euhedral–quartz textures cover with microcrystalline quartz (Fig. 3–A). The pyrite and chalcopyrite association is scarce and petrographic observation did not show high– temperature intergrowth textures. The stockwork of sulfide and quartz veins suggest either several fluid circulations or tectonic events (Bongiolo et al., 2008 and 2011). In the metamorphic contact of Lavras do Sul and Hillário Formation large quartz veins consist of quartz, pyrite with illite–phengite (Location 7 and 9, Fig. 2). Whereas, in the contact of the Lavras do Sul and the Hilário Formation, (Fig. 2 – Location 8) mineralizations consist of quartz, pyrite chalcopyrite and Mg or Fe–chamosite in veins or disseminated pyrite with chlorite and illite/smectite (Bongiolo et al., 2011).

The latite and composite dikes (Fig. 2 – Location 16), that occur around the Lavras do Sul granites, the main sulfide mineral phase is pyrite, anhedral to subhedral chalcopyrite and arsenopyrite. This sulfide are disseminated in the groundmass, surround phenocrysts, and large ones amphibole. This minerals are associated with chlorite (Fig. 3–B), amphibole and calcite filling vesicles (Muller et al., 2012).

In the Seival Mine area, volcanic rocks have low–sulfide grade (Lopes et al., 2014; Fontana et al., 2016). Sulfides are disseminated or contained by veinlets with rare pyrite and large proportions of chalcopyrite, bornite, chalcocite and covellite. All these sulfides are associated with chlorite–rich material and calcite (Fig. 3–C and D; Fontana et al., 2016a). Bornite and chalcocite are particularly abundant in fractures filled with barite, hematite and chlorite–rich material. Petrographic, SEM observation

and electron microprobe compositions show chalcopyrite $[\text{Cu}_{1.17} \text{Fe}_{0.88} \text{S}_{2.00}]$ and bornite-like sulfide $[\text{Cu}_{4.93 \text{ to } 5.23} \text{Fe}_{0.96 \text{ to } 0.18} \text{S}_{4.00}]$ with composition between chalcopyrite and chalcocite (Fig. 3–E). Bornite-like sulfides are usually related to covellite (Fig. 3–F) associated with chalcocite, and occur also, disseminated in the Cu-rich alteration halos.

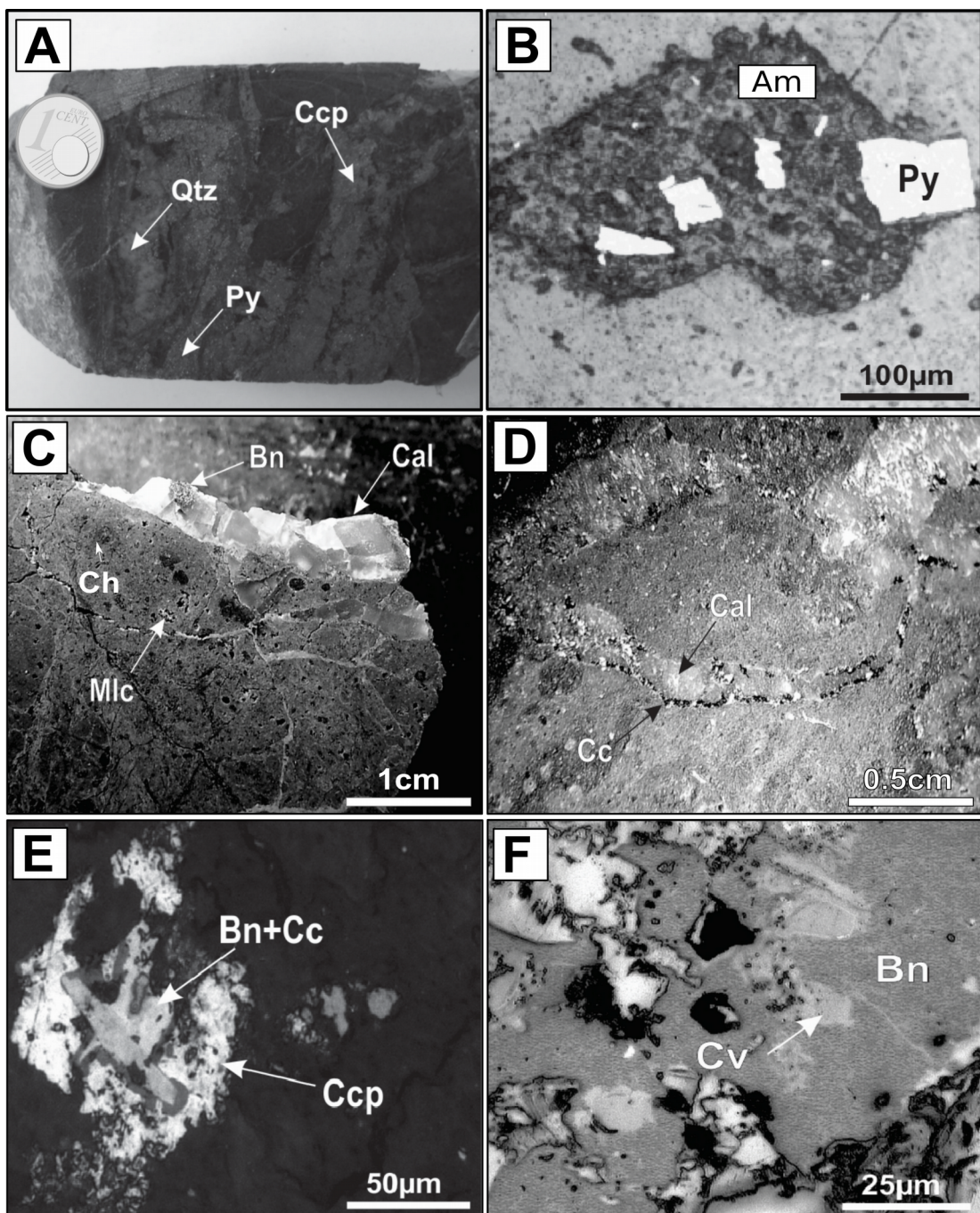


Figure 3: Micro and macroscopic features of the main sulfide minerals observed at Lavras do Sul and Seival Mine region. A) quartz (qtz) + chlorite (chl) + pyrite (py) + chalcocite (Ccp) + Cu and Au vein and associated chlorite-rich wall rock alteration (volcanogenic rocks, Location 8); B) euhedral pyrite associated with amphibole from monzonitic dikes (Location 16); C) Calcite vein with bornite and malachite in volcanoclastic rock (Location 2); D) Vein with chalcocite and calcite (Location 3); E) Ccp and Bn+Cc grain in the matrix (Location 3); F) Bn to Cv in volcanogenic rocks (Location 5).

4.2 Stable-isotope values of sulfides and sulfates

$\delta^{34}\text{S}$ values for pyrite and chalcocite hosted by quartz veins and wall rock alteration in the Lavras granitoids range between +1.3 to +2.8 ‰ and +0.7 to +3.0 ‰, respectively. Among those samples, only one pair of pyrite (+3 ‰) and chalcocite (+1.1 ‰) was identified with apparent intergrowth (Fig. 4–C). The volcanogenic area, located at the contact of the Lavras do Sul (Fig. 2 – Location 8) have $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrite and chalcocite between +1 and +1.8 ‰ for veins +1.5 ‰ for pyrite in altered volcanic rocks (Table 1 and Fig. 5). The pyrite and chalcocite extracted from amphibole–chlorite epidote, calcite vugs in composite dikes (monzonite and latite) (Fig. 2 – Location 16). Pyrite is dominant compare to chalcocite and $\delta^{34}\text{S}$ values that vary from *ca.* -3.5 to +3.4 ‰ (Py) and 4.4 to 5.1 ‰ (Ccp), respectively (Table 1 and Fig. 4–C).

In andesitic effusive rocks from Seival Mine, the $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrite + chalcocite vary from -4 to -7 ‰. In lapilli tuffs and lava dominate bornite, chalcocite and covellite and mixed grains with $\delta^{34}\text{S}$ values from 0 to -12 ‰ (bornite–covellite), and 0 to -14 ‰ (chalcocite–covellite) and S % varying with relative proportions of bornite, chalcocite and covellite (Fig. 4–C).

Grain with values % S close to theoretical S % of bornite (25.5%), chalcocite (20.1%) and Covellite (33.5%) form range between ~22 and ~29 ‰ (Bn), ~8 and ~20 ‰ (Cc) and ~30 to ~34‰ (Cv), respectively. The late and large barite veins have $\delta^{34}\text{S}$

values between +7.5 and +9.4 ‰ (n= 17) or +11.1 to +12.8 ‰ (n= 4), respectively (Table 1 and Fig. 5).

4.5 Database summary: $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfide from Minas do Camaquã and Caçapava regions.

The $\delta^{34}\text{S}$ values obtained from massive veins of pyrite, chalcocopyrite, galena and sphalerite or grain disseminated in sandstone and conglomerate in the area of the Uruguay and Santa Maria Mine vary from -3 to +5 ‰ V-CDT (Py, Ccp: Uruguay Mine) and -2.6 to +1.1 ‰ V-CDT (Sp, Ga: Santa Maria Mine) (Fig. 4-B; Remus et al., 2000a; Laux et al., 2005; Renac et al., 2014 and *ref. therein*). In the Seival and Uruguay mine disseminated ore consist of pyrite or chalcocopyrite veins or a mixture of pyrite, chalcocopyrite and bornite in sediments. The different settings have different $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrite (-2 to +2 ‰), chalcocopyrite with -2 to 3 ‰ (vein) to 10 to 12 ‰ (sandstone) and bornite between 1.5 and 2.3 ‰ (Renac et al., 2014, in Table 2; Fig. 6). The barite veins associated to low temperature (180 to 50 °C) have $\delta^{34}\text{S}$ between 10 and 17 ‰ V-CDT (Bettencourt, 1976; Remus et al., 2000a; Renac et al., 2014).

In the Caçapava area, the $\delta^{34}\text{S}$ values of (pyrite, chalcocopyrite, bornite, chalcocite and galena) from prospects show variation of skarn, vein and sediments types (Fig. 4-A; Remus et al., 2000b; Toniolo et al., 2004; Laux et al., 2005). The pyrite from Coronel Linhares Skarn Prospect (contact between altered granite and marble) vary from 4.1 to 4.9 ‰ and chalcocopyrite vary from 3.9 to 4.7 ‰. The bornite from massive veins in albite-chlorite schist from Andradas Prospects vary from -6.3 to -11.2 ‰. One sample of chalcocopyrite show values from -5.7 ‰ and in the cataclastic zone from Andradas Deposit, chalcocite grains vary from 0.2 to 2.1 ‰. The Faxinal prospect $\delta^{34}\text{S}$ of galena from quartz veins hosted by marble rocks show

-4.3 ‰ values. In the Santa Bárbara Prospects $\delta^{34}\text{S}$ values from barite veins associated to chalcopyrite vary from 7.6 and 8.5 ‰. In the Cerro dos Martins Prospects (Fig. 4–A), the chalcopyrite hosted by andesitic volcanic rocks show $\delta^{34}\text{S} = 5$ ‰ beside chalcopyrite showing $\delta^{34}\text{S} = 0.9$ ‰ (fault breccia sample) and -3.8 ‰ from chalcopyrite hosted by siltstone units. Pyrite show $\delta^{34}\text{S}$ values that vary from -3.5 ‰ in the siltstone and -4.7 ‰ when hosted by marble in the Caçapava do Sul region. Galena and chalcocite from Cerro dos Martins área show similar $\delta^{34}\text{S} = -6.1$ and -5.95, whilst $\delta^{34}\text{S}$ values in barite veins (Fig. 4–A) vary from 9.2 to 10.6 ‰.

The comparison of $\delta^{34}\text{S}$ values in the Camaquã Basin deposits (Fig. 4) show that most values obtained in pyrite vary between -2 and +2 ‰ in the epithermal porphyry deposit of Minas do Camaquã and the Lavras do Sul regions (Fig 4B and C). $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrite in the Caçapava do Sul area are higher (+4‰, Fig. 4–A). $\delta^{34}\text{S}$ in chalcopyrite, form two groups: the former with negative values (-12 to -8) predominates in Caçapava do Sul and Lavras do Sul, and, the second, which shows negative to positive $\delta^{34}\text{S}$ values (-2 to 6 ‰) is represented in Caçapava do Sul, Lavras do Sul and Minas do Camaquã areas. Bornite, chalcocite and covellite, which are more abundant in Seival Mine deposit, show values in between -14 and +2, with an average of -6, and rare positive values in Caçapava do Sul and Minas do Camaquã deposits. Eventually, barite, which is associated with a more oxidant conditions, has in all localities positive $\delta^{34}\text{S}$ values varying from +6 to +20 ‰, with lower values in Caçapava do Sul region and Seiva Mine areas (+6 to +13) than in Minas do Camaquã deposits (12 to 16 ‰; Remus et al., 2000a; Renac et al., 2014) (Fig. 4).

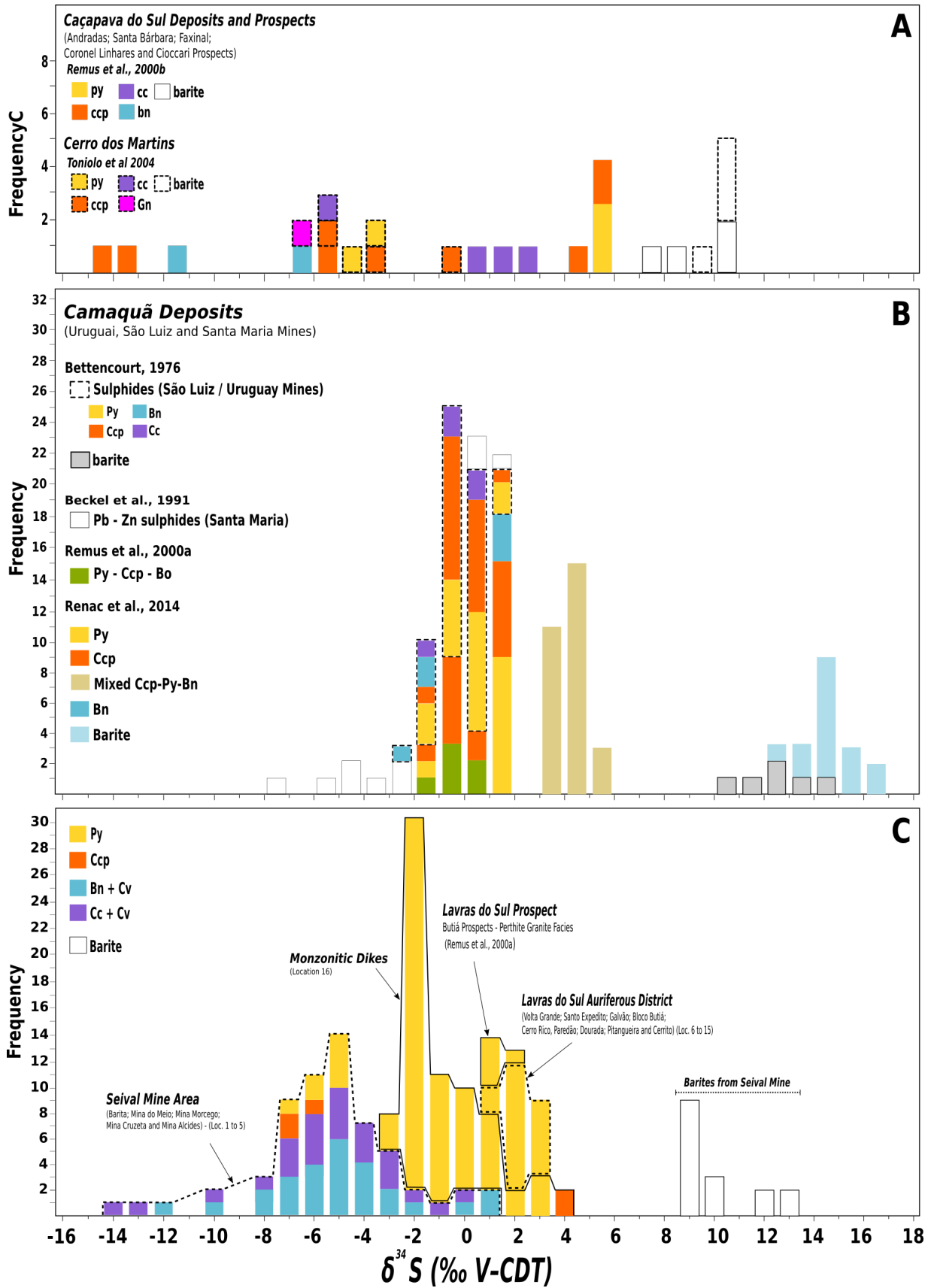


Figure 4: Frequency histogram of $\delta^{34}\text{S}$ values pyrite (Py), chalcopyrite (Ccp), bornite (Bn) covellite (Cv) and chalcocite (Cc) and barite from new analyses and collected from the literature (Beckel et al 1991; Bettencourt, 1976; Remus et al., 2000; Toniolo et al., 2004; Renac et al; 2014). The A, B and C represent Caçapava – Cerro dos Martins (A), Lavras do Sul –Seival Mine (B) and Minas do Camaquã (C).

Preliminary calculations of temperatures and $\delta^{34}\text{S}$ H_2S values of fluids show that pair of sulfide (pyrite and chalcopyrite) from the same locality, the same vein with apparent euhedral texture do not allow calculation of realistic temperature of equilibrium (Location 9: one pair 214 °C Py–Ccp S fractionation factor: Ohmoto and Rye, 1979). These unrealistic temperatures are related the small difference and the analytical error of $\pm 0.3\%$ incertitude or to a too large $\delta^{34}\text{S}$ py– ccp difference. Despite these apparent disequilibrium, the similar $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrite (monzonitic dikes average $1.3 \pm 1.8 \%$, 62 values) or pyrite and chalcopyrite in veins from the Uruguay Mine (Fig. 1–B). These observations show form vein and dikes a homogenous S reservoir with varying Fe–Cu activity. Whereas, disseminated sulfides (Py, Ccp, Bo, Cc) in alluvial siliciclastic or volcano sedimentary units show broader $\delta^{34}\text{S}$ distribution.

Table 1: $\delta^{34}\text{S}$ values from sulfides and sulphates from Lavras do sul Auriferous District and Seival Mine.

5. DISCUSSION

The Camaquã basin sulfide deposits according to most authors (Remus et al., 2000b; Gastal and Lafon 2001; Janikian, 2004; Liz et al., 2009; Bongiolo et al., 2011; Angileri, 2013) are a set of polyphasic ore–deposits with similarities and differences pointed out also by $\delta^{34}\text{S}$ values (Fig. 4). These base metal ores, in plutonic, volcanic and sedimentary units of the Camaquã Basin represent reduced mineral assemblages (Py–Ccp–Bo–Cc–Cv) with decreasing S_2 fugacity associated to increasing Cu activity

in the mineralizing fluids; and, eventually, in the lowest temperature stage, barite and hematite crystallization indicate high oxygen fugacity associated to a change from H₂S– dominant fluids to H₂S and SO₄²⁻ or HSO₄⁻–rich fluids.

Moreover, these chemical changes are associated to temperature changes among deposits hosted by plutonic, metamorphic, volcano–sedimentary sequences and porphyry–epithermal deposits (Minas do Camaquã) with thermal gradient influenced by local or regional fluid flow. Consequently, the δ³⁴S values of sulfides and sulfates may record the different source of sulfur, redox changes of fluids and temperatures (Hoefs, 2009; Seal II, 2006).

5.1. Temperature range of sulfide deposition

In the shear and contact zones of the Caçapava granite, the Passo Feio Formation hosts deposits with Py, Ccp (Santa Bárbara Deposit; Remus et al., 2000a) and Py, Mc, Ccp Mo with lower amount of digenite (Coronel Linhares Prospect; Remus et al., 2000^a and Fig 1B). These sulfides were related to different stages of contact metamorphism, felsic and mafic dikes with temperatures of sulfides bracketed by mineral assemblages. In skarn and veins, molybdenite with diopside+quartz and without tremolite+ calcite (Remus et al., 2000b; Remus et al., 2011) suggest temperatures of 600 to 500 °C for metasomatism associated to peak metamorphism (530 °C; Hartmann et al., 1990). The other disseminated Py and Ccp are related to fluid migration with the retro–metamorphism a maximum temperature of 400 °C (tremolite + dolomite+ calcite) and minimum of 200 °C for the clinoclone Ilb formation (Walker et al., 1993). This range of temperatures is confirmed by fluid inclusion data obtained in quartz veins (350 °C, Laux et al., 2005), and from chlorite

thermometry (250 to 310 °C, Remus et al., 2011). The lowest temperatures associated with sulfide deposition are registered in barite veins (Remus et al 2000b). Ore deposition in the Cerro dos Martins area, occurs as massive sulfide veins (Py, Ccp) and disseminated (Py, Ccp, Br, Cc) in the Hilário Formation rocks. The temperature domain associated with sulfide deposition is bracketed by fluid inclusion microthermometry for quartz vein associated with Py Ccp (215 and 115 °C) and barite (125 to 115 °C; Toniolo et al., 2004). In the deposits of Minas do Camaquã, Py and Ccp deposition has been interpreted as from mixtures of magmatic and meteoric fluids with Cu–enrichment related quartz and chlorite–rich halo between 310 and 145 °C with lower temperature of 180 to 80 °C for barite precipitation (Ronchi et al., 2000; Renac et al., 2014).

In the Lavras do Sul region the deposition of Au–bearing pyrite is associated to perthite granite with alteration dominated by phengite formation (Mexias et al., 2005; Mexias et al., 2007). Petrographical and mineralogical identifications indicate pressure of 1 to 2 kbar and temperature ca. 300 °C for the phyllic alteration (Mexias et al., 1990). The metamorphic halo with Py and large amount of Ccp is associated to intense argillic alteration with chamosite and quartz crystallized at 350 to 250 °C and 336 to 140 °C, respectively (Bongiolo et al., 2011). In the low–sulfide grade Seival Mine (Fig. 2 – Location 1 to 5), the Cu–rich sulfides (chalcopyrite, bornite, chalcocite and covellite) are related to chloritization with Mg–chamosite formed at calculated temperatures between 251 and 180 °C (*Lopes, personal communication*). Each of these temperature domains is used to calculate $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ in equilibrium with sulfides from different areas of Camaquã Basin.

5.2. Fluids sources and composition

$\delta^{34}\text{S}$ values of fluids were calculated using S fractionation factor (Ohmoto and Rye, 1973; Seal II; 2006). In the three studied areas (Caçapava– Cerro dos Martins; Lavras do Sul– Seival, Minas do Camaquã) (Fig. 5) sulfide has precipitated with variable temperatures (see above. 5.1.) therefore we have calculated $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ of fluid for several temperatures: 50, 150, 250, 350 and 450 °C that are illustrated in histograms for each set of deposits (Caçapava: Py–Ccp 350 °C, Cerro dos Martins: Py–Ccp 250 °C; Bar: 150 °C; Lavras: Py 350 °C; Ccp 250 °C; Seival Bo, Cc; Bar: 150 °C; and Minas do Camaquã: Py–Ccp: 250 °C; Bar: 150 °C).

Localities with a sharp distribution of $\delta^{34}\text{S}$ of pyrite and chalcopyrite have a similar $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ values (Fig. 5 – $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$: +3 to -3 ‰; $\pm 1\%$ temperature and analytical error propagation). These $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ values match with magmatic source of sulfur in Minas do Camaquã and the granitic part of Lavras do Sul for Py and Ccp (Watanabe and Sakai, 1983; Li and Liu, 2006). However, metamorphic fluids in Caçapava/Lavras or dike related fluid circulation (Lavras) move away from these magmatic source. In the Seival area sulfide in dike or subvolcanic rock are related to fluids with negative ^{34}S values, that suggest a depleted source of sulfur. Such reservoir can be also related to mixture of sedimentary rocks as carbonaceous (Caçapava) and volcanic (Seival) or seawater.

Late barite precipitation represents dominant Ba and SO_4 species in solution, and low-temperature of precipitation compared to Cu– H_2S of bornite and chalcocite. These more oxidant conditions might represent the non-magmatic S reservoir. Therefore, we calculated $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ in equilibrium with barite and draw the equivalent $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ values ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ – H_2S , S fractionation factor = 35.4 ‰ at 150 °C). The $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ negative values become positive $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ values between +10 and +15 ‰. The

calculated $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ values close to some of the seawater calculated for Ediacaran seawater (+20 to +50 ‰; Goldberg et al., 2005) and might indicate marine or diagenetic component. However, none of barite or carbonate in the Camaquã Basin show REE content and Ce negative anomaly that could reinforce this hypothesis, so that barite probably precipitated from freshwater influx related to weathering and meteoric–hydrothermal alteration.

Consequently, the negative $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ of pyrite, bornite and chalcocite from deposits around the Lavras do Sul granitic rocks, Seival or Minas do Camaquã represent low–temperature (150 to 50 °C) ^{34}S –depleted hydrogen sulfide reservoir. Such H_2S –rich fluids depleted in ^{34}S can be related to S disproportion due to bacterial activity ($\text{SO}_4 \rightarrow \text{HS}^-$; Chambers and Trudinger, 1979), or photo dissociation of SO_2 related to volcanic activity (Fry et al., 1985; Zahnle et al., 2007). Considering the Ediacaran age of these hydrothermal systems, the negative $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ values would represent meteoric water influenced by bacterial activity. The lower–temperature bornite and chalcocite with positive $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ can represent S isotopic values of local magmatic rocks, or a larger proportion of primary magmatic S in relation to meteoric S.

In the Lavras do Sul granitoids and in the hypabyssal monzonitic rocks as well, hydrothermal mineral assemblages of high temperature are related to Cu–Fe–sulfide (Au) porphyry systems. The Seival Mine alteration halos (Fontana et al., 2016a) record circulation of hydrothermal fluids, interpreted as an open system where pH and $f\text{O}_2$ changes occurred during the temperature decrease and are reflected in the mineral sequence. The alteration halos include bornite and chalcocite formation with negative values for $\delta^{34}\text{S}$, that may be attributed neutral or acid fluids and low $f\text{O}_2$ (Reed and Palandri 2006). However, the alteration of magmatic sulfides can promote

the formation of aqueous H₂S, generating ³²S fractionation (Seal, 2006; Hoefs, 2009). The calculated δ³⁴S for H₂S assuming equilibrium with sulfides which leads us to suggest a oxidation pattern of H₂S_{MAGMATIC} in the shallower levels of a epithermal system with H₂³²S_{rich} fluids.

A different calculation considering primary sulfides minerals (pyrite + chalcopyrite) from andesitic lava flows (Fontana et al., 2016a) suggests a magmatic source for sulfur, which is related to the Lavras do Sul multi-intrusive shoshonitic magmatism. The primary chalcocite associated also to Santa Bárbara Fault in the Andradas prospect (Remus et al., 2000b – Fig. 2) in the eastern border of Caçapava Granite, obtained from cataclastic mineralized zones, shows δ³⁴S values around 0 ‰, that are very similar to those of Seival Mine, and may represent a Cu-rich sulfide with sulfur from mantle sources. In the Seival Mine, however, the chalcocite is associated with covellite and shows the most negative sulfur isotope signatures. Such covellite formation process, as indicated by these isotopic values of S, may be related to supergenetic alteration.

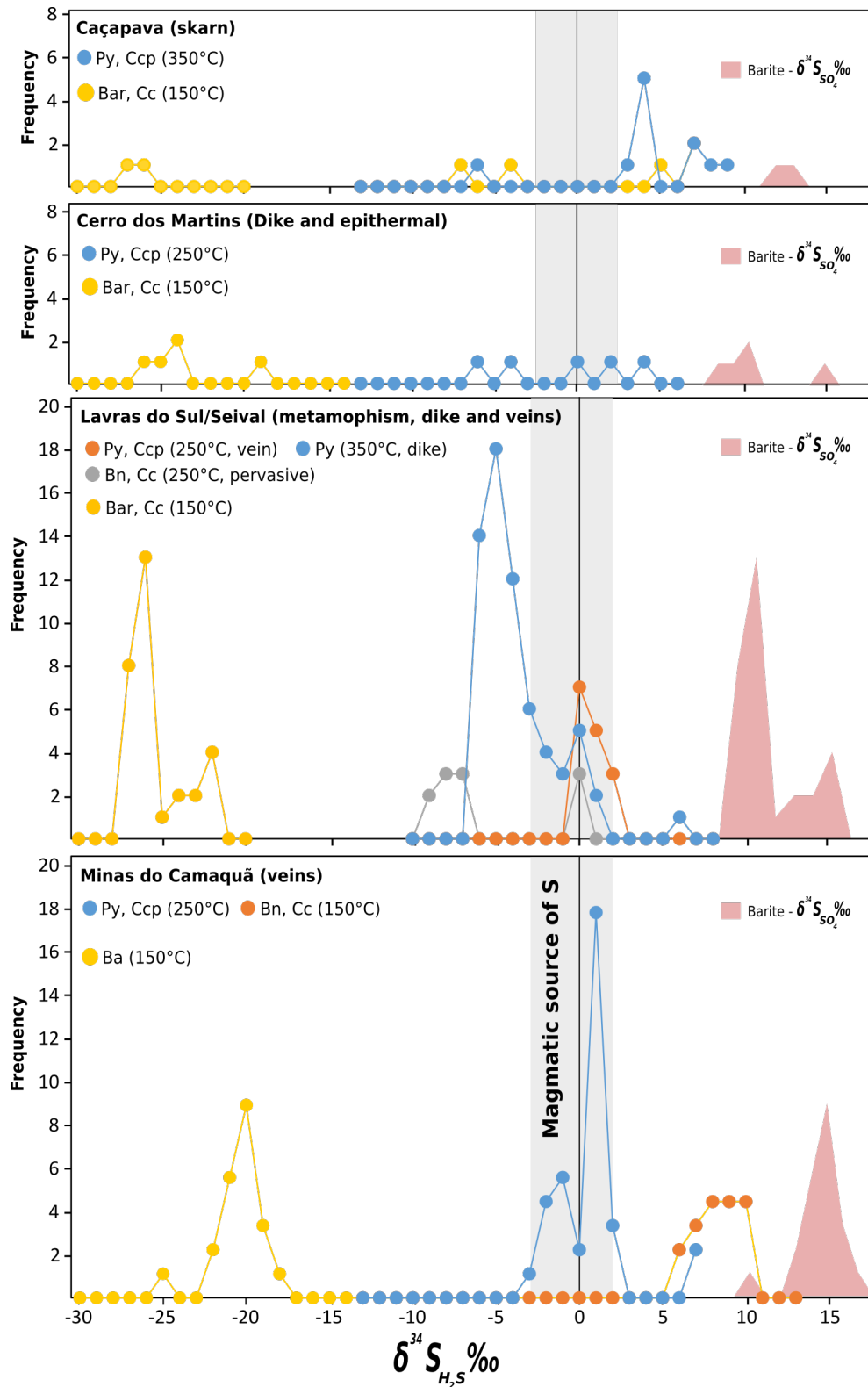


Figure 5: Frequency histogram of $\delta^{34}S$ fluid values after Ohmoto and Rye, 1973 and Seal II, 2006 obtained from the theoretical fluids calculation by S fractionation factor. The samples localities: Caçapava – Cerro dos Martins; Lavras do Sul – Seival, Minas do Camaquã.

Table 2: $\delta^{34}\text{S}$ values from theoretical fluids calculation by S fractionation factor from Caçapava – Cerro dos Martins; Lavras do Sul – Seival, Minas do Camaquã (Appendix 1).

5.3 $\delta^{34}\text{S}$ of H_2S and SO_4 from Lavras do Sul and Seival Mine Districts

The evolution of the Lavras do Sul volcano–plutonic system has generated a series of ore–forming processes that are overlapped in time and space. The geological model of hydrothermal alteration and metal deposits from Lavras do Sul region (Lima and Nardi, 1998; Mexias et al. 1990; Bongiolo et al., 2008 and 2011; Lopes et al., 2014; Fontana et al., 2016a and b) can be illustrated by a synthetic geological cross–section (Fig. 6). Petrography, mineral chemistry and sulfur isotopic signatures from Lavras do Sul and Seival Mine allow the determination of two groups of sulfides, the former with magmatic source (monzonitic dikes – $\text{H}_2\text{S}_{\text{Fluid}} = -2$ to $+2\text{‰}$ and Lavras granitic rocks – $\text{H}_2\text{S}_{\text{Fluid}} = -5$ to $+1\text{‰}$), and the second, which is associated to external sources of sulfur (alteration halos in volcanogenic rocks – $\text{H}_2\text{S}_{\text{Fluid}} = -11$ to $+5\text{‰}$). The late meteoric fluids with $\delta^{34}\text{SO}_4$ values of $+9$ to 18‰ have promoted barite precipitation under more oxidant conditions (Fig. 6).

The similarity of sulfur sources, of Cu–sulfides mineralogy, the widespread chloritization, structural control and supergene phases related to hydrothermal epithermal process in Seival, Caçapava and Camaquã region suggest the genetic relationship of these mineralized zones. While in the Camaquã Mine deposits, the magmatic source of the sulfur is probably associated with the Lavras do Sul Shoshonitic Association magmatism, in the Caçapava do Sul prospects, the metasediments are the probable source of sulfur (Remus et al., 2000a).

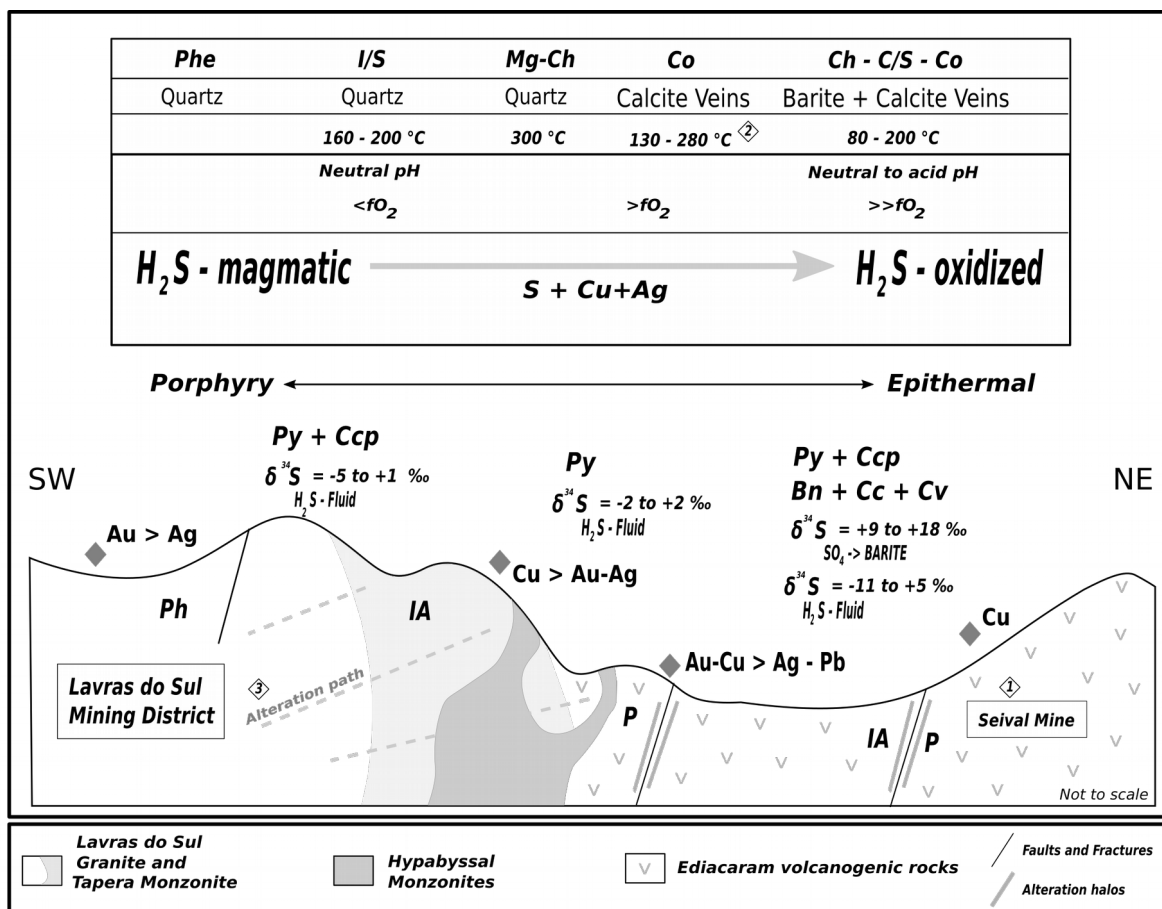


Figure 6: Synthetic geological abstract and cross-section from Lavras do Sul Auriferous District and Seival Mine. The references: 1) Fontana et al., 2016a; 2) Mexias et al., 1990; 3) Bongioiolo et al., 2011). Phe=phengite; I/S= illite–smectite; Ch= chlorite; Co= corrensite; C/S= chlorite–smectite; IA= intermediate argilic alteration; P= propylitic alteration; Ph= phyllic; Py= pyrite; Ccp= chalcopyrite; Bn= bornite; Cc= chalcocite; Cv= covellite.

6. CONCLUSIONS

New mineral chemistry and $\delta^{34}\text{S}$ data obtained in sulfides and sulfates from Lavras do Sul–Seival plutono–volcanic rocks, interpreted as formed in a porphyry–epithermal system with Ediacaran ages, are discussed and compared to other deposits in the Camaquã Basin, Southern Brazilian Shield. The origin of the Camaquã Basin deposits involved a dominant magmatic source for sulfur, probably the coeval shoshonitic magmatism. Compositional variations in sulfur sources are

derived from a higher or lower participation of meteoric fluids, as commonly reported in epithermal systems. In the Lavras do Sul plutonic rocks and Camaquã Mine, the source of fluids is dominantly magmatic as indicated by sulfur isotopes. Changes of H_2S -sources mark the evolution of sulfide deposition in the Caçapava do Sul region, and in Lavras do Sul–Seival plutono–volcanic system.

The influence of volcanic and seawater in the Seival Mine reservoir can be also related to mixture of fluids from sedimentary rocks as carbonaceous rocks in the Caçapava rims. In this context, meteoric water contributes with $H_2^{34}S$ -depleted fluid circulation, generating signatures that might come from bacterial activity. Barite and Cu-rich sulfide formations are associated with alteration halos that represent relatively more oxidant conditions, and S proveniente from non-magmatic reservoir.

The post-collisional multi-intrusive magmatic system from Lavras do Sul region records an Ediacaran to Cambrian Cu–Au porphyry–epithermal system. This scenario suggests environments related to Ediacaran evolution as that reported in Gariiep belts, Namibia (Kroner, 1982; Frimmel et al., 1996) related to tardi and post-collisional magmatism, even though some age variation is recognized.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was partly funded by CAPES–COFECUB (project n°619/08) and a personal grant to C. Renac from UNICE/GEOAZUR. The authors thank VOTORANTIN metal company for borehole samples, Michel Manetti, Gustavo. M. Salerno, Chantal Perrache for the help during the discussion and sampling strategy steps of this work.

7. REFERENCES

- Angileri, A. 2013. Le dépôt sulfuré (Pb, Zn) de Santa Maria du district des Mines de Camaqua, RS, Brésil : Apport de datations K/Ar sur illites hydrothermales et U/Pb sur zircons dans l'élaboration d'un modèle métallogénique. Mémoire stage de recherche de fin de master, UFRGS/Universite D'Orleans (França).
- Alchin, D.J. 2005. A review of the Pan–African, Neoproterozoic Rosh Pinah Zn–Pb deposit, southwestern Namibia. *South African Journal of Geology* 108, 71–86.
- Almeida, D.P.M., Chemale, F., and Machado, A., 2012. Late to Post–Orogenic Brasiliano–Pan–African Volcano–Sedimentary Basins in the Dom Feliciano Belt, Southernmost Brazil. *Petrology – New Perspectives and Applications*.
- Basei, M.A.S., Siga Jr., O., Masquelin, H., Harara, O.M., Reis Neto, J.M., Preciozzi Porta, F., 2000. The Dom Feliciano Belt and the Rio de La Plata Craton: tectonic evolution and correlation with similar provinces of the Southwestern Africa. In: Cordani, U.G., Milani, E.J., Thomaz Filho, A., Campos, D.A. (Eds.), *International Geological Congress, 31. Tectonic Evolution of South America, Brazil*, pp. 311–334.
- Basei, M., Frimmel, H., Nutman, A., Preciozzi, F., Jacob, J. 2005. A connection between the Neoproterozoic Dom Feliciano (Brazil/Uruguay) and Gariep (Namibia/South Africa) orogenic belts – evidence from a reconnaissance provenance study. *Precambrian Research* 139, 195–221.
- Basei, M.A.S., Neves, B.B.B., Siga, O., Babinski, M., Pimentel, M.M., Gaeta Tassinari, C. C., Cordani, U.G. 2010. Contribution of SHRIMP U–Pb zircon geochronology to unravelling the evolution of Brazilian Neoproterozoic fold belts. *Precambrian Research* 183, 112–144
- Beckel, J., Arribas, A. Almeida, D.P.M., 1991. Estudio isotopico del azufre de las Minas de Cu–Pb–Zn de Camaquã, Rio Grande do Sul, Brasil. In: *Congresso Geológico Chileno, 6. Resúmenes Expandidos* 440–444.

Bettencourt, J.S., 1976. Mineralogia, inclusões fluídas e isótopos estáveis de oxigênio e enxôfre da Mina de Cobre de Camaquã RS. In: XXIX Congresso Brasileiro de Geologia, 1976, Belo Horizonte, MG. Boletim de Resumos do XXIX Congresso Brasileiro de Geologia. Belo Horizonte, MG. 340–341.

Blanco, G., Germs, G. J. B., Rajesh, H.M., Chemale, F., Dussin, I. A., Justino, D. 2011. Provenance and paleogeography of the Nama Group (Ediacaran to early Palaeozoic, Namibia): Petrography, geochemistry and U–Pb detrital zircon geochronology. *Precambrian Research* 187, 15–32.

Bongiolo, E.M., Patrier–Mas, P., Mexias, A.S, Beaufort, D., Formoso, M.L.L., 2008. Spatial and temporal evolution of hydrothermal alteration at Lavras do Sul, Brazil: evidence from dioctahedral clay minerals. *Clays and Clay Minerals* 56, 222–243.

Bongiolo, E.M., Renac, C., Mexias, A.S., Gomes, M.E.B., Ronchid, L.H., Patrier–Mase, P., 2011. Evidence of Ediacaran glaciation in southernmost Brazil through magmatic to meteoric fluid circulation in the porphyry–epithermal Au–Cu deposits of Lavras do Sul. *Precambrian Research* 189, 404– 419.

Borg, G. and Kärner, K., 2003. Geology of the Skorpion Supergene Zinc Deposit, Southern Namibia. *Economic Geology* 98, 749–771.

Borg, G., and Armstrong, R., 2002. Isotopic SHRIMP age dating of zircons from igneous basement and rhyolitic cover rocks at Skorpion, southern Namibia: IAGOD Symposium and Geocongress 2002, 11th quadrennial: Extended abstract volume on CD–ROM, Windhoek, Geological Survey of Namibia.

Borg, G., and Kärner, K., 2001, A preliminary appraisal of the sedimentary, volcanic, and tectonic setting of the Skorpion non–sulfide Zn–deposit, southern Namibia: *Geological Society of America Abstracts with Programs* 33, 337.

Bicca, M.M., Chemale, F., Jelinek, A.R., de Oliveira, C.H.E., Guadagnin, F., Armstrong, R., 2013. Tectonic evolution and provenance of the Santa Bárbara Group,

Camaquã Mines region, Rio Grande do Sul, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 48, 173–192.

Borba, A.W., Mizusaki, A.M.P., Santos, J.O.S., McNaughton, N.J., Artur, T., Onoe, A.T.,

Hartmann, L.A., 2008. U–Pb zircon and ^{40}Ar – ^{39}Ar K–feldspar dating of synsedimentary

volcanism of the Neoproterozoic Maricá Formation: constraining the age of foreland basin inception and inversion in the Camaquã Basin of southern Brazil. *Basin Res.* 20, 359–375.

Chemale Jr., F., 2000. Evolução geológica do Escudo Sul–rio–grandense. In: Holz, M., De

Ros, L.F. (Eds.), *Geologia do Rio Grande do Sul*. CIGO/UFRGS, Porto Alegre, 13–52.

Cordani U.G., Milani E.J., Thomaz Filho A., Campos D.A. (Eds.), *Tectonic Evolution of South America*. 2000, 19–40

De Brito Neves, B.B., and Fuck, R.A. 2013. Neoproterozoic evolution of the basement of the South–American platform. *Journal of South American Earth Sciences* 47, 72–89.

Fontana, E., Mexias, A.S., Renac, C., Nardi, L.V.S., Lopes, R.W., Gomes, M. E. B., Barats, A., 2016a. Hydrothermal Alteration of Volcanic Rocks in Seival Mine Cu–Mineralization – Camaquã Basin – Brazil (Part I): Chloritization Process and Geochemical Dispersion in Alteration Halos. *Journal of Geochemical Exploration*, submitted manuscript

Fontana, E., Mexias, A.S., Renac, C., Nardi, L.V.S., Lopes, R.W., Gomes, M. E. B., Barats, A., 2016b. Hydrothermal Alteration of Volcanic Rocks in Seival Mine Cu–Mineralization – Camaquã Basin – Brazil (Part II): Mass Balance Chemical Modelling

and Stable Isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$). *Journal of Geochemical Exploration*, submitted manuscript

Fragoso Cesar A.R.S., Fambrini G.L., Paes de Almeida R., Pelosi A.P.M.R., Janilcian L, Riccomini C., Machado R., Nogueira A.C.R., Saes G.S. 2000. The Camaquã extensional basin: Neoproterozoic to early Cambrian sequences in southernmost Brazil. *Revista Brasileira de Geociencias* 30, 438–441.

Frei, R., 1995. Evolution of mineralizing fluid in the porphyry copper system of the Skouries deposit, northeast Chalkidiki (Greece): Evidence from combined Pb–Sr and stable isotope data. *Economic Geology* 90, 746–762.

Frimmel, H.E., 2000. The Pan African Gariiep belt in southwestern Namibia and western South Africa. *Geological Survey of Namibia Communications* 12, 197–209.

Gastal M.C., Teixeira W., Lafon J.M., Remus M.V.D. 2005. Geocronologia $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ do complexo intrusivo Lavras do Sul, RS. In: 3º Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados. Cabo Frio, Resumo expandido, 6p.

Gastal M.C.P. and Lafon J.M. 2001. Novas Idades $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e Geoquímica Isotópica Nd–Sr para Granitóides Shoshoníticos e Alcalinos das Regiões de Lavras do Sul e Taque-rembó, RS. In: SBGq, Congr. Bras. de Geoquímica, 1º Simp. de Geoquímica dos Países do Mercosul, 8, Anais, RS 094, p.7, CD–ROOM

Gastal, M.C.P, Ferreira, F.J.F., Cunha, J.U. da, Esmeris, C., Koester, E., Raposo, M.I.B, Rossetti, M.M.M., 2015. Alojamento do granito Lavras e a mineralização aurífera durante evolução de centro vulcano–plutônico pós–colisional, oeste do Escudo Sul–riograndense: Dados geofísicos e estruturais. *Brazilian Journal of Geology* 45, 217–241.

Gastal, M.C.P., and Lafon, J.M., 1998. Gênese e evolução dos granitóides metaluminosos de afinidade alcalina da porção oeste do escudo Sul–riograndense: geoquímica e isótopos de Rb–Sr e Pb–Pb. *Brazilian Journal of Geology* 28, 9–28.

Gastal, M.C.P., Lafon, J.M., Hartmann, L.A., Koester, E., 2005. Sm–Nd isotopic compositions as a proxy for magmatic processes during the Neoproterozoic of the southern Brazilian shield. *Journal of South American Earth Science*. 18, 255–276.

Gray, R.D., Foster, D.A., Goscombe, B., Passchier, C., Trouw, A.J., 2006. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ thermochronology of the Pan–African Damara Orogen, Namibia, with implications for tectonothermal and geodynamic evolution. *Precambrian Research* 150, 49–72.

Hallinan S.E., Mantovani M.S.M., Shukowsky W., Braggion I Jr. 1993. Estrutura do Escudo Sul–Brasileiro: uma revisão através de dados gravimétricos e magnetométricos. *Revista Brasileira de Geociências* 23, 201–214

Hartmann, L.A., Leite, J.A.D., Silva, L.C., Remus, M.V.D., McNaughton, N.J., Groves, D.I., Fletcher, I.R., Santos, J.O.S., Vasconcellos, M.A.Z., 2000. Advances in SHRIMP geochronology and their impact on understanding the tectonic and metallogenic evolution of southern Brazil. *Aust. J. Earth Sci.* 47, 829–843.

Hannington, M.D., Santaguida, F., Kjarsgaard, I.M., Cathles, L.M., 2003, Regional–scale hydrothermal alteration in the central Blake River Group, western Abitibi subprovince, Canada—Implications for VMS prospectivity. *Mineralium Deposita* 38, 392–422.

Heinrich, C.A., 2005. The physical and chemical evolution of low–salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: A thermodynamic study. *Mineralium Deposita* 39, 864–889.

Janikian, L., Almeida, R.P., Fragoso–Cesar, A.R.S., Martins, V.T.S., Dantas, E.L., Tohver, E., McReath, I., D'Agrella–Filho, M.S., 2012. Ages (U–Pb SHRIMP and LA–ICP–MS) and stratigraphic evolution of the Neoproterozoic volcano–sedimentary successions from the extensional Camaquã Basin, Southern Brazil. *Gondwana Research* 21, 466–482.

Kroener, A. 1982. Rb–Sr geochronology and tectonic evolution of the Pan–African Damara Belt of Namibia, southwestern Africa. *American Journal of Science* 282, 1471–1507.

Kroner, A. 1982. Rb–Sr geochronology and tectonic evolution of the Pan–African Damara belt of Namibia, south–western Africa. *American Journal of Science*. London, 282, 1471–1507.

Kruger, T., and Kisters, A., 2016. Magma accumulation and segregation during regional–scale folding: The Holland’s dome granite injection complex, Damara belt, Namibia. *Journal of Structural Geology* 89, 1–18.

Kusakabe, M., and Robinson, B. W. 1977. Oxygen and sulfur isotope equilibria in the $\text{BaSO}_4\text{–HSO}_4\text{–H}_2\text{O}$ system from 110 to 350°C and applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 1033–1040.

Laux, J.H., Lindenmayer, Z.G., Teixeira, J.B.G., Neto, A.B., 2005. Ore genesis at the Camaquã copper mine, a Neoproterozoic sediment–hosted deposit in southern Brazil. *Ore Geol. Rev.* 26, 71–89.

Leite, J.A.D., 1995. Datação SHRIMP U/Pb em zircões e o exemplo de dois corpos graníticos contrastantes no Escudo Sul–riograndense. *Resumos Expandidos, 6º Simpósio Sul–brasileiro de Geologia/1º Encontro do Cone Sul, Porto Alegre*. p.5–9.

Leake, B. E., 1998. Rock–Forming Minerals, Vol. 2B, Double–Chain Silicates (2nd Edition). *Mineralogical Magazine*, 62, 135–136.

Lima, E.F., 1995. Petrologia das Rochas Vulcânicas e Hipoabissais da Associação Shoshonítica de Lavras do Sul – ASLS, RS. Doctoral Thesis. IGC–UFRGS, Porto Alegre, 338 pp.

Lima, E.F., and Nardi, L.V.S., 1998. Química mineral das rochas vulcânicas e lamprófios espessartíticos da Associação Shoshonítica de Lavras do Sul–RS. *Brazilian Journal of Geology* 28,113–124.

Lindenberg M., Caracterização das Zonas de Alteração Hidrotermal e do Minério de Cu – Pb –Zn na Área 3 (Jazida Santa Maria) e Mina Uruguai, Minas do Camaquã/RS. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Geologia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 71p.

Liz, J.D., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., 2009. Avaliação de fontes magmáticas de series shoshoníticas pós–colisionais com base na normalização pela Associação Shoshonítica de Lavras do Sul – aplicação de Sliding Normalization. *Brazilian Journal of Geology* 39 55–66.

Liz, J.D., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., Hartmann, L.A., Sommer, C.A., Gokalves, C., 2004. Aspectos petrográficos, composicionais e potencialidade para mineralizações de ouro e sulfetos do sistema multi–intrusivo da Associação Shoshonítica de Lavras do Sul (RS). *Revista Brasileira de Geociências* 34, 539–552.

Lloyd, R.M., 1968. Oxygen isotope behavior in the sulphate–Water System. *Journal of Geophysical Research* 73, 6099–6110.

Lopes, W.R., Fontana E., Mexias A. S., Gomes M.E.B., Nardi L.V.S., Renac, C., 2014. Caracterização petrográfica e geoquímica da sequência magmática da Mina do Seival, Formação Hilário (Bacia do Camaquã – Neoproterozóico), Rio Grande do Sul, Brasil. *Revista Pesquisas em Geociências* 41, 51–64.

Mao, J., Zhang, J., Pirajno, F., Ishiyama, D., Su, H., Guo, C., Chen, Y. 2011. Porphyry Cu–Au–Mo–epithermal Ag–Pb–Zn–distal hydrothermal Au deposits in the Dexing area, Jiangxi province, East China—A linked ore system. *Ore Geology Reviews* 43, 203–216.

Maraschin, A.J., Mizusaki, A.M.P., Zwingmann, H., Borba, A.W., Sbrissa, G.F., 2010. Illite authigenesis in sandstones of the Guaritas Allogroup (Early Paleozoic): implications for the depositional age, stratigraphy and evolution of the Camaquã Basin (Southern Brazil). *Journal of South American Earth Science* 29, 400–411.

Matté, V., Sommer, C.A., Lima, E.F. de, Philipp, R.P., & Basei, M.A.S., 2016. Post-collisional Ediacaran volcanism in oriental Ramada Plateau, southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 71, 201–222.

Mexias, A. S., Formoso, M.L.L., Meunier, A., Beaufort, D., 1990. Composition and crystallization of corrensite in volcanic and pyroclastic rocks of Hilário Formation (RS) Brazil. *Sciences Géologiques* 88, 135–143.

Mexias, A.S., Berger, G., Gomes, M.E.B., Formoso, M.L.L., Dani, N., Frantz, J.C., Bongioiolo, E.M., 2005. Geochemical Modelling of Gold Precipitation Conditions in Bloco do Butiá Mine, Lavras do Sul/Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 77, 1–12,

Mexias, A.S., Bongioiolo, E.M., Gomes, M.E.B., Formoso, M.L.L., Frantz, J.C., 2007. Alterações hidrotermais e mineralizações nas rochas da Associação Plutono–Vulcano–Sedimentar da região de Lavras do Sul–RS, in: Ianuzzi, R., Frantz, J.C. (Eds.), *50 Anos de Geologia: Instituto de Geologia, Contribuições. Ed Comunicação e Identidade*, Porto Alegre, pp143–159.

Mexias, A.S., Formoso, M.L., Meunier, A., Beaufort, D., 1990a. O Sistema Hidrotermal Fóssil de Volta Grande – Lavras do Sul/RS. Parte I – Petrografia do Hidrotermalismo.. *Geochimica Brasiliensis* 4, 139–157.

Mexias, A.S., Formoso, M.L., Gomes, M.E.B., Meunier, A., Beaufort, D., Mattos, I., 1990b. O Sistema Hidroterma; Fóssil de Volta Grande – Lavras do Sul/RS. Parte II – Geoquímica das Cloritas. *Geochimica Brasiliensis* 4, 159–174

Menegat, R.; Fernandes, L.A.D., 2003. Bacia pós-orogênicas do Escudo Sul-rio-grandense: contexto tectônico e arcabouço estratigráfico. In: I Encontro sobre a estratigrafia do Rio Grande do Sul: Escudo e Bacias, pp 123–130.

Müller, I.F., Nardi, L.V.S., Lima, E.F., Mexias, A.S., 2012. Os diques latílicos portadores de ouro e sulfetos da Associação Shoshonítica de Lavras do Sul – RS: Petrogênese e Geoquímica. *Revista Pesquisas em Geociências* 39, 173–191.

Nardi, L.V.S. and Bitencourt, M.F.A.S. 2007. Magmatismo Granítico e Evolução Crustal no Sul do Brasil. In: Iannuzzi, R. and Frantz, J.C. 50 anos de geologia: Instituto de Geociências. Contribuições. Porto Alegre, Comunicação e Identidade, p. 124–141.

Nardi, L.V.S., and Lima, E. F., 1988. Hidrotermalismo no complexo granítico Lavras e vulcânicas associadas, RS. *Brazilian Journal of Geology* 18, 369–375.

Nardi, L.V.S., Lima, E.F., 2000. Hybridisation of mafic microgranular enclaves in the Lavras Granite Complex, southernmost Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 13, 1–12.

Nardi, V.S.N., and Lima, E.F., 1985. A Associação Shoshonítica de Lavras do Sul, RS. *Brazilian Journal of Geology* 15, 139–146.

Nardi, L.V.S., and Bitencourt, M.F., 1989. Geologia, Petrologia e Geoquímica do Complexo Granítico de Caçapava do Sul, RS. *Revista Brasileira de Geociências* 19, 153–169.

Nardi, L.V.S., 1984. Geochemistry and Petrology of the Lavras Granite Complex, RS, Brazil. London. 268p. PhD Thesis. University of London.

Ohmoto, H. 1972. Systematics of sulfur and carbon in hydrothermal ore deposits. *Economic Geology* 67, 551– 579.

Ohmoto, H., Rye, R.O., 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes, H.L. (Ed.) *Geochemistry of hydrothermal deposits*. John Wiley, New York 2, 509–567.

Oliveira, C.H.E. de, Jelinek, A.R., Chemale, F., Bernet, M., 2016. Evidence of post-Gondwana breakup in Southern Brazilian Shield: Insights from apatite and zircon fission track thermochronology. *Tectonophysics* 666, 173–187.

Paim, P.S.G., Chemale Jr., F., Lopes, R.C., 2000. A Bacia do Camaquã. In: Holz, M., De Ros, L.F. (Eds.), *Geologia do Rio Grande do Sul*. CIGO/UFRGS, Porto Alegre, pp. 231–274.

Philipp, R.P., Machado, R., Nardi, L.V.S., Lafon, J.M. 2002. O magmatismo granítico neoproterozóico do Batólito Pelotas no sul do Brasil: novos dados e revisão da geocronologia regional. *Revista Brasileira de Geociências*, 32 (2):277–290.

Philipp, R.P., Machado, R., Chemale Jr., F., 2007. A Geração dos granitóides Neoproterozóicos do Batólito Pelotas: evidências dos isótopos de Sr e Nd e implicações para o crescimento continental da porção sul do Brasil. In: Ianuzzi, R., Frantz, J.C. (Eds.), *Geologia do Rio grande do Sul*, pp. 59–77. Porto Alegre.

Pirajno, F., Kinnaird, J.A., Fallick, A.E., Boyce, A.J. Petzel, V.W.F., 1993. A preliminary regional sulphur isotope study of selected samples from mineralized deposits of the Damaran Orogen, Namibia. *Communications of the Geological Survey of Namibia* 8, 81–98.

Porada, H., 1989. Pan-African rifting and orogenesis in southern to equatorial Africa and eastern Brazil. *Precambrian Research* 44, 103–136.

Raposo M.I.B., and Gastal M.C., 2009. Emplacement setting of the granite pluton of the Lavras do Sul Intrusive Complex (Rio Grande do Sul State), south Brazil: Determined by magnetic anisotropies. *Tectonophysics* 466, 18-31.

Remus, M.V.D., Hartmann, L.A., McNaughton, N.J., Groves, D.I., and Reischl, J.L. 2000a. Distal Magmatic–Hydrothermal Origin for the Camaquã Cu (Au–Ag) and Santa Maria Pb, Zn (Cu–Ag) Deposits, Southern Brazil. *Gondwana Research* 3, 155–174.

Remus, M.V. ., Hartmann, L. ., McNaughton, N. ., Groves, D. ., Fletcher, I., 2000b. The link between hydrothermal epigenetic copper mineralization and the Caçapava Granite of the Brasiliano Cycle in southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 13, 191–216.

Renac, C., Mexias, A.S., Gomes, M.E.B., Ronchi, L.H., Nardi, L.V.S., Laux, J.H., 2014. Isotopic fluid changes in a Neoproterozoic porphyry epithermal system: the Uruguay mine, southern Brazil. *Ore Geology Reviews* 60, 146–160.

Ronchi, L.H., Lindenmayer, Z.G., Bastos Neto, A., Murta, C.R., 2000. O stockwork e a zona do minério sulfetado no arenito inferior da Mina Uruguai, RS. In: Ronchi L.H., Lobato, A.O.C. (Orgs) *Minas do Camaquã, um estudo multidisciplinar*. UNISINOS/FAPERGS (Universidade do Vale do Rio dos Sinos/Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul), São Leopoldo, p. 165–190.

Rios, F.S., 2012. Caracterização petrográfica e mineralógica da alteração hidrotermal no depósito de Pb–Zn–(Cu–Ag) de Santa Maria, distrito mineiro de Camaquã (RS). 104 f. Monografia (Graduação) — Instituto de Geociências, Curso de Graduação em Geologia, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2012.

Saalmann, K., Gerdes, A., Lahaye, Y., Hartmann, L.A., Remus, M.V.D., 2011. A multiple accretion at the eastern margin of the Rio de la Plata craton: the prolonged Brasiliano orogeny in southernmost Brazil. *International Journal of Earth Sciences* 100, 355–378.

Sakai, H., 1957 Fractionation of sulfur isotopes in nature. *Geochimical et Cosmochimical Acta* 12 150–169.

Sakai, H., 1968. Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes: *Geochememical Journal* 2, 29–49.

Schmitt, R.S., Trouw, R.A. J., Passchier, C.W., Medeiros, S.R., Armstrong, R. 2012. 530Ma syntectonic syenites and granites in NW Namibia — Their relation with collision along the junction of the Damara and Kaoko belts. *Gondwana Research* 21, 362–377.

Seal R.R. II, Rye, R.O., Alpers C.N., 2000. Stable isotope systematics of sulphate minerals. *Rev. Mineral Geochem.* 40, 541–602

Seal, R.R. 2006. Sulfur Isotope Geochemistry of Sulfide Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 61, 633–677.

Sillitoe, R.H., 2010. Porphyry Copper Systems. *Society of Economic Geologists, Inc. Economic Geology* 105, 3–41.

Sommer, C.A, Lima, E.F, Nardi, L.V.S, Liz, J.D, Waichel, B.L., 2006. The evolution of Neoproterozoic magmatism in southernmost Brazil: shoshonitic, high-K tholeiitic and silica-saturated, sodic, alkaline volcanism in post-collisional basins. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 78, 573–589.

Sommer, C.A., Fernandes de Lima, E., Nardi, L.V.S., Figueiredo, A.M.G., Pierosan, R. 2005. Potassic and low- and high-Ti mildly alkaline volcanism in the Neoproterozoic Ramada Plateau, southernmost Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 18, 237–254.

Teixeira, J.B.G., Misi, A., da Glória da Silva, M., 2007. Supercontinent evolution and the Proterozoic metallogeny of South America. *Gondwana Research* 11, 346–361.

Troian, G.C., Mexias, A.S., Gomes, M.E.B., Canarim, D., Patricia Patrier-Mas, P., Renac, C., 2009. Cloritização na Mina Uruguai, Minas do Camaquã, RS, Brasil. *Pesquisas Geociências* 37, 173–190

Turner, R., Siidra, O.I., Rumsey, M. S., Krivovichev, S. V., Stanley, C.J., Spratt, J. 2012. Hereroite and vladkrivovichevite: two novel lead oxychlorides from the Kombat mine, Namibia. *Mineralogical Magazine* 76, 883–890.

Ulrich, T., and Heinrich, C.A., 2001, Geology and alteration geochemistry of the porphyry Cu–Au deposit at Bajo de la Alumbrera, Argentina. *Economic Geology* 96, 1719–1742.

Wildner, W., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., Sommer, C.A., 2002. Volcanic cycles and setting in the Neoproterozoic III to Ordovician Camaquã Basin succession in southern Brazil: characteristics of post–collisional magmatism. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 118, 261–283.

Vaughan, D.J., 2006. Sulfide Mineralogy and Geochemistry: Introduction and Overview. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 61, 1–5.

Van Hinsberg, V.J., Berlo, K., Migdisov, A.A., Williams–Jones, A.E., 2016. CO₂–fluxing collapses metal mobility in magmatic vapour. *Geochem. Persp. Let.*, 169–177.

Bongiolo, E.M., Mexias, A.S., Santos, J.O.S., Hartmann, L.A., Conceição, R.V., Gomes, M.E.B., Formoso, M.L.L., 2003. Geocronologia do hidrotermalismo versus magmatismo do Distrito Aurífero de Lavras do Sul. In: *I Encontro de Estratigrafia do Rio Grande do Sul*, Escudo e Bacias, UFRGS, pp. 83–88.

Janikian L. 2004. Seqüências deposicionais e evolução paleoambiental do Grupo Bom jardim e da Formação Acampamento Velho, Supergrupo Camaquã, Rio Grande do Sul. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, USP, 189p.

Gastal M.C.P. & Lafon J.M. 2001. Novas Idades $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e Geoquímica Isotópica Nd–Sr para Granitóides Shoshoníticos e Alcalinos das Regiões de Lavras do Sul e Taquerembó, RS. In: SBGq, Congr. Bras. de Geoqu., 1 e Simp. de Geoqu. dos Países do Mercosul, 8, Anais, RS 094, p.7, CD–ROOM.

Goldberg, T., Poulton, S., & Strauss, H., 2005. Sulphur and oxygen isotope signatures of late Neoproterozoic to early Cambrian sulphate, Yangtze Platform, China: Diagenetic constraints and seawater evolution. *Precambrian Research* 137, 223–241.

Chambers, L.A., & Trudinger, P.A., 1979. Microbiological fractionation of stable sulfur isotopes: A review and critique. *Geomicrobiology Journal* 1, 249–293.

Fry, B., 1985. Isotope effects associated with the anaerobic oxidation of sulfite and thiosulfate by the photosynthetic bacterium, *Chromatium vinosum*. *FEMS Microbiology Letters* 27, 227–232.

Zahnle, K., Claire, M., & Catling, D., 2006. The loss of mass-independent fractionation in sulfur due to a Palaeoproterozoic collapse of atmospheric methane. *Geobiology* 4, 271–283.

Watanabe, M., Sakai, H., 1983. Stable isotope geochemistry of sulfates from the Neogene ore deposits in the Green Tuff region, Japan. *Econ. Geol.* 5, 282–291.

Hartmann, L.A.; Tindle, A.; Bitencourt, M.F.A.S. 1990. O metamorfismo de fácies anfibolito no complexo metamórfico Passo Feio, RS, com base em química dos minerais. *Pesquisas em Geociências*, 17, 62–71.

Remus, M. V. D.; Dani, N. ; Gazzoni, C. P. ; Horlle, G. S., Reis, R.S., 2011. Minério de Cu (Au) de alto teor em zonas de alteração clorítica em escarnitos magnesianos de Caçapava do Sul, RS. In: 12º Congresso Brasileiro de Geoquímica, Gramado, RS. Anais, p. 1485–1488.

Frimmel, H.E., Hartnady, C.J.H., & Koller, F., 1996. Geochemistry and tectonic setting of magmatic units in the Pan–African Gariep Belt, Namibia. *Chemical Geology*, 130(1–2), 101–121.

Reed, M.H., and Palandri, J., 2006. Sulfide mineral precipitation from hydrothermal fluids, in: Vaughan, D.J. (Ed.), *Sulfide mineralogy and geochemistry. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 61, 609–631.

