

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



**Ágata do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (Rio Grande do Sul, Brasil)
- uma caracterização com base em técnicas estratigráficas,
petrográficas, geoquímicas e isotópicas**

Cassiana Roberta Lizzoni Michelin

ORIENTADORA – Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki

Porto Alegre – 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Rui Vicente Oppermann

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Michelin, Cassiana Roberta Lizzoni

Ágata do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (Rio Grande do Sul, Brasil) - uma caracterização com base em técnicas estratigráficas, petrográficas, geoquímicas e isotópicas . / Cassiana Roberta Lizzoni Michelin. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2014.

[161 f.] il.

Tese (Doutorado).- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Graduação em Geografia. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2014.

Orientador(es): Ana Maria Pimentel Mizusaki

1. Ágata. 2. Mineralização. 3. Distrito Mineiro de Salto do Jacuí. 4. Fluido silicoso. I. Título

CDU 55

Catálogo na Publicação
Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS
Veleida Ana Blank CRB 10/571

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

**Ágata do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (Rio Grande do Sul, Brasil) - uma
caracterização com base em técnicas estratigráficas, petrográficas, geoquímicas
e isotópicas**

Cassiana Roberta Lizzoni Michelin

ORIENTADORA– Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. - Ari Roisenberg – UFRGS

Prof. Dr. - Marcus Vinicius Dorneles Remus – UFRGS

Prof. Dr. - Antonio Thomaz Filho - USP

Tese de Doutorado apresentada como requisito
parcial para a obtenção do Título de Doutor em
Ciências.

Porto Alegre – 2014

Para Marcelo, Laura e Pedro

Michelin, C. R.L 2014. Ágata do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (Rio Grande do Sul, Brasil) uma caracterização com base em técnicas estratigráficas, petrográficas, geoquímicas e isotópicas. Tese de Doutorado - UFRGS

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil pela concessão de bolsa de doutorado e taxa de bancada, que desta maneira viabilizou esta pesquisa.

À minha orientadora Ana Maria pelas discussões, trocas de ideias, ensinamentos e principalmente pela dedicação nestes anos.

À UFRGS, e ao Instituto de Geociências pela infraestrutura para a viabilização de diversas etapas desta tese. Aos funcionários do PPGEIO, especialmente ao Roberto e a Letícia.

Agradeço aos proprietários dos garimpos do Salto do Jacuí, pelo auxílio nas etapas de campo, especialmente ao Geol. Claudir Kellermann e Sr. Pedro pelas conversas bastante esclarecedoras sobre a ocorrência da ágata.

À Profa. Valderez e Prof. Sial pela realização das análises de isótopos estáveis e pelo pronto atendimento nas questões isotópicas.

À Tânia Brum, pelas inúmeras conversas e discussões a respeito das mineralizações.

Ao Prof. Dr. Márcio Pimentel pela realização das análises isotópicas.

Aos colegas de sala, em especial à Patrícia pelo auxílio valioso na finalização do trabalho, ao Guilherme, Felipe e Helô pelo auxílio nas etapas de campo, à Gleice, pela troca de informações.

À todos os colegas da Unisinos, em especial ao Eduardo Camozzato, Carla Klein, Andrea Sander e Wilson Wildner.

À minha família pelo incentivo, em especial à minha mãe.

À Laura e ao Pedro agradeço pelos melhores momentos da minha vida, é por vocês que escrevo cada palavra desta tese. Amo vocês!!!

Ao Marcelo, pela amizade, companheirismo e muita paciência.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho e que porventura não tenha esquecido de agradecer.

RESUMO

O Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (DMSJ) compreende a maior jazida de ágata em geodos do RS. O DMSJ está inserido na Supersequência Gondwana III (da Bacia do Paraná) onde são posicionadas as rochas vulcânicas da Formação Serra Geral (Cretáceo) e os arenitos da Formação Botucatu (Jurássico). Observa-se ainda a interação entre as lavas e os sedimentos (*intertraps* arenosos) formando feições como diques de arenito, fraturas e geodos preenchidos por sedimentos além de diversos tipos de brechas, sempre associados com a mineralização de ágata. Ideias que abrangem desde uma origem magmática a altas temperaturas como também uma possível formação a temperaturas mais baixas tem sido apresentadas, mas até o momento não há um consenso sobre a gênese deste mineral. Neste trabalho são aplicadas técnicas estratigráficas, químicas e isotópicas na análise da mineralização de ágata com objetivo de caracterizar e propor um modelo para a sua formação. As rochas vulcânicas, as sedimentares e amostras de ágata foram analisadas por técnicas petrográficas, por difratometria de raios X (DRX), por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises químicas (em amostras de rocha total) e isotópicas (relações isotópicas do Sr, Nd, Nd e O). Em relação às rochas vulcânicas ficou caracterizada a presença de derrames de basalto e de dacito. Os arenitos dos *intertraps* são semelhantes ao arenito Botucatu. No entanto, localmente, foi descrita uma fácies mais fina, argilosa e micácea interpretada como possível ambiente do tipo interduna. A ágata tem diferentes características petrográficas, químicas e isotópicas o que mostra a complexidade dos processos envolvidos na sua gênese. O modelo de formação da ágata destaca a formação de um fluido silicoso a partir da lixiviação da sílica da matriz vítrea dos dacitos por águas meteóricas. A solução saturada em sílica gerada migra através do sistema permo-poroso onde predominam as fraturas e microfraturas. Esta solução ao encontrar um espaço maior, os geodos, precipita observando a sequência: opala – calcedônia – **ágata** – quartzo macrocristalino. Como a ágata normalmente é encontrada nas proximidades dos geodos com sedimentos (interduna??) e também por evidências isotópicas, pode-se supor que no modelo proposto, secundariamente houve influência de água/nível freático associada com a fácies fina do *intertrap*. Assim, com base em diferentes técnicas analíticas foi possível propor um modelo genético de baixa temperatura para a mineralização de ágata do DMSJ

Palavras-Chave: ágata, mineralização, Distrito Mineiro de Salto do Jacuí, modelo genético, fluido silicoso

ABSTRACT

Salto do Jacuí Mining District (DMSJ) comprises the largest deposit of agate geodes in the Rio Grande do Sul State, Brazil. The DMSJ is included in the Gondwana III Supersequence (Paraná Basin) where the volcanic rocks of the Serra Geral Formation (Cretaceous) are positioned, as well as the sandstones of the Botucatu Formation (Jurassic). Also, interaction between lavas and sediments (sandstone intertraps) is present, creating features such as sandstone dikes, fractures and geodes filled by sediment. Several types of breccias are observed too and they are always associated with the agate mineralization. Until now, there is no consensus about the genesis of this mineral and propositions include the influence of a magmatic source to high temperatures, as well as formation at lower temperatures. In the present work, we applied stratigraphic, chemical and isotopic techniques in the analysis of agate mineralization in order to characterize and propose a model for its formation. The agate samples, the volcanic and sedimentary rocks were analyzed with the help of petrographic techniques, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), chemical analyses (in whole rock samples) and isotopic analyses (isotopic ratios of Sr/Nd, Nd and O). The volcanic rocks were characterized by the presence of basaltic flows and dacite. The intertrap sandstones are similar to those observed in the Botucatu sandstone. However, locally, it has been described a finer, clay-rich and micaceous facies, interpreted as possible interdune environment. Agate displayed different petrographic, chemical and isotopic characteristics, showing the complexity of the processes involved in its genesis. The model of agate formation indicates that a siliceous fluid is generated from the leaching of silica of the dacites glass matrix by rainwater. The saturated silica solution migrates through the permo-porous system where fractures and microfractures predominate. When this solution flows into a larger space, like geodes, it precipitates according to the following sequence: opal-chalcedony-agate-quartz. Usually, agate is found in the surroundings of geodes containing sediments (interdune?), but also by isotopic evidence. Taking these facts into account, we can assume that the proposed model was secondarily influenced by water/groundwater level associated with the thin facies of intertrap. Thus, based on different techniques, it was possible to propose a genetic model for the low temperature agate formation in DMSJ.

Keywords: agate, mineralization, Salto do Jacuí Mining District, genetic model, siliceous fluid.

LISTA DE FIGURAS

- 1: Mapa geológico simplificado do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (modif. Santos *et al.*, 1998).....25
- 2: Localização dos garimpos que ainda estão em atividade mineira na cidade de Salto do Jacuí. A) garimpo a céu aberto (coordenadas 283491 E/ 6780560 N) B) garimpo a céu aberto (coordenadas: 282894 E / 6778650 N) (modif. GOOGLE EARTH 2014).26
- 3: Extração de ágata nos garimpos. A) visão geral, cava com aproximadamente 40 m. B) mina a céu aberto, em primeiro plano, pode-se observar o grau de alteração do derrame mineralizado (coordenadas 283491 E/ 6780560 N); C) mina a céu aberto, utilização de tratores de esteiras como passo inicial para a seleção dos geodos (coordenadas 283491 E/ 6780560 N); D) geodos ainda em estado bruto mas já selecionados (coordenadas 283491 E/ 6780560 N).....27
- 4: Geodos de ágata tingidos e polidos para comercialização. A) pedra oca - geodo com fina camada de ágata e preenchimento com quartzo macrocristalino. B); C) pedra de mesa; D) pedra de mesa - totalmente preenchidos por ágata; E) pedra oca - geodo com camada espessa de ágata e semi preenchido com quartzo macrocristalino (modif. www.legep.com.br).....30
- 5: Fluxograma representando as etapas de trabalho envolvidas para a elaboração da tese (DRX = difratometria de raios X; MEV = microscopia eletrônica de varredura).35
- 6: Mapa de localização simplificado do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (DMSJ) e sua inserção na Bacia do Paraná (modif. Reis, 2013).44
- 7: Coluna estratigráfica proposta para a Bacia do Paraná destacando as formações Botucatu e Serra Geral (Supersequência Gondwana III indicada pelo quadro em vermelho), unidades de interesse neste trabalho (modif. Milani, 1997, Silva, 2006).46
- 8: Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná indicando as Supersequências que foram detalhadas nesta pesquisa bibliográfica (modif. Milani, 1997).50
- 9: Mapa tectônico da Bacia do Paraná (modif. Zàlan *et al.*, 1990). 1 – Arco do Alto Paranaíba; 2 – Flexura de Goiânia; 3 – Depocentro Ipiaçú-Campina Verde; 4 – Alto do Cardoso; 5 – Alinhamento de Guapiara; 6 – Falha de Santo Anastácio; 7 – Alinhamento São Jerônimo-Curiúva; 8 – Arco de Ponta Grossa; 9 – Zona de Falha Curitiba-Maringá; 10 – Alinhamento Rio Alonzo; 11 – Zona de Falha Cândido de Abreu-Campo Mourão; 12 – Alinhamento Rio Piquiri; 13 – Zona de Falha Caçador; 14 – Sinclinal de Torres; 15 – Arco do Rio Grande; 16 – Lineamento Transbrasiliano; 17 – Lineamento de Araçatuba; 18 – Falha de Guaxupé; 19 – Falha de Jacutinga; 20 – Zona de Falha de Taxaquara; 21 – Zona de Falha Lancinha-Cubatão; 22 – Zona de Falha Blumenau-Soledade; 23 – Falha do Leão; 24 – Açotea; 25 – Lineamento de Cassilândia; 26 – Lineamento Mogi-Guaçu/Dourados; 27 – Lineamento de São Sebastião; 28 – Lineamento Taquara Verde; 29 – Lineamento Bento Gonçalves; 30 – Arco de Assunção; 31 – Domo de Araguainha. Círculo laranja: DMSJ.57

- 10: Mapa de localização do perfil colunar esquemático e representativo proposto para a região em estudo.....58
- 11: Perfil colunar, estratigráfico e representativo proposto para a região em estudo....61
- 12: A) *Intertrap* arenoso que ocorre a uma cota aproximada de 150 m (coordenadas: 296269 E / 6766143 N), afloramento com aproximadamente 10 m de espessura. Detalhe das brechas que ocorrem no contato do arenito com o basalto; B) *Intertrap* arenoso (coordenadas: 282894 E / 6778650 N). A linha pontilhada indica o contato entre a rocha vulcânica e o arenito. Ar – arenito.62
- 13: A) Afloramento do derrame basáltico portador de geodos de ágata. Martelo: 15 cm (coordenadas 282894 E / 6778650 N); B) detalhe do halo de alteração ressaltado pelo contraste na coloração com a rocha hospedeira; C) geodo de forma elíptica-alongada, preenchido por ágata.....63
- 14: Diferentes tipos de preenchimentos dos geodos do DMSJ; A) totalmente preenchido por uma camada de ágata (AG) seguida por uma camada de quartzo macrocristalino (QM) e na porção mais interna opala (OP); B) parcialmente preenchido por ágata (AG) e quartzo macrocristalino (QM); C) preenchimento total por ágata Umbu; estes fragmentos de geodos apresentam 10 e 12 cm. D) da borda para o centro: camada milimétrica de ágata (AG) calcita (CC), quartzo macrocristalino (QM) e opala (OP).64
- 15: Padrões de bandamento dos geodos de ágata; A) fragmento de geodo bandado, constituído apenas por ágata. B) homogêneo com ágata (AG) e quartzo macrocristalino (QM) na porção interna do geodo. C) padrão complexo de bandamento, onde se destaca a ocorrência de ágata (AG) e pequenos cristais (2 – 3 mm) de quartzo macrocristalino (QM) no centro do geodo e D) fragmento de geodo representativo de um padrão complexo de bandamento, difere do anterior devido à presença de opala (OP) como preenchimento.....65
- 16: Fotomicrografias da ágata; A) agregados criptocristalinos de quartzo (QC) e agregados fibrosos orientados (CA) (LP, 25X); B) agregados fibrosos de calcedônia (LP, 50X).66
- 17: A) Fragmento de geodo destacando-se as áreas analisadas, QM (quartzo macrocristalino) e AG (ágata); B) detalhe ao MEV da transição entre a ágata, (AG) e o quartzo macrocristalino (QM), (170X); observar a diferença textural marcante entre as fases e o bandamento da ágata; C) espectro EDS para o quartzo macrocristalino; D) espectro EDS para a ágata onde se observam traços de Al, Na e Ca.67
- 18: Fragmento de geodo visualizado em MEV. A) contato do quartzo macrocristalino (QM) e da ágata (AG) (534X); B) inclusões de goethita em quartzo macrocristalino; (2.110X); C) microporosidade da ágata (5.000X).68
- 19: Diagrama LOI vs SiO₂ comparando as amostras de ágata do DMSJ e dados da literatura (Hatipoğlu *et al.*, 2011, Paralı *et al.*, 2011).73

20: Diagramas de correlação para as amostras de ágata; A) SiO ₂ vs Fe ₂ O ₃ ; B) SiO ₂ vs Al ₂ O ₃ (16 e 29 correspondem as amostras conforme tabela 5).....	74
21: Difractogramas; A) presença de cristobalita associada com a ágata (amostra 16); B) ágata “pura”, onde somente é identificado quartzo no difratograma (amostra 29).	75
22: Fotomicrografias das rochas vulcânicas descritas no DMSJ. A) dacito intensamente fraturado. Notar a intensidade da dissolução da matriz vítrea (LP); B) fraturas em dacito e matriz vítrea (LN) (derrame 7). C) basalto vesicular fraturado, em destaque a textura glomeroporfirítica formada por fenocristais de plagioclásio e raros piroxênios imersos em uma matriz vítrea com cristalitos finos de plagioclásios e secundariamente piroxênios (LP). (derrame 6) B) detalhe de uma vesícula preenchida por argilominerais e calcita (LP); (derrame 6) E) dacito fraturado com microfraturas e algumas vesículas, onde se observa fino halo silicoso (opala) (LP) (derrame 5); F) detalhe da textura afírica em dacito, matriz predominantemente vítrea com cristálitos de feldspato alcalino, plagioclásio e quartzo, feições de reação, resultando em bordas corroídas (LP).....	80
23: Difractogramas para a fração fina do basalto mineralizado identificando a esmectita como o argilomineral predominante (N – amostra natural; G – amostra glicolada e C – amostra calcinada).	83
24: Amostras selecionadas para análises químicas; A) com interação entre lava e sedimento; a porção analisada corresponde ao basalto vesicular e identificada pelo asterisco. (amostra 44A - coordenadas 322970 E / 6727702 N); B) Basalto maciço com oxidações (amostra 43 - coordenadas 322970 E / 6727702 N); C) Dacito com microfraturas (indicadas pelas setas) (amostra 50 - coordenadas 282894 E / 6778650 N); D) Basalto vesicular (amostra 44C - coordenadas 322970 E / 6727702 N); E) Dacito vesicular e alterado (amostra 54 - coordenadas 303574 E / 6745403 N); F) Dacito vesicular (amostra 1C - coordenadas 282894 E / 6778650 N).....	84
25: Diagrama [Na ₂ O+K ₂ O(%) vs SiO ₂ (%)] obtido para as rochas vulcânicas do DMSJ (segundo Cox <i>et al.</i> , 1979).	87
26: Diagrama [Na ₂ O+K ₂ O(%) vs SiO ₂ (%)] para amostras de dacitos e basaltos do DMSJ (segundo Irvine & Baragar, 1971).	88
27: Diagramas binários dos elementos maiores vs SiO ₂ para as rochas vulcânicas do DMSJ.....	89
28: Diagramas binários dos elementos menores vs SiO ₂ para as amostras de rochas vulcânicas do DMSJ (ver Tabs. 11 e 12).	90
29: A) diagrama de correlação K ₂ O vs Rb. B) diagrama de correlação CaO vs Sr para as amostras de rochas vulcânicas do DMSJ.	90
30: Diagrama dos elementos terras-raras (ETR) normalizado segundo condrito para amostras de basalto e de dacito do DMSJ.	91
31: Diagramas binários LOI vs elementos maiores para as rochas vulcânicas do DMSJ.	92

- 32: Arenito do tipo 1; A) amostra macro (coordenadas 282894 E / 6778650 N); B) fotomicrografia do arenito tipo 1, granulometria média, grãos subangulares a arredondados de quartzo, contatos pontuais a lineares (LN, 10 X); C) difratogramas relativos a fração fina (< 2 µm) indicando a presença de illita e esmectita (N – amostra natural; G – amostra glicolada e C – amostra calcinada); D) cimentação silicosa (MEV, 1.000 X, ES); E) espectro EDS referente a imagem anterior, confirmando a cimentação silicosa.....93
- 33: Arenito do tipo 2; A) – amostra macro (coordenadas 295391 E / 6767262 N); B) difratogramas da fração fina (< 2 µm), onde é identificada a presença de illita e esmectita (N – amostra natural; G – amostra glicolada e C – amostra calcinada); C) fotomicrografia evidenciando a textura com granulometria variando de fina a grossa, grãos subarredondados a arredondados, contatos pontuais raramente lineares, composição mineralógica com predomínio de quartzo; cimento silicoso (LP 20X); D) cimento silicoso recobrimdo os grãos do arcaçouço. (MEV, 1.000 X, ES); E)– detalhe da imagem em D (MEV, 4.000 X, ES).94
- 34: Siltito do tipo 3; A) amostra macro (coordenadas 282894 E / 6778650 N); B) difratogramas da fração fina, onde se destaca a presença de illita, possivelmente trata-se da mica finamente cristalizada (N – amostra natural; G – amostra glicolada e C – amostra calcinada); C) fotomicrografia evidenciando os fragmentos micáceos (LN 10 X). D) siltito (MEV, 1600 X, ES); E) lamelas micáceas marcadas pelas setas (MEV, 8000 X, ES).95
- 35: Arenito da Formação Botucatu. A) amostra macro (coordenadas 360978 E / 6715460 N); B) difratogramas da fração fina, mostrando que para esta amostra da Formação Botucatu não há fração fina (FF<2 µm) passível de concentração para a análise por DRX; C) fotomicrografia destacando a textura de granulometria predominantemente média a grossa, grãos subarredondados a arredondados, contatos pontuais e raros lineares; predomínio de quartzo monocristalino e raro feldspato (LP 10 X). D) grãos de quartzo do arcaçouço estão recobertos por uma fina película silicosa (MEV, 200 X, ES); E) detalhe da foto anterior destacando espaço poroso (MEV, 500 X, ES).96
- 36: Diagramas binários de elementos maiores vs Al₂O₃ para as rochas siliciclásticas do DMSJ (ver Tab. 14)99
- 37: Diagrama de normalização pelo condrito para as rochas siliciclásticas (tipos 1, 2 e 3 e arenito Botucatu, ver Tab. 15). 100
- 38: Feições de interação descritas no DMSJ. 102
- 39: Exemplos de interações; A) brecha sedimentar; notar os fragmentos de basalto imersos em uma matriz arenosa de granulometria fina a média, e associação com *intertrap* arenoso (coordenadas 295391 E / 6767262 N); B) brecha vulcânica com clastos de basaltos e dacitos com diâmetros entre 1 e 2 cm, imersos em matriz sedimentar fina (tipo 1); C) dique de arenito, espessura que varia entre 1 e 4 cm, cortando derrame basáltico vesicular (coordenadas 282894 E / 6778650 N); D) geodo preenchido com sedimento, fragmentos de siltito (Tipo 3), cor vermelha) cimentados

por calcedônia (coordenadas 282894 E / 6778650 N); E) fratura preenchida por sedimentos; (coordenadas 283491 E/ 6780560 N). Ar – arenito; Sil – siltito; Calc. – calcedônia; Bas – basalto; Dac – dacito..... 104

40: Amostras selecionadas para as análises isotópicas. A) amostra onde se observa contato do dique de arenito e basalto: 44A (basalto vesicular) 44Z (dique de arenito). B) *intertrap* arenoso coletado em ocorrência a 140m – Amostra 02B. C) amostra do arenito Botucatu coletado na base do perfil colunar proposto. Amostra 2C. D) dique de arenito – Garimpo. Amostra 2D (coordenadas: 282894 E / 6778650 N). E) dique de arenito – Garimpo – 2A (coordenadas: 282894 E / 6778650 N) F) dacito - coletado por volta dos 200 m. Amostra: 50 (coordenadas: 282894 E / 6778650 N). G) dacito – Garimpo (coordenadas: 282894 E / 6778650 N). Amostra: 1D. H) fragmento de geodo de ágata. Amostra 65 (coordenadas: 282894 E / 6778650 N). I) fragmento de geodo de ágata. Amostra 67 (coordenadas: 282894 E / 6778650 N). 106

41: Diagrama comparativo das razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas para as unidades analisadas por $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no DMSJ. 108

42: Diagrama $1/\text{Sr}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ comparando os valores das razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ propostos por Thomaz-Filho (1976) e Peate *et al* (1992). (modif. de Soares, 2007). 109

43: Diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ onde se compara o comportamento linear obtido para as mostras de ágata frente a análise isotópica de Pb e a relação com SiO_2 , LOI e Sr. 114

44: “Geodo de sedimento” preenchido por fragmentos de rochas siliciclásticas do tipo 3 (siltito de cor vermelha) cimentados por calcedônia e opala. 123

45: Detalhe do contato do basalto mineralizado com um dique de arenito. A) basalto mineralizado (LN, 10 X); B) contato nítido e marcante entre o dique de arenito e o basalto (LN, 10 X); C) rocha siliciclástica do tipo 2, preenchimento do dique de arenito (LN, 10 X). 125

46: Fotomicrografias comparativas entre *intertrap* arenoso e o arenito Botucatu. A) *intertrap* arenoso quartzo-feldspático com grãos subarredondados a subangulosos, contatos pontuais a longos, cimentação silicosa abundante (LN, 10 X) B) arenito Botucatu com características texturais e composicionais semelhantes ao *intertrap* arenoso, a cimentação nesta fase é marcada por uma fina película silicosa ao redor dos grãos do arcabouço, preservando parcialmente a porosidade (LN, 20 X)..... 130

47: A).Microfraturas preenchidas por sílica no derrame dacítico (LP, 2,5 X); B) detalhe ao MEV da zona vesicular e microfraturas de derrame basáltico (100 X); C) detalhe das microfraturas (400 X)..... 134

48: Sequência observada de preenchimento dos geodos..... 136

49: Canais que demonstram a saída da água durante a precipitação fases diferentes fases silicosas no interior do geodo. Também se pode observar a ocorrência de

- repetições das fases, intercalando a precipitação de ágata e quartzo macrocristalino. Estas fases estão representadas pelas linhas tracejadas vermelhas e as setas amarelas indicam os canais. AG = ágata; QM= quartzo macrocristalino. 141
- 50: Modelo proposto para a mineralização de ágata, representação dos processos envolvidos bem como produtos destes procesos..... 144

LISTA DE TABELAS

1: Comparação entre os valores e volume de ágata extraída do DMSJ nos anos de 2012 e 2013. Fonte: Sindipedras (2014).	24
2: Metodologia empregada para o tingimento da ágata. (modif. Silva <i>et al.</i> , 2007).....	31
3: Comparação dos parâmetros químicos e isotópicos dos diferentes magmas básicos da Formação Serra Geral (modif. de Peate <i>et al.</i> , 1992; Peate, 1997).....	54
4: Comparação dos parâmetros químicos e isotópicos dos diferentes magmas ácidos da Formação Serra Geral (modificado de Peate <i>et al.</i> , 1992).	55
5: Análises químicas dos elementos maiores expressos em % em peso das amostras de ágata do DMSJ (n.d.= abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado).	69
6: Geodos com características de cor, bandamento e associação de polimorfos de sílica diferenciados que foram selecionados para análise petrográfica, química e isotópica.	70
7: Análises químicas dos elementos traços expressos em ppm das amostras de ágata do DMSJ (n.d.= abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado).	71
8: Análises químicas dos elementos terras raras expressos em ppm das amostras de ágata	72
9: Resultados da aplicação da Equação de Scherrer (1918, <i>apud</i> Langford & Wilson, 1978) nas amostras de ágata do DMSJ; (FWHM (β) = medida da largura do pico de difração a meia altura e $C_{s(101)}$ = diâmetro médio das partículas individuais).	76
10: Resultados do cálculo de temperatura com base na relação isotópica do oxigênio ($\delta^{18}O$) nos cristais de quartzo macrocristalino (QM) e ágata (AG); T^0 C indica a temperatura em graus Celsius.....	78
11: Resultados das análises químicas dos elementos maiores expressos em % em peso das amostras de rochas vulcânicas do DMSJ (n.d.= abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado). Bas – basalto; Dac – dacito.	85
12: Resultados das análises químicas dos elementos traços expressos em ppm das amostras de rochas vulcânicas do DMSJ (n.d.= abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado). Bas – basalto; Dac – dacito.	86
13: Resultados das análises químicas dos elementos terras raras expressos em ppm das amostras de rochas vulcânicas do DMSJ (n.d.= abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado). Bas – basalto; Dac – dacito.	87
14: Análises químicas dos elementos maiores expressos em % em peso das amostras de rochas sedimentares do DMSJ (informalmente tipos 1, 2, 3 e arenito Botucatu) (n.d.= abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado).	97

15: Análises químicas dos elementos traços expressos em ppm das amostras de rochas sedimentares do DMSJ (informalmente tipos 1, 2, 3 e arenito Botucatu) (n.d.= abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado).	97
16: Análises químicas dos elementos terras raras expressos em ppm das amostras de rochas sedimentares do DMSJ (informalmente tipos 1, 2, 3 e arenito Botucatu) (n.d.= abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado).	98
17: Valores obtidos para o índice de alteração química das amostras de rochas sedimentares do DMSJ.	101
18: Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas para os exemplares de rochas sedimentares, vulcânicas e sedimentares do DMSJ	107
19: Razões isotópicas $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ obtidas para os exemplares de rochas sedimentares, vulcânicas e ágata do DMSJ.....	112
20: Razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ obtidas para os exemplares de ágata do DMSJ.....	113

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	5
RESUMO.....	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS	14
ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	18
1. INTRODUÇÃO	20
1.1 Caracterização do problema	21
1.2 Objetivos	21
2. O DISTRITO MINEIRO DE SALTO DO JACUÍ (DMSJ).....	23
2.1 O Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (DMSJ).....	24
2.2 A ágata do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (DMSJ)	28
2.3 - Aspectos Fisiográficos da região do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (DMSJ).....	32
2.4 Trabalhos no Distrito Mineiro de Salto do Jacuí.....	32
3. METODOLOGIA.....	35
3.1 Etapa de campo.....	36
3.2 Amostragem.....	36
3.3 Identificação Petrográfica.....	37
3.4 Difração de Raios X (DRX)	37
3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	38
3.6 Análise Química de Rocha Total (RT).....	39
3.7 Análises Isotópicas	40
3.7.1 Isótopos de Oxigênio (O)	40
3.7.2 Isótopos de Estrôncio (Sr).....	41
3.7.3 Isótopos de Neodímio (Nd)	42
3.7.4 Isótopos de Chumbo (Pb)	42
3.8 Tratamento e Análise dos Dados Obtidos.....	43
4. CONTEXTO GEOLÓGICO.....	44
4.1 Bacia do Paraná	45
4.1.1 Supersequência Gondwana III.....	51
4.1.1.1 Formação Botucatu.....	51
4.1.1.2 Formação Serra Geral	52
4.2 Tectônica da Bacia do Paraná.....	56
5. RESULTADOS.....	58
5.1 Estratigrafia.....	58
5.2 Ágata.....	62
5.3 Rochas vulcânicas	79
5.4 Rochas sedimentares	93
5.5 Feições de interação entre as rochas vulcânicas e sedimentares.....	101
5.6 Geologia isotópica	105

5.6.1 Isótopos de Estrôncio (Sr).....	107
5.6.2 Isótopos de Neodímio (Nd)	109
5.6.2 Isótopos de Chumbo (Pb)	113
6 DISCUSSÕES E PROPOSIÇÃO DE MODELO	115
7. CONCLUSÕES	145
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	150
ANEXO	162

ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DA TESE

Esta tese, apresentada na forma convencional, foi organizada da seguinte maneira:

Capítulo 1

Introdução ao tema de interesse da pesquisa, contemplando a caracterização do problema geológico, bem como os objetivos da pesquisa.

Capítulo 2

Este capítulo refere-se a uma caracterização da região em estudo, incluindo seus aspectos fisiográficos, o estado da arte sobre a ágata e dos trabalhos anteriormente realizados no Distrito Mineiro de Salto do Jacuí.

Capítulo 3

A metodologia empregada para atingir os objetivos propostos é detalhada neste capítulo, que inclui desde a etapa de campo até o tratamento e análise dos dados obtidos.

Capítulo 4

O capítulo 4 expõe o contexto geológico da área, incluindo uma caracterização da Bacia do Paraná, suas Supersequências e em especial as unidades de interesse na área.

Capítulo 5

Os resultados obtidos com a aplicação da metodologia proposta são apresentados no capítulo 5. Estes resultados estão organizados de maneira que o leitor possa acompanhá-los de forma sistemática, dentro das diferentes unidades geológicas investigadas.

Capítulo 6

As discussões dos resultados e o modelo geológico proposto para a formação da ágata do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí são desenvolvidos neste capítulo.

Capítulo 7

Este capítulo é dedicado à exposição das conclusões obtidas para esta tese.

Referências

Após a apresentação dos capítulos listadas as referências bibliográficas citadas no corpo do texto que apoiaram o reconhecimento do problema geológico até a proposição do modelo para a gênese da ágata.

1. INTRODUÇÃO

A ágata é uma variedade de calcedônia bandada em que as bandas se dispõem de forma concêntrica ou paralela no interior de cavidades denominadas geodos, sendo considerada uma gema.

Na porção sul do Brasil, especialmente no município de Salto do Jacuí (no estado do Rio Grande do Sul), a qualidade e o volume de ágata extraída tornaram a região reconhecida e apreciada pelo setor de comercialização das gemas. Assim, no denominado Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (DMSJ; Santos *et al.*, 1998), localizam-se os maiores depósitos mundiais de ágata em geodos, que estão associados ao magmatismo do Cretáceo (Formação Serra Geral da Bacia do Paraná).

A Bacia do Paraná é uma bacia intraplaca, paleozoica e cujo preenchimento vulcano-sedimentar iniciou no Siluro-Devoniano e culminou no Cretáceo, com os derrames de lava da Formação Serra Geral, eventualmente intercalados com os arenitos eólicos da Formação Botucatu (Milani, 1997). Uma importante característica da Formação Serra Geral, na região do DMSJ, é a ocorrência de derrames de composição básica intercalados com derrames de composição ácida. São reconhecidos *intertraps arenosos* relacionados com a Formação Botucatu, indicativos da quiescência entre os derrames e recorrência dos processos sedimentares eólicos.

Tal ocorrência permitiu o desenvolvimento de feições de interação entre as lavas e os sedimentos originando, por exemplo, os denominados *diques de arenito*. No DMSJ existe uma associação dos geodos preenchidos por ágata com estas feições e, por isto, questionamentos em relação aos processos de interação entre as lavas e os sedimentos bem como a sua influência na formação destas mineralizações são frequentes. Além disso, a fonte de sílica responsável pela formação da ágata é discutida, embora várias proposições já tenham sido estudadas. Estas ideias postulam desde uma possível origem magmática de alta temperatura (Godovikov *et al.*, 1987; Blankenburg, 1988; Moxon, 1996) até processos pós-magmáticos de baixa temperatura (Juchem, 1999; Gilg *et al.*, 2003; Duarte, 2008).

Deste modo, foram utilizadas técnicas estratigráficas, petrográficas, geoquímicas e isotópicas, com o objetivo de propor um modelo para a gênese da ágata e do fluido silicoso responsável por esta mineralização. Isto porque a maioria dos trabalhos

realizados na região do DMSJ refere-se à caracterização da geologia do depósito e não da ágata (Heemann, 1997, 2005; Strieder & Heemann, 2006).

Espera-se que o reconhecimento destes processos também seja útil como guia prospectivo para o reconhecimento de outras áreas produtoras deste mineral e conseqüentemente melhor exploração das jazidas de ágata.

1.1 Caracterização do problema

O Rio Grande do Sul é reconhecido internacionalmente por abrigar uma das províncias gemológicas do Brasil, o que resulta na extração de gemas de excelente qualidade (IBGM, 2010). Neste contexto, está inserido o DMSJ, que representa a maior ocorrência em termos de volume de ágata.

Até então, poucos estudos detalhados sobre o tema foram apresentados, o que faz com que os processos de formação e os fatores que condicionaram a gênese do depósito sejam ainda discutíveis. A relação genética das rochas vulcânicas com os sedimentos, especialmente as brechas e os diques de arenito, formam uma associação interessante do ponto de vista geológico e também um tanto curiosa, já que estas feições ocorrem em outras porções da Bacia do Paraná onde ainda não foram identificadas mineralizações de ágata. Estas discussões fazem com que diversas questões a respeito dos processos formadores dos geodos de ágata sejam levantadas:

- A fonte de sílica seria proveniente dos *intertraps* arenosos (Formação Botucatu?) através da interação da rocha vulcânica com o sedimento?
- O próprio evento magmático formador da rocha hospedeira forneceria sílica suficiente para a precipitação das fases silicosas nos geodos?
- A sílica seria resultado da alteração da rocha hospedeira ou seria responsável por essa alteração?
- Como ocorre a interação entre a lava e o sedimento?
- A que condições de temperatura a ágata teria se formado?
- Qual o papel das feições de interação entre lava e sedimento para a formação destas importantes mineralizações?

1.2 Objetivos

O objetivo proposto para esta tese foi analisar a ágata do DMSJ através da aplicação de técnicas estratigráficas, petrográficas, geoquímicas e isotópicas visando

obter uma caracterização e um modelo genético para este mineral. Secundariamente espera-se obter:

1. a temperatura de cristalização da ágata nos geodos bem como suas características químicas, petrográficas e isotópicas;
2. um modelo estratigráfico e uma caracterização química das rochas vulcânicas e sedimentares do DMSJ;
3. a caracterização das feições de interação entre lava e sedimento que ocorrem associadas na região do DMSJ;
4. a caracterização do fluido responsável pela mineralização de ágata;

2. O DISTRITO MINEIRO DE SALTO DO JACUÍ (DMSJ)

O Brasil representa uma das principais províncias gemológicas do mundo (Webster, 1983) e tem sido um grande produtor e exportador de gemas. Por estimativa do Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos (IBGM), o Brasil é responsável pela produção de cerca de 1/3 do volume das gemas do mundo, excetuando-se o diamante, o rubi e a safira. Esse também é o caso da ágata, pois desde o início da exploração por volta de 1827, o destino da produção tem sido predominantemente a exportação, embora atualmente esteja ocorrendo um considerável aumento no consumo interno no país (Batisti & Tatsch, 2012).

O estado do Rio Grande do Sul está entre as cinco regiões principais do setor de gemas e joias no país, envolvendo, desde as atividades de extração mineral até a produção e a comercialização do produto final — pedras brutas, gemas lapidadas, artesanatos de pedra, joias, folheados e bijuterias (Batisti & Tatsch, 2012).

Dados atuais, obtidos pelo IBGM, apontam que as comercializações de pedras brutas e lapidadas juntas obtiveram um acréscimo de 28% nos dois últimos anos.

No Rio Grande do Sul o início da atividade de exploração não só da ágata, mas também de ametista e opala deu-se em meados de 1827, quando imigrantes alemães que dominavam técnicas de extração e beneficiamento mineral, iniciaram a retirada de minerais silicosos nas margens do rio Taquari, nas cidades de Lajeado e Soledade e posteriormente nas margens do rio Jacuí e seus afluentes (Kellermann, 1990). A extração da ágata perdurou durante muitos anos de maneira irregular, fazendo com que a região sofresse graves problemas não só ambientais, mas também de saúde pública e de recursos humanos. Recentemente, a Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM) e o Ministério Público embargaram os pequenos garimpos por questões ambientais. Atualmente apenas 2 deles estão regularizados e exploram ágata no DMSJ (Sindipedras, 2014).

Segundo o Sindipedras (2014) a quantidade de ágata exportada nos dois últimos anos está representada na tabela 1.

Tabela 1: Comparação entre os valores e volume de ágata extraída do DMSJ nos anos de 2012 e 2013.
Fonte: Sindipedras (2014).

	Valores (U\$)	Volume de ágata (kg)
2012	3.342.443,00	1.493.292
2013	3.317.116,00	1.302.560

2.1 O Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (DMSJ)

Como DMSJ, Santos *et al.* (1998) define uma área aproximada de 250 km², localizada no Planalto da Serra Geral. O município de Salto do Jacuí está inserido no DMSJ, sendo o maior produtor de ágata, embora o distrito também compreenda os municípios de Campos Borges, Fortaleza dos Valos, Segredo, Sobradinho, Espumoso e Arroio do Tigre (Fig. 1).

Esta área foi individualizada com base nas informações disponíveis nos títulos minerários, isto é, relatórios finais de pesquisa, licenciamentos, planos de lavra e permissões de lavra garimpeira, complementado através de pesquisas bibliográficas. Segundo o autor, a maioria das frentes de lavra estão localizadas nas margens do rio Jacuí e de seus afluentes, onde os geodos são extraídos a céu aberto (Santos *et al.*, 1998).

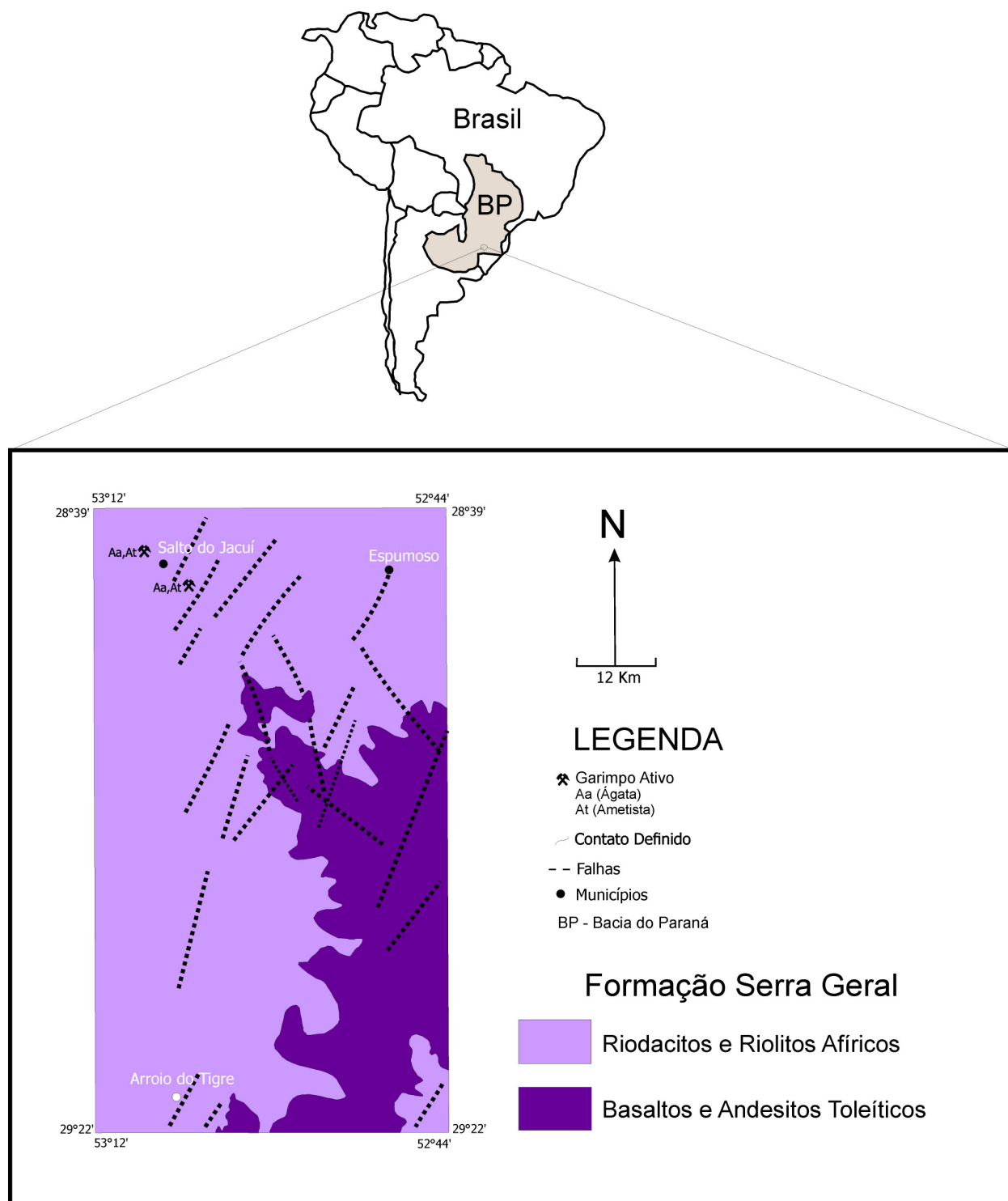


Figura 1: Mapa geológico simplificado do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (modif. Santos *et al.*, 1998).

Como garimpos são reconhecidas as frentes de lavras onde são extraídos os geodos de ágata. Na figura 2 estão localizados os principais garimpos ainda em atividade no DMSJ e que foram estudados em detalhe no decorrer desta pesquisa.

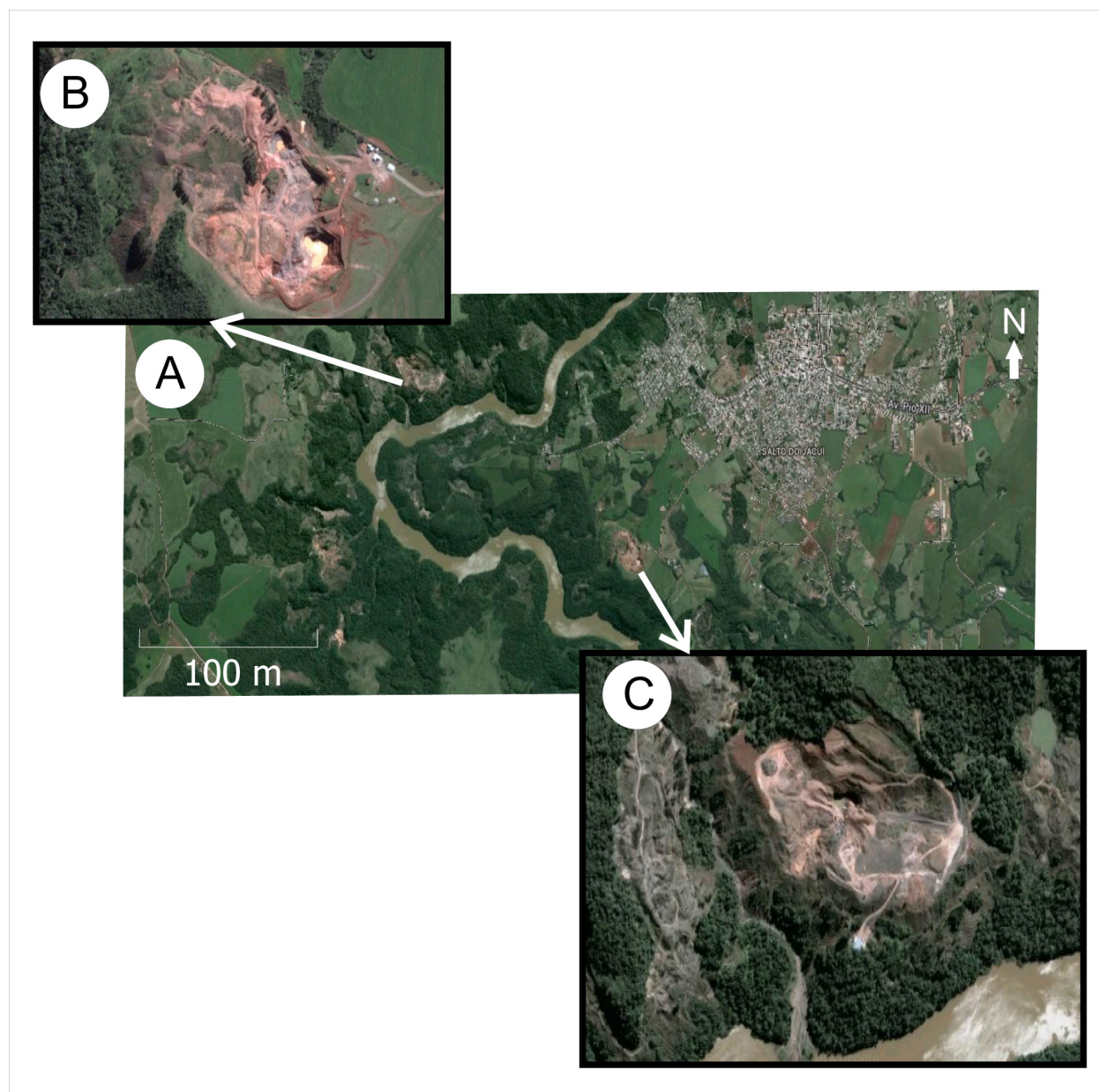


Figura 2: Localização dos garimpos que ainda estão em atividade mineira na cidade de Salto do Jacuí. A) garimpo a céu aberto (coordenadas 283491 E/ 6780560 N) B) garimpo a céu aberto (coordenadas: 282894 E / 6778650 N) (modif. GOOGLE EARTH 2014).

A geologia do DMSJ distingue-se dos demais distritos produtores de minerais silicosos pelo volume de ágata e pela ocorrência de derrames vulcânicos ácidos intercalados aos derrames básicos.

Uma observação importante diz respeito ao elevado grau de alteração dos derrames vulcânicos e conseqüente facilidade de desagregação. O nível mineralizado portador da mineralização pode ser escavado com relativa facilidade utilizando-se

tratores de esteira e em alguns casos, os geodos podem ser extraídos de maneira manual (Figs. 3A, 3B, 3C e 3D).

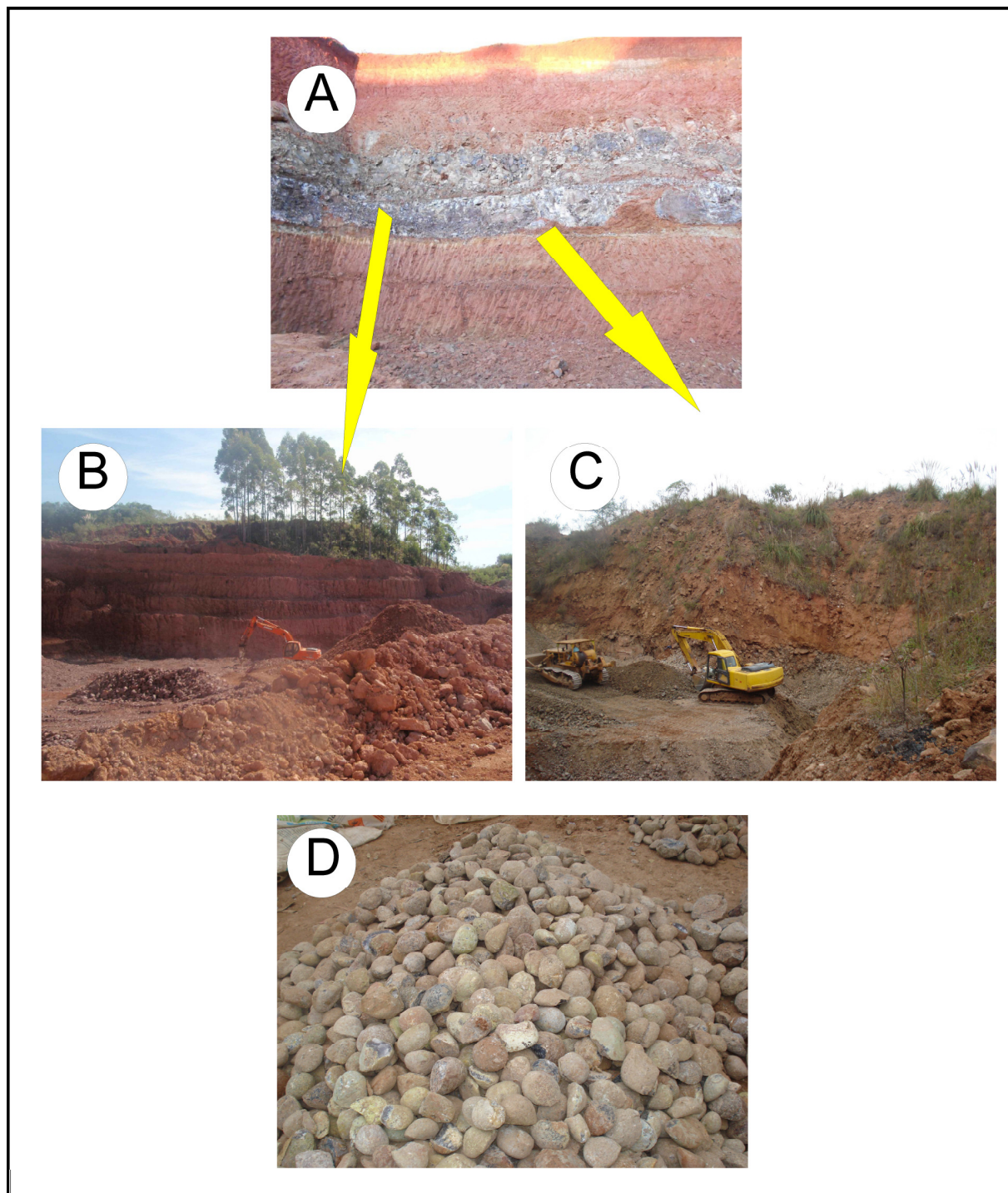


Figura 3: Extração de ágata nos garimpos. A) visão geral, cava com aproximadamente 40 m. B) mina a céu aberto, em primeiro plano, pode-se observar o grau de alteração do derrame mineralizado (coordenadas 283491 E/ 6780560 N); C) mina a céu aberto, utilização de tratores de esteiras como passo inicial para a seleção dos geodos (coordenadas 283491 E/ 6780560 N); D) geodos ainda em estado bruto mas já selecionados (coordenadas 283491 E/ 6780560 N).

A extração de ágata no DMSJ é executada a céu aberto e dois tipos de lavras são descritos segundo Heemann (1997):

1 - Lavra semi mecanizada: onde são utilizados tratores de esteira de médio a grande porte, que produzem cortes na encosta dos morros. Esses cortes podem atingir 50 a 60 m de altura. Uma vez atingida a zona produtora de ágata, é iniciada a coleta de geodos, onde os “catadores” deslocam-se a frente da lâmina do trator, identificando e selecionando os geodos. Esses “catadores” também se posicionam atrás do trator e na ponta do aterro onde é despejado o estéril, para recolher geodos que não foram encontrados nas fases anteriores.

2 - Garimpagem: situação onde os garimpeiros atuam junto ao talude produzido pelo corte da lavra semi mecanizada são cavados túneis com espaçamento de 2 a 3 m, largura de 1 a 2 m e extensão média de 40m. A garimpagem é feita também em coxilhas e/ou banhados onde o minério aflora próximo à superfície; são feitas escavações manuais caoticamente distribuídas, que atingem no máximo 5m de profundidade. A garimpagem é executada nos locais onde a ágata está a pequena profundidade (2 a 3 m) e a topografia não permite a utilização de tratores de esteira para remover o material estéril.

2.2 A ágata do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (DMSJ)

A ágata é um dos principais polimorfos da sílica, caracterizada como sendo uma variedade de calcedônia bandada. As bandas da ágata são marcadas pela diferença de tonalidade, que variam desde translúcidas, brancas a tons de cinza e marrom, característica que a distingue de outras variedades de quartzo criptocristalino.

Segundo Schumann (1976), os polimorfos de sílica podem ser classificados em:

- **Quartzo cristalino** – cristaliza sob forma de cristais individuais de hábito trigonal característico. Como exemplos desta variedade pode-se citar o cristal de rocha, o quartzo citrino, a ametista e o quartzo rosa.

- **Quartzo criptocristalino** – quando grãos diminutos formam fibras finas de quartzo, sendo demasiadamente pequenos para se individualizar um único cristal. Variedades de quartzo criptocristalino são a ágata, a calcedônia, a opala, o crisopásio, a cornalina e o jaspe.

Em relação às propriedades físicas, os polimorfos apresentam:

- dureza 7 (Escala de Mohs);
- densidade relativa 2,65;
- índice de refração 1,544 – 1,553;
- ausência de clivagem;
- fratura variando, desde irregular para espécies criptocristalinas até conchoidal para àquelas cristalinas.

No DMSJ a ágata mais comum e de maior valor econômico é a do tipo Umbu (Agostini *et al.*, 1998). A ágata Umbu, conforme Branco & Gil (2000), é dividida em três tipos:

- **A** - cor cinza clara, uniforme, bandas ausentes ou imperceptíveis, com cavidade representando no máximo 5% do volume total da peça;
- **B** - cor cinza média, leve bandamento, com cavidade representando até 20% do volume total da peça;
- **C** - cor cinza em tom médio a escuro, bandamento evidente, podendo ter manchas dispersas, com cavidade equivalente a até 50% do volume total da peça.

Além da ágata do tipo Umbu, os autores, citam outros tipos comercializados como: *calcedão*, *pedra oca* (Fig. 4A e 4E), *pedra de massa* (totalmente preenchida por ágata) (Fig. 4B, 4C e 4D), *oca lisa* (sem cristais no interior), *oca base*, *desenho* e *portacopo*.

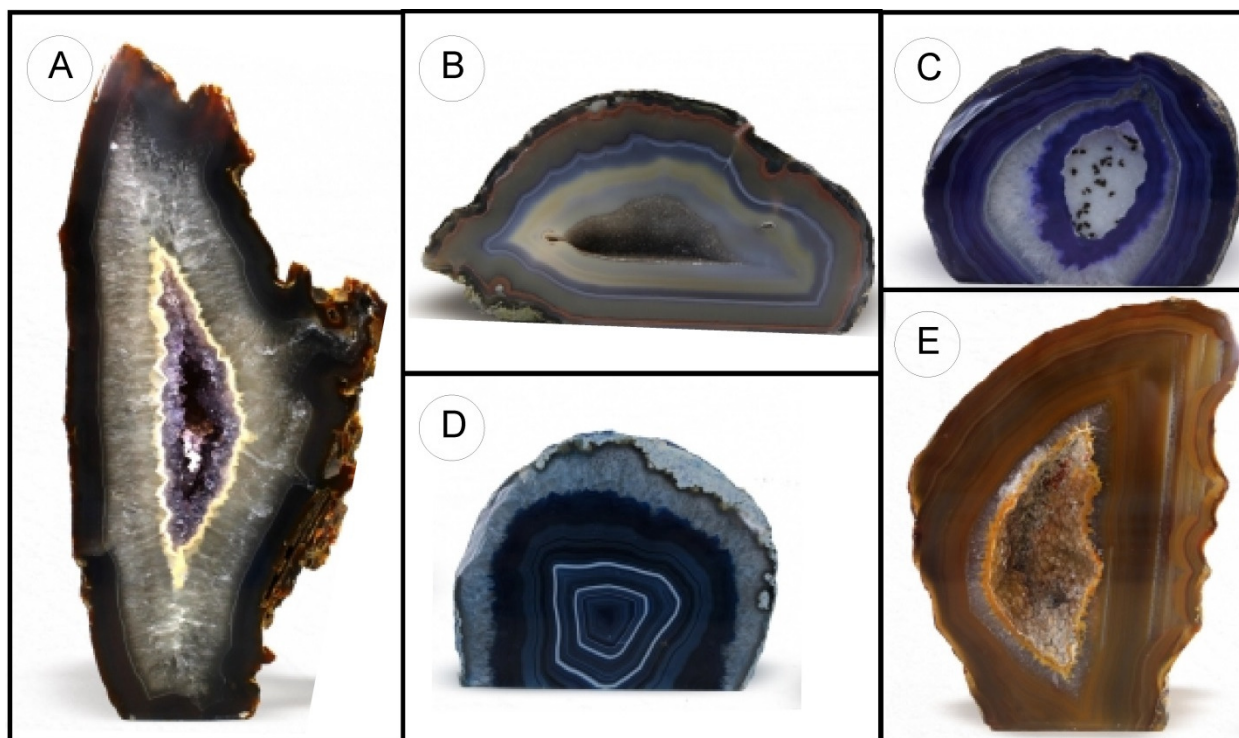


Figura 4: Geodos de ágata tingidos e polidos para comercialização. A) pedra oca - geodo com fina camada de ágata e preenchimento com quartzo macrocristalino. B); C) pedra de mesa; D) pedra de mesa - totalmente preenchidos por ágata; E) pedra oca - geodo com camada espessa de ágata e semi preenchido com quartzo macrocristalino (modif. www.legep.com.br).

Além da lapidação e do polimento, o tingimento é uma prática comum, sendo realizado com objetivo de tornar a ágata mais valorizada comercialmente.

A mudança de cor da ágata é possível devido microporosidade e também sua resistência ao calor e aos ácidos. A microporosidade das bandas é variável, de modo que algumas absorvem mais o corante do que outras, aumentando assim o contraste entre as cores das bandas. Como a solução tingidora penetra pouco no mineral, o tingimento costuma ser feito após a peça ser cortada e desbastada, mas antes de ser polida, pois o polimento obstrui os poros, dificultando a penetração do corante (Branco & Gil, 2000).

Existem diversas maneiras de realizar o processo de tingimento (Tab. 2). Os métodos clássicos foram desenvolvidos pelos alemães no século XIX e aplicados na ágata do Rio Grande do Sul desde o início do século XX. As peças de ágata geralmente são imersas em uma solução que contém íons metálicos ou açúcar que, após impregnarem nos microporos, são submetidos a uma reação química, com a finalidade de convertê-los em um composto colorido e insolúvel (Knecht, 1957).

Estima-se que cerca de 40% dos exemplares de ágata comercializados no estado passam por este processo de tingimento. No entanto, este índice ainda é inferior a média mundial, considerada como superior a 50% (Branco & Gil, 2000).

Tabela 2: Metodologia empregada para o tingimento da ágata. (modif. Silva *et al.*, 2007).

Coloração	Processo de Tingimento
Verde	Imersão da ágata em uma solução aquosa de ácido crômico e cloreto de amônia, com queima posterior em temperatura de 150° C a 300° C.
Vermelha	Imersão da ágata em uma solução aquosa de ácido nítrico, perclorato de ferro e sucata de ferro, com queima posterior em temperatura de 150° C a 240° C.
Azul	Imersão da ágata em uma solução aquosa contendo ferrocianeto de potássio sendo posteriormente, colocada em um banho de ácido sulfúrico comercial fervente.
Preto	Imersão da ágata em uma calda de açúcar quente e após, coloca-se em um banho de ácido sulfúrico comercial fervente. Posteriormente as peças de ágata são levadas à mufla para queima em temperaturas entre 150° C a 200° C.
Verde	Imersão da ágata em uma solução alcoólica do corante Verde Brilhante.
Vermelha	Imersão da ágata em uma solução alcoólica de uma mistura dos corantes Rodamina B e Laranja básico.
Rosa	Imersão da ágata em uma solução alcoólica do corante Rodamina B.
Roxo	Imersão da ágata em uma solução alcoólica do corante Cristal Violeta.

2.3 - Aspectos Fisiográficos da região do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (DMSJ)

O Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (DMSJ) faz parte da província geomorfológica denominada Planalto Basáltico (Carraro *et al.*, 1974) onde fatores endógenos (litoestruturais) e exógenos (clima, vegetação, intemperismo, entre outros) condicionam as formas de relevo. Dado aos processos magmáticos formadores das dezenas de metros de espessura e centenas de quilômetros de extensão de derrames vulcânicos, os fatores endógenos são caracterizados por atuarem de uma forma homogênea em uma grande área da Bacia. Desta maneira, estes fatores são considerados preponderantes para a formação da morfologia atual das escarpas basálticas.

O clima do município de Salto do Jacuí, onde se localizam a maioria dos depósitos é subtropical com períodos temperados conforme classificação de Köppen-Geiger (1936). A temperatura é bastante diversificada durante o ano com média anual de 19,7°C, sendo máximas de 40,4°C e mínimas de -0,6°C.

A vegetação típica do município de Salto do Jacuí é a Mata Atlântica, entretanto, nos locais mais elevados, encontra-se também a vegetação característica das regiões serranas do sul, as Florestas de Araucárias, ainda que em alguns locais ocorra vegetação típica de Floresta Estacional Decidual, uma formação vegetal originalmente em áreas da encosta da Serra Geral.

Atualmente, a economia do município de Salto do Jacuí tem seu maior potencial nas atividades agrícolas e pecuárias (milho, trigo, criação de gado). Além da agropecuária, a região é conhecida pelo seu importante potencial hidrelétrico, que provém de duas usinas: Usina Hidrelétrica Leonel Brizola e Usina Hidrelétrica Passo Real. É importante ressaltar que a mineração de ágata da cidade do Salto do Jacuí, devido aos problemas ambientais e de licenciamento, hoje em dia não chega a representar uma porção significativa da economia local.

2.4 Trabalhos no Distrito Mineiro de Salto do Jacuí

O estado do Rio Grande do Sul (RS) é extremamente importante no cenário mundial de gemas. Além disso, a pesquisa referente a estas mineralizações vem se destacado nos últimos anos, o que confere a estes estudos, um avanço substancial no

que diz respeito à evolução do conhecimento dos depósitos (Hartmann & Baggio, 2014; Hartmann, Donato & Maciel, 2014). Destaca-se que a ágata juntamente com a ametista responde pela quase totalidade das exportações de gemas no Rio Grande do Sul (Juchem *et al.*, 2009).

Na literatura são encontradas muitas pesquisas relevantes a cerca dos processos de beneficiamento da ágata do DMSJ, principalmente àquelas referentes ao tingimento (Pizzolato *et al.*, 2002; Sampaio & Tubino, 1999; Tubino, 1998). As propriedades mineralógicas da ágata do DMSJ foram estudadas por Brum *et al.* (1994), onde os autores descrevem os padrões de preenchimento da ágata do Rio Grande do Sul, em especial à do Salto do Jacuí.

No que se refere à caracterização da ágata do DMSJ, Michelin *et al.* (2013) utilizando técnicas químicas, isotópicas e petrográficas, observaram, com base em isótopos de oxigênio, que a temperatura de formação da ágata varia de 23^o a 65^oC. Estas temperaturas estão relacionadas com vários parâmetros, tais como o teor total de sílica, presença de impurezas (como o Fe₂O₃), o teor de água na estrutura e a cristalinidade. As amostras analisadas caracterizam-se por diferenças marcantes nos teores de elementos maiores e traços, na temperatura de cristalização e na cristalinidade, o que indica que apesar de serem exemplares de ágata provenientes de uma mesma região, ocorrem variações no seu processo de cristalização. Isto resulta nas diferentes estruturas e colorações apresentadas pela ágata da região de Salto do Jacuí.

O Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (DMSJ) foi amplamente descrito por Heemann (1997, 2005), que apresenta uma caracterização detalhada a respeito das mineralizações e litologias que compõem a região. Heemann & Strieder (1999) fizeram a caracterização geológica das sequências vulcânicas na região de Salto do Jacuí. Em relação aos processos genéticos destas mineralizações, Strieder & Heemann (2006) atribuem à gênese dos geodos mineralizados com a fusão dos arenitos eólicos da Formação Botucatu pelas lavas basálticas da Formação Serra Geral. Os autores descrevem xenólitos de arenito nas lavas vesiculares basálticas, diques de arenito que cortam os derrames e a relação destes com os geodos.

Ao analisarem as mineralizações de ametista na região de Ametista do Sul (RS) e algumas amostras do DMSJ com análises de inclusões fluidas, estudos geoquímicos e isotópicos, Gilg *et al.* (2003) inferem a respeito das fases dos fluidos, propondo um

modelo genético para a formação destas mineralizações. Este modelo contempla dois estágios para a formação e preenchimento destas cavidades: o primeiro estágio magmático é responsável pela geração das cavidades denominadas de *protogeodos*. Um estágio posterior é responsável pelo preenchimento destas cavidades a mais baixa temperatura. O modelo acima é semelhante ao proposto por Leinz (1949). No entanto, Gilg *et al.* (2003) atribui baixas temperaturas para o fluido responsável pelo preenchimento dos geodos, enquanto que Leinz (1949) diz que o fluido pode ter uma origem magmática ou uma fonte desconhecida.

O primeiro relato de referência para a composição isotópica das águas contidas em geodos em basaltos são de Matzui *et al.* (1974). Os autores analisaram $\delta^{18}\text{O}$ e δD em águas associadas a geodos preenchidos com quartzo e calcedônia da região de Salto do Jacuí (RS). Estas análises apontam pequena variação da razão isotópica nos fluidos (valores de $\delta^{18}\text{O} = -0,5\text{‰}$ e $\delta\text{D} = -27\text{‰}$), indicando que as águas contidas nos geodos são de origem meteórica.

3. METODOLOGIA

Os procedimentos metodológicos empregados para a realização desta tese consistem de diferentes escalas de trabalho. Na figura 5 é apresentado o fluxograma com a metodologia empregada desde a etapa inicial até a interpolação dos dados obtidos e confecção da tese.

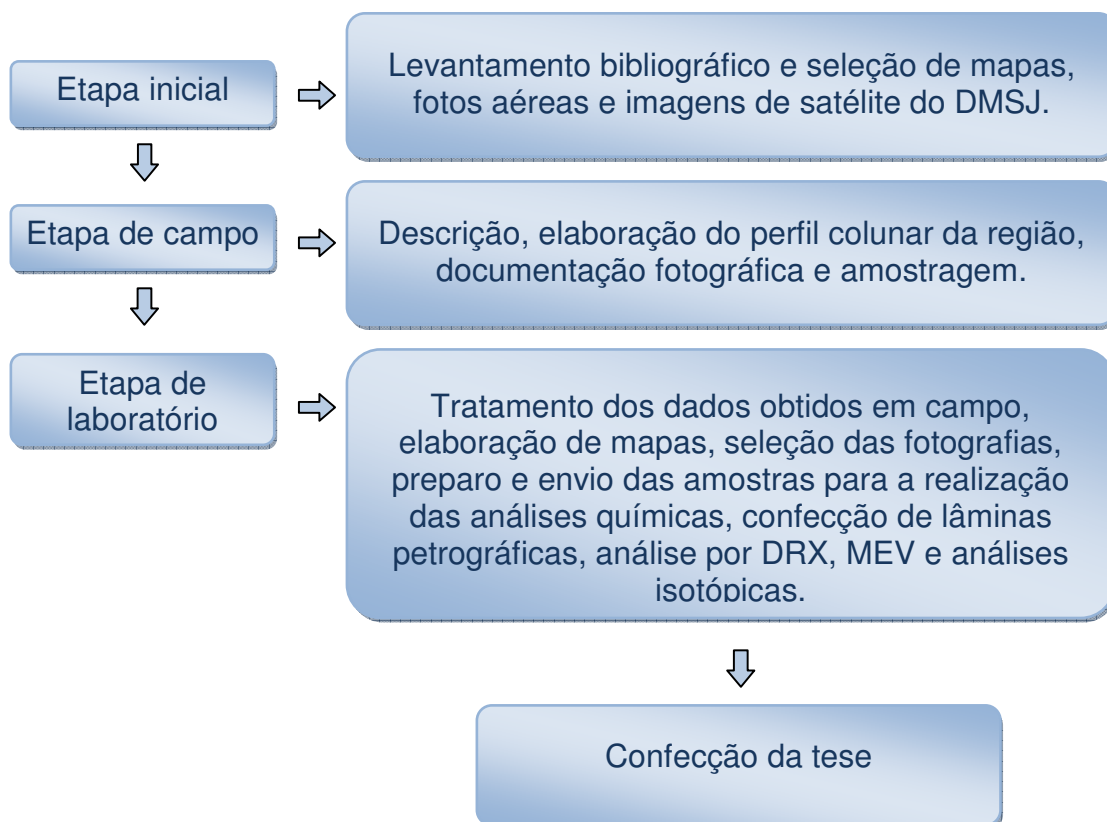


Figura 5: Fluxograma representando as etapas de trabalho envolvidas para a elaboração da tese (DRX = difratometria de raios X; MEV = microscopia eletrônica de varredura).

Em uma etapa inicial foi efetuado o levantamento bibliográfico referente ao tema abordado, conjuntamente com a seleção de mapas, fotos aéreas e imagens de satélite da região dos garimpos do DMSJ. Esta etapa teve como objetivo de identificar os melhores pontos para a realização do trabalho de campo e coleta de amostras de ágata, de rochas vulcânicas e de rochas sedimentares.

A segunda etapa compreendeu a realização de trabalhos de campo visando o reconhecimento geológico da região de estudo previamente selecionada. Conjuntamente com os trabalhos de campo procedeu-se a amostragem de ágata,

rochas vulcânicas e rochas sedimentares, bem como as feições de interação entre a lava e o sedimento.

Numa terceira etapa, as amostras coletadas na fase de campo foram descritas (macro e microscopicamente) e fotografadas em detalhe. Com base nas descrições foram selecionadas as amostras para serem analisadas por técnicas petrográficas, de difração de raios X (DRX), de microscopia eletrônica de varredura (MEV), químicas em rocha total (elementos maiores, traços e terras raras) e isotópicas (tanto para determinação de relações isotópicas do Nd, Sr e Pb como para os isótopos de O).

Na etapa final foi realizada a integração dos resultados analíticos com as observações da geologia da região.

3.1 Etapa de campo

Foram realizadas seis campanhas de campo, cada uma com dois dias de duração resultando num total de 14 dias. A área analisada em detalhe localiza-se no Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (RS), privilegiando principalmente locais com garimpos de extração de ágata nas margens do Rio Jacuí e seus afluentes. Nos levantamentos de campo priorizou-se a descrição dos derrames, das feições de interação entre as rochas vulcânicas e as sedimentares e a relação dos geodos com estas litologias e estruturas. Os afloramentos selecionados foram descritos, fotografados em detalhe e amostrados. Nesta fase, a confecção de um perfil colunar da área estudada e a amostragem foram os pontos mais relevantes.

3.2 Amostragem

Em cada ponto selecionado dos afloramentos descritos foi coletada uma amostra de rocha ou geodo no seu estado natural com aproximadamente 1,5 kg, que foi imediatamente acondicionada em sacos plásticos e identificada através de etiquetas contendo os dados de localização. Este procedimento tem o objetivo de evitar erros de posicionamento estratigráfico que possam intervir em resultados futuros. Nesta etapa também é fundamental o controle da amostragem bem como a ausência de qualquer tipo de contaminação que possa interferir nas futuras análises.

Na etapa de campo, foram coletadas um total de 124 amostras representativas das diferentes litologias.

3.3 Identificação Petrográfica

Inicialmente as amostras coletadas foram descritas macroscopicamente com auxílio de uma lupa binocular. A partir desta descrição foram selecionadas 54 amostras para a confecção de lâminas petrográficas e as outras análises específicas. As amostras selecionadas foram inicialmente fotografadas em detalhe para se ter um melhor controle.

As lâminas petrográficas foram confeccionadas de acordo com a metodologia usual. As amostras de rochas sedimentares foram impregnadas com resina de cor azul visando facilitar a identificação da porosidade e, eventualmente tingidas com solução ácida de ferrocianeto de potássio e alizarina vermelha para distinguir os diferentes minerais carbonáticos (Dickson, 1965).

As lâminas petrográficas foram descritas com um microscópio Leitz Laborluz 12 (com aumentos variando entre 2,5 e 50 X) utilizando-se técnicas de luz natural, luz polarizada e fotomicrografadas.

3.4 Difração de Raios X (DRX)

Amostras de ágata (na fração $< 4 \mu\text{m}$) e alíquotas das frações finas (FF $< 2 \mu\text{m}$) das rochas sedimentares e das rochas vulcânicas foram analisadas pela técnica da difração de raios X (DRX). O difratômetro utilizado foi um Siemens D5000 Diffraktometer do Laboratório de Difractometria de Raios X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

No difratograma obtido, os picos principais são comparados com os padrões do banco de dados do computador (PDF2) através do programa Diffrac Plus[®] Siemens-Bruker-Axs permitindo a identificação dos minerais ou fases presentes na amostra.

Para a separação da fração fina (FF $< 2 \mu\text{m}$) das amostras de rochas (sedimentares e vulcânicas) previamente selecionadas, foram aplicados os procedimentos descritos por Alves

(1987). Neste protocolo, as amostras são pulverizadas em um gral de ágata e cinco gramas do pó resultante são dispersos em 50 mL de água destilada e submetidos ao ultra-som, na presença de uma solução de pirofosfato de sódio (atua como defloculante). Na solução resultante, com o auxílio da centrífuga, separou-se a FF $< 2 \mu\text{m}$. Esta fração é depositada em duas lâminas de vidro nas quais os argilominerais

são orientados segundo a técnica do esfregaço (Gibbs, 1965). As lâminas assim preparadas são secas em condições naturais.

Para a identificação dos argilominerais, analisou-se inicialmente uma destas lâminas (denominada normal). A outra lâmina foi colocada num dessecador contendo etilenoglicol ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$). O dessecador foi colocado em estufa aquecida a 60°C por 8 horas, obtendo-se então a amostra/lâmina glicolada para verificar a existência ou não de argilominerais expansivos. Após a análise desta segunda lâmina no difratômetro, procedeu-se seu calcinamento por 2 horas em um forno a 500°C com o objetivo de se obter a amostra/lâmina calcinada. Esta auxilia na avaliação dos argilominerais que colapsam a sua estrutura nestas condições, permitindo uma identificação mais precisa. A partir da análise conjunta dos difratogramas obtidos com a amostra natural, glicolada e aquecida, e sua comparação com os padrões podem ser reconhecidos os argilominerais presentes na $\text{FF} < 2\ \mu\text{m}$. Neste caso, o difratômetro apresentava as seguintes condições: radiação $\text{K}\alpha\text{Cu}$, 40 kV, 30 mA de corrente de filamento. e intervalo de 2 a 28° (2θ).

Para as amostras de ágata procedeu-se da seguinte maneira para a realização das análises por DRX: as amostras foram pulverizadas e aproximadamente 10 g deste material foi depositado em uma lâmina de vidro com um sulco na sua porção central e, posteriormente colocado no porta-amostras do difratômetro. As condições do difratômetro foram radiação $\text{K}\alpha\text{Cu}$, 40 kV, 30 mA de corrente de filamento e intervalo de 2 a 72° (2θ).

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a análise ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram previamente selecionados fragmentos milimétricos dos minerais que preenchem os geodos (ágata, quartzo incolor e calcita) e também das rochas sedimentares e vulcânicas.

A preparação dos fragmentos seguiu o procedimento descrito por Mizusaki (1986) onde inicialmente, eles são lavados com H_2O_2 (peróxido de hidrogênio) a fim de se retirar qualquer material contaminante, em especial, orgânicos. Esse procedimento torna-se indispensável, pois a matéria orgânica vaporiza facilmente por ação de feixe de elétrons do MEV, dificultando a análise e podendo contaminar o equipamento.

Os fragmentos milimétricos são colados (com fita especial de carbono) em porta amostras especiais (dimensões de aproximadamente 5x6 mm) e metalizados. Na

metalização, a preparação é recoberta com uma película metálica de ouro - paládio, com espessura média de 100 Å, o que a torna superficialmente condutora (Silva, 2006).

As amostras foram analisadas em aumentos variáveis e fotodocumentadas com um microscópio eletrônico de varredura PHILIPS modelo XL30, pertencente ao IDEA – Centro de Microscopia e Microanálise da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS). Associado ao MEV foi utilizado o EDS (Energy Dispersive X - Ray Spectrometer) que permite obter dados químicos semi-quantitativos.

A aplicação conjunta desta técnica com a difração de raios X é fundamental para a identificação do hábito e composição química dos cristais que preenchem as cavidades, além de verificar alterações das rochas vulcânicas e observar a morfologia dos argilominerais de alteração, detríticos ou diagenéticos nas rochas sedimentares.

3.6 Análise Química de Rocha Total (RT)

A partir da descrição ao microscópio petrográfico, foram selecionadas doze amostras de ágata, nove de rochas sedimentares e seis de rochas vulcânicas para serem analisadas em termos de elementos maiores, traços e terras raras. As análises foram realizadas no Activation Laboratories Ltda. (Laboratório *Actlabs*) com sede no Canadá. O procedimento foi o padrão para este tipo de análise conforme já descrito por Denalle (2013). As amostras selecionadas foram inicialmente trituradas num britador de mandíbula para a desagregação inicial. Os fragmentos originados foram então lavados em água destilada e secos em temperatura inferior a 70⁰ C. Esta temperatura não deve ser ultrapassada, pois se corre o risco de danificar a estrutura dos argilominerais. As amostras secas foram pulverizadas num gral de ágata até uma granulometria inferior a 0,063 mm e homogeneizadas. Logo após, foi separada a quantidade de 5 gramas de cada amostra e o restante foi acondicionado em sacos plásticos.

Os elementos maiores foram analisados com um ICP-OES (Thermo Jarrell-Ash ENVIRO II Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer) e os traços com um ICP-MS (Perkin Elmer SCIEX ELAN 6000 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer).

Para as análises, 0,25 g de cada amostra foram misturadas com um fluxo de metaborato de lítio e tetraborato de lítio e depois fundidas num forno de indução. O material assim obtido, ainda em estado de fusão, foi imediatamente colocado em uma solução de 5% de HNO₃ acrescida de um padrão interno. Esta preparação foi

misturada por aproximadamente 30 minutos até obter-se a dissolução completa. Uma alíquota da solução da amostra foi analisada para os elementos maiores (óxidos) e para o elemento traço Sc. Os limites de detecção para os elementos maiores foram em torno de 0,01% em peso, e 2 ppm para o Sc. A perda ao fogo (LOI) foi determinada pela diferença no peso após calcinação da amostra em uma temperatura de 1050^o C por duas horas. A outra alíquota da amostra em solução foi adicionada de padrões internos de In e Rh e posteriormente diluída 6000 vezes antes da análise no ICP-MS para os elementos traços.

3.7 Análises Isotópicas

3.7.1 Isótopos de Oxigênio (O)

Para a determinação da composição isotópica do oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) foram selecionadas três amostras de quartzo incolor e seis de ágata, com características diferenciadas de bandamento e de cor.

As relações isotópicas do O foram utilizadas para a determinação da temperatura de formação da ágata. As composições isotópicas do oxigênio foram determinadas no Laboratório de Isótopos Estáveis do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) em espectrômetro de massa VG Isotech SIRA II, usando o padrão interno BSC (*Borborema skarn calcite*). A linha de extração tem por base um laser de CO₂ sendo o material preparado de acordo com os procedimentos descritos em Valley *et al.* (1995). Os resultados obtidos para as amostras de ágata do DMSJ estão expressos em ‰ relativo ao padrão V-SMOW.

As amostras foram pulverizadas e o oxigênio é liberado destas por mistura com BrF₅, reagindo com grafite a 650^oC e convertendo-se CO₂, de acordo com os procedimentos descritos em Valley *et al.* (1995). Os gases obtidos nas linhas de extração foram analisados em espectrômetro de massa VG Isotech SIRA II, usando o padrão interno BSC (Borborema Skarn Calcite).

Os resultados ($\delta^{18}\text{O}$) foram utilizados para a determinação da temperatura de formação da ágata conforme proposição da equação de Clayton *et al.* (1972):

$$103 \ln \alpha^{18}\text{OQ-w} = 3.38 (106 T - 2) - 3.40$$

Onde:

α = fator de fracionamento isotópico;

Q = quartzo;

W = água;

T = temperatura ($^{\circ}\text{K}$).

3.7.2 Isótopos de Estrôncio (Sr)

Para a obtenção da relação isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foram selecionadas cinco amostras de arenitos, três de rochas vulcânicas e duas de ágata. As análises foram realizadas no Laboratório de Geologia Isotópica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) sob forma de rocha total. O procedimento foi o padrão para este tipo de análise conforme já descrito por Silva (2006), como segue abaixo.

A preparação das amostras para análise isotópica consistiu dos seguintes passos:

- pesagem;
- dissolução total por digestão química quando 0,1 a 0,2 g de material pulverizado de cada amostra foi dissolvida com HNO_3 e HF em frascos do tipo *Savilex* e marcadores isotópicos são adicionados;
- separação dos elementos Rb e Sr através da passagem em colunas de resina de troca catiônica (AG-50 W-X8, granulometria de 200 a 400 mesh).

As análises da composição isotópica foram realizadas utilizando-se um espectrômetro Micromass VG SECTOR 54 Multi-collector. Foram medidas 100 razões com feixe de íons da ordem de 1 V e com precisão externa baseada em padrão interno que é medido repetidamente sendo da ordem de 20 ppm (1 desvio padrão).

Todas as análises foram ajustadas baseando-se nos padrões interno e externo NBS-987 (Carbonato de Estrôncio), com média de $0,71026 \pm 0,000014$. Valores em branco foram inferiores a 150 pg para Sr e Sm, e 750 pg para Rb e Nd.

3.7.3 Isótopos de Neodímio (Nd)

Para a obtenção da relação isotópica $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ foram selecionadas 5 amostras de arenitos, 3 de rochas vulcânicas e 2 de ágata.

As análises foram realizadas no Laboratório de Geologia Isotópica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) sob forma de rocha total.

Cerca de 0,1 a 0,2g de amostra previamente pulverizada foi dissolvida com HNO_3 e HF em frascos do tipo Savilex, juntamente com a adição de uma mistura dos traçadores $^{149}\text{Sm}/^{150}\text{Nd}$. Os elementos terras raras foram separados em colunas de resina (200 a 400 mesh) de troca catiônica AG- 50W-X8, e Sm foi separado do Nd com colunas de resina (100 a 200 μm) de troca aniônica LN-B50-A. As razões isotópicas foram obtidas usando-se um espectrômetro de massa VG SECTOR 54 Multi-collector, com feixe de íons 2.0 V. Os resultados de Sm–Nd foram calibrados através do padrão La Jolla, considerando o valor de 0.511856 para $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Os valores foram abaixo que 150 pg para Sm, e 200 pg para Nd.

3.7.4 Isótopos de Chumbo (Pb)

Foram analisadas nove amostras de ágata para determinação da composição isotópica do Pb, no Laboratório de Geologia Isotópica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

As amostras foram pulverizadas e aproximadamente 0,1 g de cada uma foi dissolvida em frasco de fluoretileno politetraédrico (PTFE) com utilização de HF- HNO_3 e HCl (6N) até a completa dissolução. A separação Pb-Pb foi realizada com microcolunas de teflon. O Pb foi extraído nas microcolunas (2mL) com resina de troca aniônica AG-1 X 8, 200-400 *mesh*, utilizando-se HBr 0,6 N e HCl 6N e, cerca de 50 ppb de Ti, o qual foi utilizado para correção do fracionamento do Pb durante as análises (Tanimizu & Ishikawa, 2006).

O espectrômetro utilizado foi Neptune MC-ICP-MS (Espectrômetro de Massa com ICP acoplado e multicoletores) no modo estático, coletando-se 60 razões de isótopos de Pb. Os valores obtidos do padrão comum de Pb (NBS 981) durante as análises estão de acordo com aqueles do NIST (sempre menores que 0,08% da unidade de massa atômica).

3.8 Tratamento e Análise dos Dados Obtidos

Os gráficos, diagramas e perfis colunares que serão apresentados neste trabalho foram realizados através da utilização dos programas Excel[®] e Corel Draw X6[®].

4. CONTEXTO GEOLÓGICO

A região de Salto do Jacuí faz parte do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (DMSJ) estando situada na porção central do Estado do Rio Grande do Sul, inserindo-se na porção sul da Bacia Paraná (Fig. 6).



Figura 6: Mapa de localização simplificado do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (DMSJ) e sua inserção na Bacia do Paraná (modif. Reis, 2013).

4.1 Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná (Fig. 6) é uma bacia paleozóica da Plataforma Sul-Americana, recobrando uma área de aproximadamente 1,6 milhões de km² (CPRM, 2008). Trata-se de uma bacia do tipo intraplaca, com formato levemente oval e o eixo principal segundo a direção N-S, abrangendo não só a porção sul do Brasil, mas também regiões adjacentes do Paraguai, Argentina e Uruguai (Fig. 6).

Os processos geológicos responsáveis pela instauração da Bacia do Paraná são marcados pela complexidade e controlados por fatores tectônicos e climáticos associados com a dinâmica de placas que conduziu à evolução do supercontinente Gondwana durante o tempo geológico (Zalán *et al.*, 1990). O processo evolutivo desta bacia começou no Paleozóico, com os primeiros depósitos sedimentares datados do Neo-Ordoviciano e culminou com o extravasamento de um espesso pacote de lavas basálticas no Cretáceo, documentando um registro geológico de aproximadamente 400 milhões de anos.

A Bacia tem um preenchimento vulcano-sedimentar com uma espessura inferida de 7 mil metros no seu depocentro, que coincide com a região da calha do rio Rio Paraná. Milani (1997) reconhece, seis unidades de ampla escala ou Supersequências (*sensu* Vail *et al.*, 1977). Como Supersequências são considerados pacotes rochosos que representam intervalos deposicionais e temporais com algumas dezenas de milhões de anos de duração, limitados por superfícies de discordância de caráter interregional. Na figura 7 é apresentada a coluna estratigráfica proposta para a Bacia onde as Supersequências descritas por Milani (1997) são destacadas:

- Rio Ivaí (Neo-Ordoviciano ao Eo-Siluriano);
- Paraná (Devoniano);
- Gondwana I (Neo-Carbonífero ao Eo-Triássico);
- Gondwana II (Meso-Triássico ao Neo-Triássico);
- Gondwana III (Neo-Jurássico ao Eo-Cretáceo);
- Bauru (Eo-Cretáceo ao Neocretáceo).

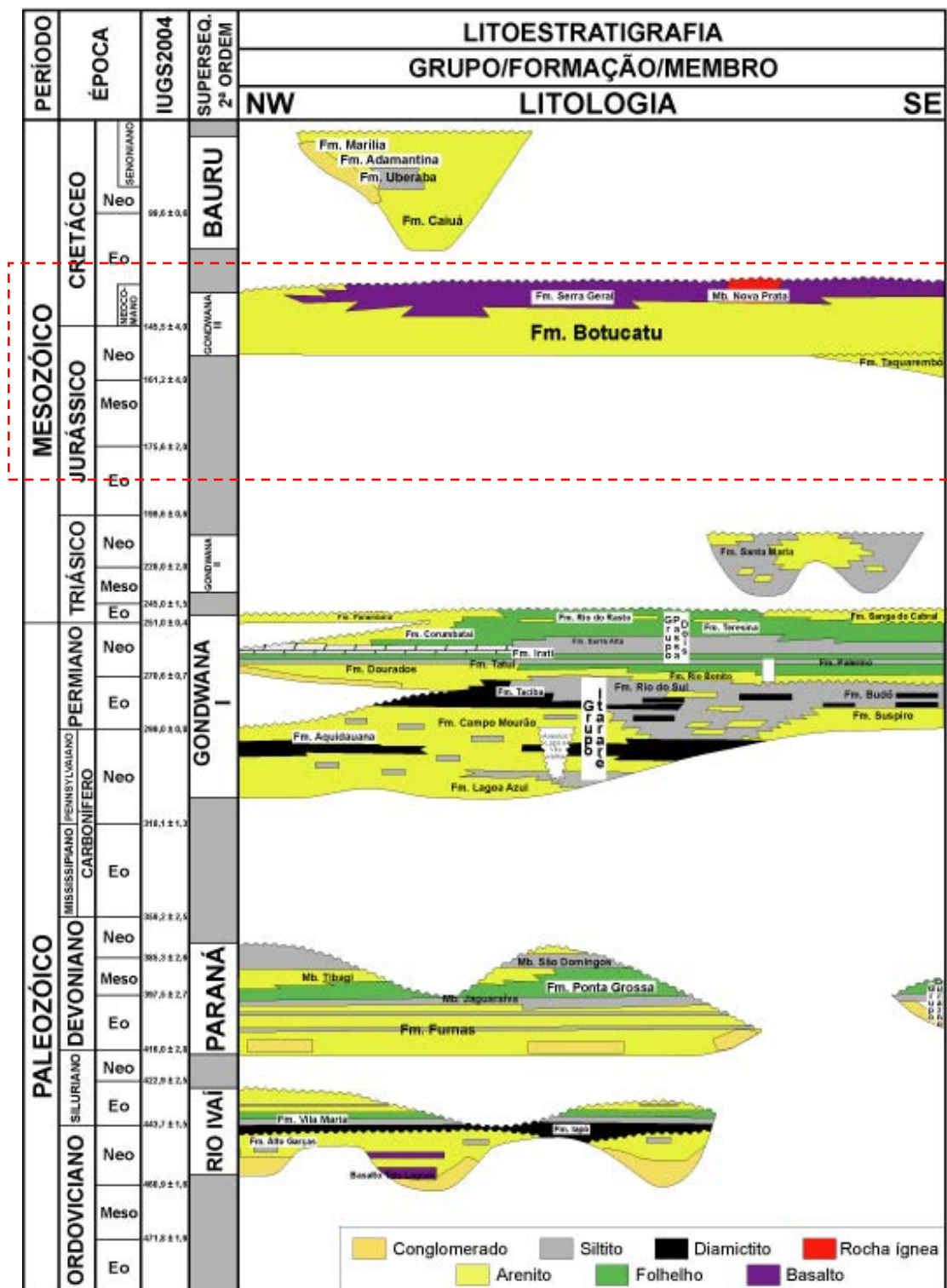


Figura 7: Coluna estratigráfica proposta para a Bacia do Paraná destacando as formações Botucatu e Serra Geral (Supersequência Gondwana III indicada pelo quadro em vermelho), unidades de interesse neste trabalho (modif. Milani, 1997, Silva, 2006).

A Supersequência Rio Ivaí, Neo-Ordoviciano ao Eo-Siluriano, é a mais antiga, assentando-se diretamente sobre o embasamento da bacia. O topo desta Supersequência corresponde a uma superfície de discordância de abrangência regional que justapõe os estratos eo-silurianos da porção superior da Supersequência Rio Ivaí, quando este exhibe seu registro completo àqueles do Eo-Devoniano, da base da Formação Furnas (Supersequência Paraná conforme a figura 7).

As unidades sedimentares depositadas durante esta fase são espessos pacotes de arenitos arcoseanos e quartzíticos (Formação Alto Garças) superpostos por diamictitos (Formação Iapó) e folhelhos micáceos eossilíferos (Formação Vila Maria). Este registro pode ser associado pela evolução de um hemi – ciclo transgressivo até uma fase de afogamento marinho.

O registro do Devoniano corresponde à Supersequência Paraná onde são reconhecidas duas unidades:

- Formação Furnas, porção inferior predominantemente arenosa;
- Formação Ponta Grossa, caracterizada por pelitos.

A Formação Furnas tem uma espessura máxima em torno dos 800 m, na maior parte assentando-se sobre os estratos Ordovício-Silurianos da Supersequência Rio Ivaí, mas também localmente recobrimdo o embasamento da Bacia. Esta unidade é composta por arenitos de granulometria média a grossa, cores variando do branco ao amarelo depositados inicialmente em um ambiente continental fluvial gradando para depósitos transicionais e costeiros e transição marcante para um ambiente marinho (Bergamaschi, 1992; Silva, 2007). O afogamento progressivo desta unidade dá origem à Formação Ponta Grossa que é constituída por arenitos deltaicos e folhelhos marinhos fossilíferos.

A Supersequência Gondwana I, Neo-Carbonífero ao Eo-Triássico, marca um período de intensas modificações climáticas conforme Caputo & Crowell (1985). A sequência tem aproximadamente 2.500 m sendo a porção basal representada pelo Grupo Itararé (na porção sul da bacia) e Formação Aquidauana (na porção norte da bacia), considerados como registros glaciais. A Formação Lagoa Azul, unidade basal não aflorante do Grupo Itararé, têm ocorrência restrita à região centro-sul e sudeste da bacia, sendo representada por arenitos, folhelhos e diamictitos. Já a Formação Campo Mourão corresponde ao intervalo arenoso principal do Grupo Itararé (França & Potter,

1988). A Formação Taciba corresponde à porção superior do Grupo Itararé, sendo constituída por intercalações de arenitos e folhelhos.

A Formação Rio Bonito representa a sedimentação carbonífera – permiana da Sequência Gondwana I, assumindo um caráter transgressivo, cujo registro é representado pela deposição de arenitos e carvões associados. A Formação Palermo é caracterizada por siltitos e arenitos silticos bioturbados, depositados em uma plataforma marinha rasa (Schneider *et al.*, 1974). Folhelhos betuminosos, margas, carbonatos e evaporitos compõem a Formação Irati, indicando um ambiente onde se configuravam golfos e baías de profundidade e salinidade bastante variáveis (Daemon *et al.*, 1991). Culminando o intervalo referente à Supersequência Gondwana I, ocorre a Formação Rio do Rastro, constituída por arenito, siltito e folhelho arroxeados, esverdeados e avermelhados em direção ao topo.

Após o intervalo de tempo correspondente à Supersequência Gondwana I, a subsidência na Bacia do Paraná estava fortemente atenuada, o arrasamento das áreas-fonte era intenso e uma crescente aridez era observada. Assim, a Bacia encerra gradativamente seus mecanismos de deposição em ambiente aquoso, justificando-se então um clima mais árido e menor influência de água (Milani, 1997).

Neste cenário, deposita-se a Supersequência Gondwana II, vinculada ao sistema triássico da Bacia do Paraná cujos registros incorporam as Formações Pirambóia e Rosário do Sul. A seção correspondente à Supersequência Gondwana II exhibe um contato basal nítido, pois depósitos pelíticos sobrepõem-se abruptamente aos arenosos da unidade anterior. Os arenitos de coloração avermelhada a esbranquiçada apresentam granulometria fina a média, localmente conglomerática, com estratificação cruzada acanalada a planar que pode ser associado a um sistema continental flúvio – eólico.

A Supersequência III compreende o intervalo estratigráfico com os sedimentos de origem continental, eólicos da Formação Botucatu e rochas vulcânicas associadas ao intenso magmatismo da Formação Serra Geral.

Na Formação Botucatu predomina fácies eólicas, onde se observam arenitos quartzosos de granulometria fina a média, elevada esfericidade e aspecto fosco, cor rósea e que exibem estratificação cruzada tangencial, de médio a grande porte. Trata-se de uma assinatura faciológica muito característica que possibilita o reconhecimento

do denominado “deserto Botucatu” em todos os pontos aflorantes. Junto ao topo da unidade, e mesmo em lentes sedimentares intercaladas aos derrames basais do Serra Geral, são relatadas ocorrências de sedimentos lacustres com até 10 m de espessura, na forma de ritmitos com termos argilosos, sílticos e arenosos arranjados segundo uma estratificação plano-paralela bem definida. Importante ressaltar que as fácies que não a eólica “quebra” apenas muito localmente o monótono e o amplo domínio dos campos de dunas e interdunas secas, sendo que hoje se considera a presença também de interdunas úmidas que constituem a Formação Botucatu (Scherer, 2002).

A Supersequência Bauru (Eo-Cretáceo ao Neo-Cretáceo) constitui a unidade mais recente e recobre as rochas vulcânicas da Formação Serra Geral. É uma unidade siliciclástica-psamítica acumulada em condições semiáridas a desérticas, cuja espessura máxima preservada é 300 m e a área de ocorrência de 370.000 km² (estados de Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Mato Grosso do Sul, Goiás e Mato Grosso, assim como o nordeste do Paraguai). A relação com os basaltos da Formação Serra Geral dá-se por um contato basal discordante descrevendo-se uma fina camada de aspecto brechóide onde clastos angulosos de basalto estão imersos em uma matriz arenosa imatura.

Na figura 8 estão apresentadas as Supersequências descritas por Milani (1997) e que foram apresentadas nesta compilação de dados bibliográficos sobre a Bacia do Paraná.

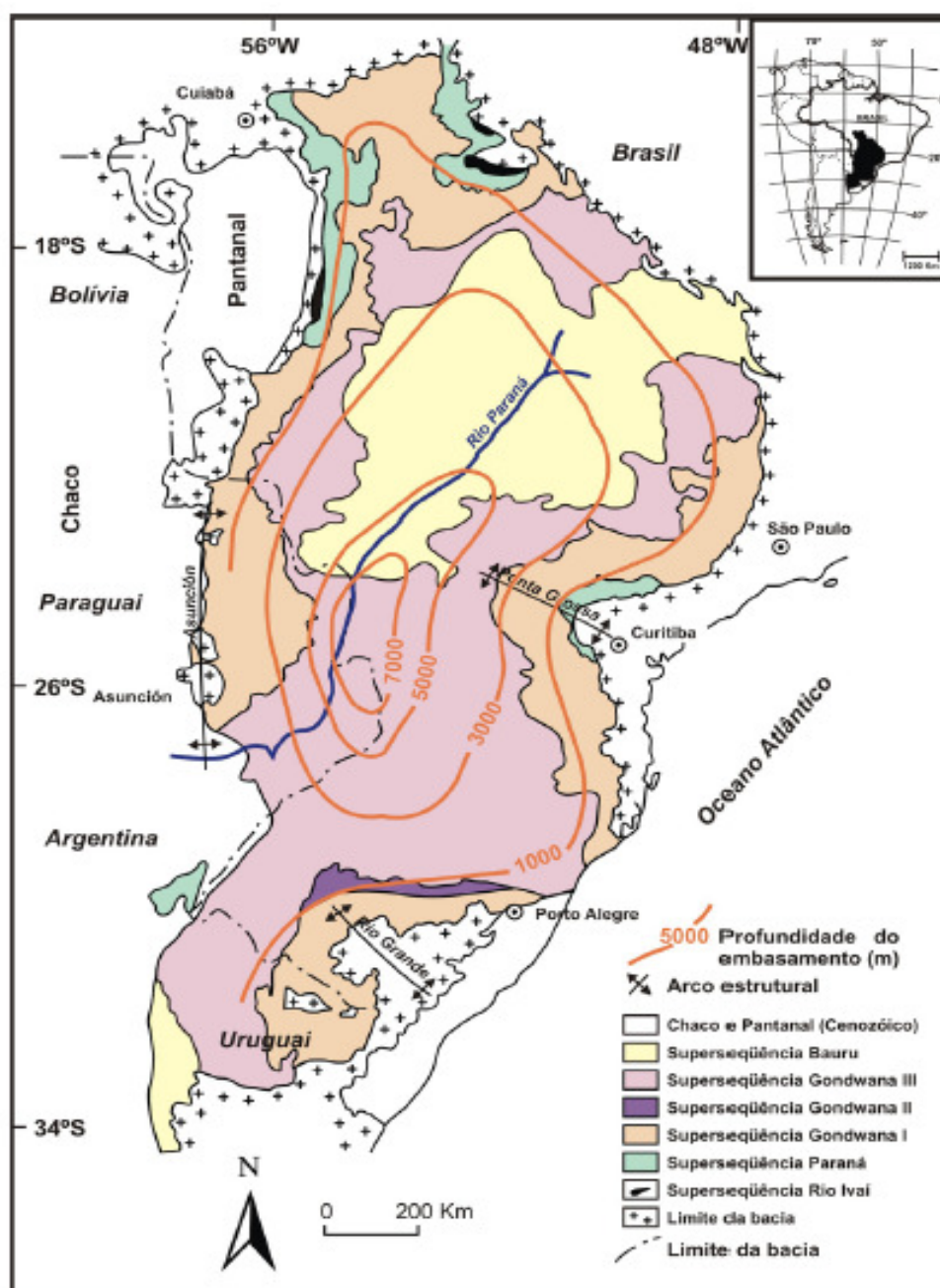


Figura 8: Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná indicando as Superseqüências que foram detalhadas nesta pesquisa bibliográfica (modif. Milani, 1997).

4.1.1 Supersequência Gondwana III

A Supersequência Gondwana III também denominada como “Sequência Jurássica-Eocretácea” (Milani *et al.*, 1994) é representada pelo intervalo da coluna estratigráfica da Bacia do Paraná (Fig. 7) onde se inserem as formações Botucatu e Serra Geral. A Supersequência é amplamente distribuída pela Bacia do Paraná, e sua sedimentação continental é representada predominantemente por fácies eólicas (Formação Botucatu) e lavas basálticas (Formação Serra Geral).

Wildner *et al.* (2007) propuseram denominar a Formação Serra Geral de Grupo Serra Geral em função da grande variação das características composicionais, texturais e estruturais apresentadas por essas rochas vulcânicas.

A Supersequência Gondwana III é a de interesse neste trabalho e onde o DMSJ está inserido.

4.1.1.1 Formação Botucatu

A Formação Botucatu recobre uma área superior a 1,6 milhões de km² sendo identificada não só no Brasil como também no Paraguai, Argentina e Uruguai, com espessuras entre 80 e 400 m, este último valor na porção noroeste da Bacia (Milani, 1997). O contato basal da unidade é discordante com os depósitos areno - pelíticos da Formação Rio do Rastro e o contato superior, concordante e/ou interdigitado com os derrames da Formação Serra Geral (ver Fig. 7). A formação é representada por depósitos eólicos, caracterizados por estratos cruzados de grande porte (1 – 30 m), interpretados como depósitos residuais de dunas eólicas (Almeida, 1953; Scherer, 2002).

Esta unidade sedimentar constitui-se quase que totalmente, em sua área de ocorrência, por arenitos quartzosos de cor rosada, granulometria fina a média, grãos arredondados de aspecto fosco. Na base deste extenso depósito eólico, são observados conglomerados e arenitos conglomeráticos depositados por inundações em lençóis e arenitos grossos a muito grossos interpretados como lençóis de areia eólicos (Bigarella & Salammuni, 1961; Soares, 1975; Almeida & Melo, 1981; Scherer, 2002).

O início da sedimentação da Formação Botucatu é inferido através da identificação de icnofósseis por Bonaparte (1996) e remetem a uma idade aproximada entre Jurássico superior e Cretáceo inferior. As rochas vulcânicas da Formação Serra

Geral sobrepostas podem ser consideradas como o limite superior de idade para a Formação Botucatu o que nos indica que parte da deposição das dunas eólicas cessou quando do evento magmático que as recobriram, embora a presença de lentes de *intertraps* arenosos na Formação Serra Geral é indicativa de que as condições desérticas persistiram por algum tempo durante o evento vulcânico, especialmente na base da sequência vulcânica (Milani *et al.*, 1998).

Sendo assim, a constante observação de lentes de *intertraps* arenosos entre os derrames vulcânicos mais basais mostram que estas ocorrências de arenitos separam derrames vulcânicos com características petrográficas e geoquímicas indicando a continuidade local de condições desérticas após o início da atividade vulcânica (Scherer, 2002).

No contato entre os arenitos da Formação Botucatu e os derrames da Formação Serra Geral, são observadas inúmeras feições de interação entre estas lavas e os sedimentos arenosos. São feições como brechas e diques de arenito, mostrando ora interação das lavas com temperaturas ainda elevadas e em processo de resfriamento e, outras, onde a lava já havia resfriado e cristalizado, num ambiente superficial, sendo assim estes registros são importantes a cerca do ambiente, pois algumas destas feições estão associadas com a presença de água e são importantes para o entendimento da gênese da ágata.

4.1.1.2 Formação Serra Geral

São rochas vulcânicas que representam o intenso vulcanismo fissural relacionado à ruptura do Gondwana no Cretáceo Inferior (Zalán *et al.*, 1990; Milani *et al.*, 1998) e que originou uma das maiores províncias de basaltos de platô do planeta (Melfi *et al.*, 1988). As lavas cobriram o espesso pacote sedimentar depositado em uma unidade geotectônica denominada Província Paraná-Etendeka, que hoje está dividida em duas porções geograficamente isoladas. Na América do Sul esta Província está localizada na porção centro-oriental sendo denominada de Bacia do Paraná e na África está localizada na porção noroeste da Namíbia, onde é denominada de Bacia de Huab (Bellieni *et al.*, 1984; Wildner, 2004).

A Formação Serra Geral é constituída por uma sucessão de derrames de rochas vulcânicas com espessura remanescente máxima (em subsuperfície) de 2.000 m na região do Pontal de Paranapanema (SP). Os derrames da Formação Serra Geral estão

sobrepostos cordantemente sobre os arenitos eólicos continentais da Formação Botucatu, mas, localmente é possível observar contatos com outras unidades como a Formação Rosário do Sul, o Grupo Passa Dois e, ainda com o embasamento cristalino (Peate *et al.*, 1992).

No registro dos derrames da Formação Serra Geral, os basaltos toleíticos compreendem cerca de 90% das litologias existentes, seguido de aproximadamente 7% do volume total de andesitos - toleíticos e 3% de riodacitos - riolitos, segundo Piccirillo & Melfi (1988). Rochas de composição ácida-intermediária na forma de lavas ou como intrusivas estão também presentes, normalmente associadas ao início ou ao final do magmatismo (Coffin & Eldholm, 2001; Ernst *et al.*, 2005; Roisenberg, 1998).

Em relação às rochas vulcânicas ácidas mesozoicas da Bacia do Paraná, Nardy *et al.* (2008), descrevem que este grupo representa 2,5% do volume total da Formação Serra Geral e recobre uma área de 64.000 km².

Nesse contexto, o reconhecimento da diversidade de litologias se faz necessário, já que no Distrito Mineiro de Salto do Jacuí, são descritas rochas vulcânicas tanto de composição ácida como básica (Nardy *et al.*, 2008; Heemann, 1997). As rochas vulcânicas básicas da Formação Serra Geral, com um todo, têm características macroscópicas semelhantes quando observadas no campo, cores variando entre cinza escuro a médio e cinza acastanhado. São identificados basaltos toleíticos, basaltos andesíticos, andesitos, latandesitos e latitos, sempre com predomínio dos basaltos toleíticos (Comin-Chiaramonti *et al.*, 1988; Melfi *et al.*, 1988).

Na Bacia do Paraná, do ponto de vista geoquímico, dois grandes grupos de basaltos são reconhecidos, com base no teor de TiO₂ e P₂O₅ (Bellieni *et al.*, 1984; Mantovani *et al.*, 1985):

HTiB (High Ti-Basalts) - basaltos com TiO₂ maior ou igual a 2% em peso e teores maiores do que 0,4% de P₂O₅. Além disso, este grupo de basaltos apresenta um conteúdo de elementos terras raras leves, FeO_t, Sr, La, Ce, Ba, Zr e Nb, maior se comparado aos LTiB.

LTiB (Low Ti-Basalts) - basaltos com TiO₂ menor ou igual a 2 % em peso e teores menores do que 0,35% de P₂O₅.

Esta divisão, com algumas modificações foi adotada posteriormente por vários autores (Peate *et al.*, 1992; Peate, 1997), definindo sub-grupos:

Grupo Alto-Ti - representado pelos magmas tipo: Pitanga, Paranapanema e Urubici, caracterizado por basaltos ricos em TiO_2 (> 2,2 %) e em elementos incompatíveis, com razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial restrita (0,704 a 0,706) e ϵNd negativo (-2,5 a -4,6);

Grupo Baixo-Ti – representado pelos magmas tipo: Gramado, Esmeralda e Ribeira. Estes basaltos apresentam baixos teores em TiO_2 (< 2,0 %) e em elementos incompatíveis, com razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial mais elevada (0,707 a 0,710) e ϵNd mais negativo (-3,5 a -7,9).

Na tabela 3 estão sumarizadas algumas características químicas e isotópicas distintas entre os magmas básicos.

Tabela 3: Comparação dos parâmetros químicos e isotópicos dos diferentes magmas básicos da Formação Serra Geral (modif. de Peate *et al.*, 1992; Peate, 1997).

Magmas Tipo	TiO ₂ (wt%)	Ti/Zr	Ti/Y	Zr/Y	Sr(ppm)
Ubirici	>3.3	>57	>500	>6.5	>550
Pitanga	>2.8	>60	>350	>60	>350
Paranapanema	1.7 – 3.2	>65	>350	4.0 – 7.0	200 - 400
Ribeira	1.5 – 2.3	>65	>300	3.5 – 7.0	200 - 375
Esmeralda	1.1 – 2.3	>60	<330	2.0 – 5.0	120 - 250
Gramado	0.7 – 2.0	<70	<330	3.5 – 6.5	140 - 400

Em relação às rochas ácidas, no campo, são classificadas como dacitos, rioclitos e riolitos, apresentando tonalidades em tons de cinza claro, sendo comuns estruturas de fluxo e diaclasamento horizontal a subhorizontal. Bellieni *et al.* (1988) reconhece rochas ácidas do tipo:

- **Palmas - PAV (*Palmas Acid Volcanics*)** – grupo formado predominantemente por riolitos, aflora principalmente nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. Estas rochas apresentam texturas afíricas a subafíricas, cor cinza claro, mas

quando alteradas, uma pigmentação típica denominada de "sal e pimenta". Observam-se fenocristais ou microfenocristais de plagioclásio (An 49-62), além de augita, pigeonita, minerais opacos (titanomagnetita e ilmenita) e apatita (Comin-Chiaramonti *et al.*, 1988) em uma matriz ou hialina hipocristalina.

- **CAV (Chapécó Acid Volcanics)** – grupo formado por riódacitos, que afloram principalmente ao norte da Bacia do Paraná e em menor proporção em Santa Catarina e Rio Grande do Sul. São frequentemente porfíricas, com macrofenocristais de até 20 mm, e com cor cinza esverdeado em amostra fresca e marrom avermelhado em amostra alterada. Nestas rochas são observados macro a microfenocristais de plagioclásio (An 33-43) além de augita, pigeonita, opacos e apatita, que também ocorrem na matriz dessas rochas; matriz hialina e félsica são comuns.

Na tabela 4 estão sumarizadas algumas características químicas e isotópicas distintivas entre os grupos de rochas vulcânicas ácidas.

Tabela 4: Comparação dos parâmetros químicos e isotópicos dos diferentes magmas ácidos da Formação Serra Geral (modificado de Peate *et al.*, 1992).

Tipo Magmático	SiO ₂ (wt%)	Zr (ppm)	Sr (ppm)	Sub - tipo	(⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr)
Chapécó	63 - 68	>500	>250	Ourinhos	<0,706
				Guarapuava	0,707 – 0,708
Palmas	65 - 72	<400	<170	Caxias do Sul	0,718 – 0,722
				Santa Maria	0,723 – 0,728

Em relação à idade radiométrica da Formação Serra Geral pode-se dizer que ainda não há consenso. Por exemplo, com base em inúmeras determinações pelo método K-Ar para as rochas vulcânicas de composição básica, a idade radiométrica varia entre 120 e 140 Ma, o que corresponde do final do Jurássico ao início do Cretáceo Inferior (Creer *et al.* 1965; Amaral *et al.*, 1966, Vandouros *et al.* 1966; Melfi & Formoso, 1967; Rocha-Campos *et al.*, 1989).

Com base na metodologia Ar-Ar, considerada mais precisa para rochas vulcânicas, Renne *et al.* (1992) propõem o valor médio de $133,5 \pm 1,2$ Ma. Também com base em Ar-Ar, Turner *et al.* (1994) indica valores entre 135 a 138 Ma.

Recentemente, uma referência à idade Ar-Ar da Formação Serra Geral foi realizada por Thiede & Vasconcelos (2010) com proposição de $134,7 \pm 1$ Ma, valor muito próximo aos apresentados por Renne *et al.* (1992) e Turner *et al.* (1994).

Em relação às rochas vulcânicas ácidas do tipo Chapecó, as datações pelo método Rb-Sr indicam idade média de $135,4 \pm 3,5$ Ma (Mantovani *et al.*, 1985) e para as vulcânicas ácidas do tipo-Palmas, estão em torno de 120 Ma (Cordani *et al.*, 1980).

Outro ponto refere-se ao intervalo de tempo necessário para o extravasamento destas lavas. Com base em paleomagnetismo, Ernesto *et al.* (1990) propõem um intervalo de 15 m.y. Já, com base na determinação da idade radiométrica pelo método Ar-Ar, Renne *et al.* (1992) consideram em torno de 1 m.y. Turner *et al.* (1994) propõe intervalo de aproximadamente 10 m.y o que coincide com a ideia de Thiede & Vasconcelos (2010), de 11 m.y., também pelas determinações Ar-Ar.

4.2 Tectônica da Bacia do Paraná

Com relação à tectônica da Bacia do Paraná, dois estilos estruturais principais são destacados: deformações associadas a intrusões ígneas e deformações associadas a reativações de elementos tectônicos lineares predominantemente com direção NE e NW (Reis, 2013). Secundariamente, lineamentos E-W são observados principalmente na porção mais ao sul da Bacia (Zálan, 1986; Artur & Soares, 2002).

As orientações NW e NE são consideradas mais antigas pois foram originadas a partir da reativação, durante o Fanerozoico, de potenciais zonas de fraqueza no embasamento. Já os lineamentos E-W desenvolveram-se quando da separação do Gondwana sendo considerados ativos a partir do Triássico (Zalán *et al.*, 1987, 1990). As estruturas de orientação NW foram reativadas no Eocretáceo e associadas com diques de diabásio (Strugale *et al.*, 2007).

Betiolo (2006) mostra que os lineamentos NE são relativamente mais abundantes e com maior densidade enquanto que os lineamentos NW possuem relativamente menor densidade, porém com predomínio de estruturas regionais. Heemann (2005) estudando a morfologia, gênese e controles dos depósitos de ágata da região do DMSJ, identificou em perfis daquela área, um predomínio da direção NE sobre outras

direções em estruturas locais. O mapa tectônico da Bacia do Paraná proposto por Zàlan *et al.*, (1990) está representado na figura 9.



Figura 9: Mapa tectônico da Bacia do Paraná (modif. Zàlan *et al.*, 1990). 1 – Arco do Alto Paranaíba; 2 – Flexura de Goiânia; 3 – Depocentro Ipiacu-Campina Verde; 4 – Alto do Cardoso; 5 – Alinhamento de Guapiara; 6 – Falha de Santo Anastácio; 7 – Alinhamento São Jerônimo-Curiúva; 8 – Arco de Ponta Grossa; 9 – Zona de Falha Curitiba-Maringá; 10 – Alinhamento Rio Alonzo; 11 – Zona de Falha Cândido de Abreu-Campo Mourão; 12 – Alinhamento Rio Piquiri; 13 – Zona de Falha Caçador; 14 – Sinclinal de Torres; 15 – Arco do Rio Grande; 16 – Lineamento Transbrasiliiano; 17 – Lineamento de Araçatuba; 18 – Falha de Guaxupé; 19 – Falha de Jacutinga; 20 – Zona de Falha de Taxaquara; 21 – Zona de Falha Lancinha-Cubatão; 22 – Zona de Falha Blumenau-Soledade; 23 – Falha do Leão; 24 – Açotea; 25 – Lineamento de Cassilândia; 26 – Lineamento Mogi-Guaçu/Dourados; 27 – Lineamento de São Sebastião; 28 – Lineamento Taquara Verde; 29 – Lineamento Bento Gonçalves; 30 – Arco de Assunção; 31 – Domo de Araguinha. Círculo laranja: DMSJ.

5. RESULTADOS

5.1 Estratigrafia

A calcedônia é um polimorfo de sílica caracterizada como um agregado de quartzo micro a criptocristalino, granular a fibroso e microporoso. A ágata é uma variedade de calcedônia com bandamento, onde as bandas se dispõem de forma concêntrica ou paralela no interior de cavidades denominadas geodos (Fronzel, 1962; Hurlbut & Switzer, 1980; Heemann, 2005).

Os geodos com ágata no Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (DMSJ) encontram-se hospedados na zona vesículo-amigdaloidal do basalto portador (Heemann, 2005) que são definidos como tipo “geodo em basalto” por Bossi & Caggiano (1974). Na região, este derrame basáltico tem uma complexa relação com os outros derrames ácidos e também com *intertraps* arenosos. Para o melhor entendimento a respeito do posicionamento dos geodos contendo ágata e sua relação com as rochas vulcânicas e sedimentares, propõe-se um perfil colunar, estratigráfico e representativo, cuja localização pode ser observada na figura 10.

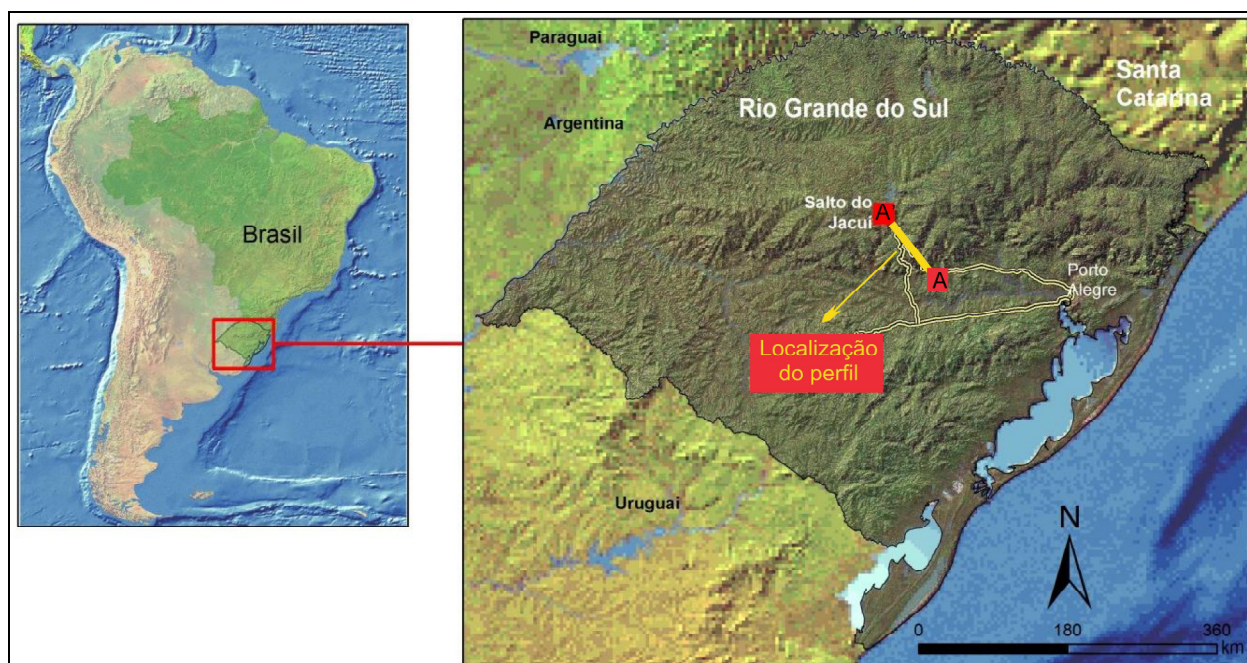


Figura 10: Mapa de localização do perfil colunar esquemático e representativo proposto para a região em estudo.

Este perfil tem sua base representada pelos arenitos da Formação Botucatu, que afloram na rodovia RS 400, cuja cota altimétrica é de 50 m. Sua porção superior atinge as rochas do DMSJ, em cota final aproximada de 300 m (Fig.10). Neste detalhamento são identificados sete derrames tabulares ou lenticulares de rochas vulcânicas de composição tanto basáltica como dacítica e espessuras médias entre 15 a 58 m.

Os derrames foram identificados e definidos com base na existência de eventual *intertrap* arenoso e presença de vesículas, estruturas que são características de porções de base e topo de derrames que, no entanto, quando os derrames são pouco espessos, podem ocorrer também nas porções mais centrais destes pacotes. Como vesículas são consideradas as cavidades totalmente ou parcialmente preenchidas por calcita, sílica e zeolitas. As vesículas raramente apresentam formas esféricas, geralmente são alongadas ou elipsóides e diâmetro reduzido (2 mm a 1,8 cm), se comparado ao apresentado pelos geodos do DMSJ. Além disso, em alguns casos, foi possível individualizar os derrames com base na ocorrência de disjunções tabulares e colunares que são feições geradas durante o resfriamento da lava e que para Jerran & Petford (2011) são geralmente ortogonais à superfície de fluxo da lava.

Da base para o topo do perfil colunar observa-se a presença de derrames de basaltos e de dacitos que ocorrem sobrepostos aos arenitos da Formação Botucatu (que constituem a porção basal do perfil colunar). Sendo assim, foram identificados quatro derrames de composição basáltica e três derrames dacíticos.

O primeiro derrame considerado no perfil colunar que ocorre aproximadamente a 60 m é um basalto afanítico e vesicular com espessura média de 15 m. Um *intertrap* arenoso com espessura aproximada de 5 m sobrepõe-se a este basalto vesicular. Trata-se de um arenito com estratificação cruzada acanalada localizada, granulometria média a grossa, composto predominantemente por quartzo, feldspato e raros fragmentos de rocha vulcânica alterada, cor castanho avermelhado, bem selecionado.

Sobreposto a este *intertrap* arenoso descreve-se o segundo derrame (22 m de espessura), este já com composição dacítica, textura equigranular fina, com predomínio de cristais subédricos de feldspato alcalino, quartzo e plagioclásio alterado. Níveis orientados segundo o fluxo magmático e descontínuos com espessura entre 0,3 a 0,5 cm compostos de quartzo microcristalino podem ser localmente observados.

O terceiro derrame é um basalto afanítico, vesicular que ocorre por volta dos 110 m de altitude com aproximadamente 40 m de espessura; na base deste derrame são observadas brechas e diques de arenito. No topo destaca-se um arenito com estratificação cruzada, granulometria fina a média e composição quartzo – feldspática. No contato entre o basalto e o arenito, ocorrem brechas formadas por litoclastos de basalto vesicular imersos em uma matriz arenosa, ambos com feições de alteração (Fig. 11).

O pacote mais espesso identificado na região compreende um derrame basáltico com 56 m, individualizado por volta dos 160 m de altitude com base na presença de disjunções verticais.

O quinto derrame (dacito), em torno de 230 m de altitude, já faz parte do DMSJ, onde estão localizadas as mineralizações de ágata. No perfil colunar proposto, o Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (DMSJ) é reconhecido um intervalo de aproximadamente 80 m que compreende a porção superior do perfil esquemático, onde aflora o basalto mineralizado, dacitos e *intertraps* arenosos (Fig. 11).

No DMSJ observam-se então os seguintes derrames:

5. Dacítico, com espessura em torno de 20 m, cinza escuro, alterações incipientes, presença de geodos preenchidos por opala e quartzo macrocristalino, raramente alguns preenchidos com ágata. Diques de arenito são característicos da base do derrame e fraturas preenchidas por sedimentos ocorrem no topo do derrame.
6. Basáltico, com espessura de 25 m, cinza avermelhado, muito alterado, geodos preenchidos sequencialmente por calcedônia, ágata e quartzo macrocristalino e rara calcita. É o derrame mineralizado destacando-se diques de arenito e porções brechadas na base.
7. Dacítico, com aproximadamente 25-29 m de espessura, cinza escuro, intensamente alterado quando comparado ao basáltico mineralizado, fraturas abundantes e preenchidas por calcita e material argiloso. Não são observados geodos preenchidos com ágata neste derrame.

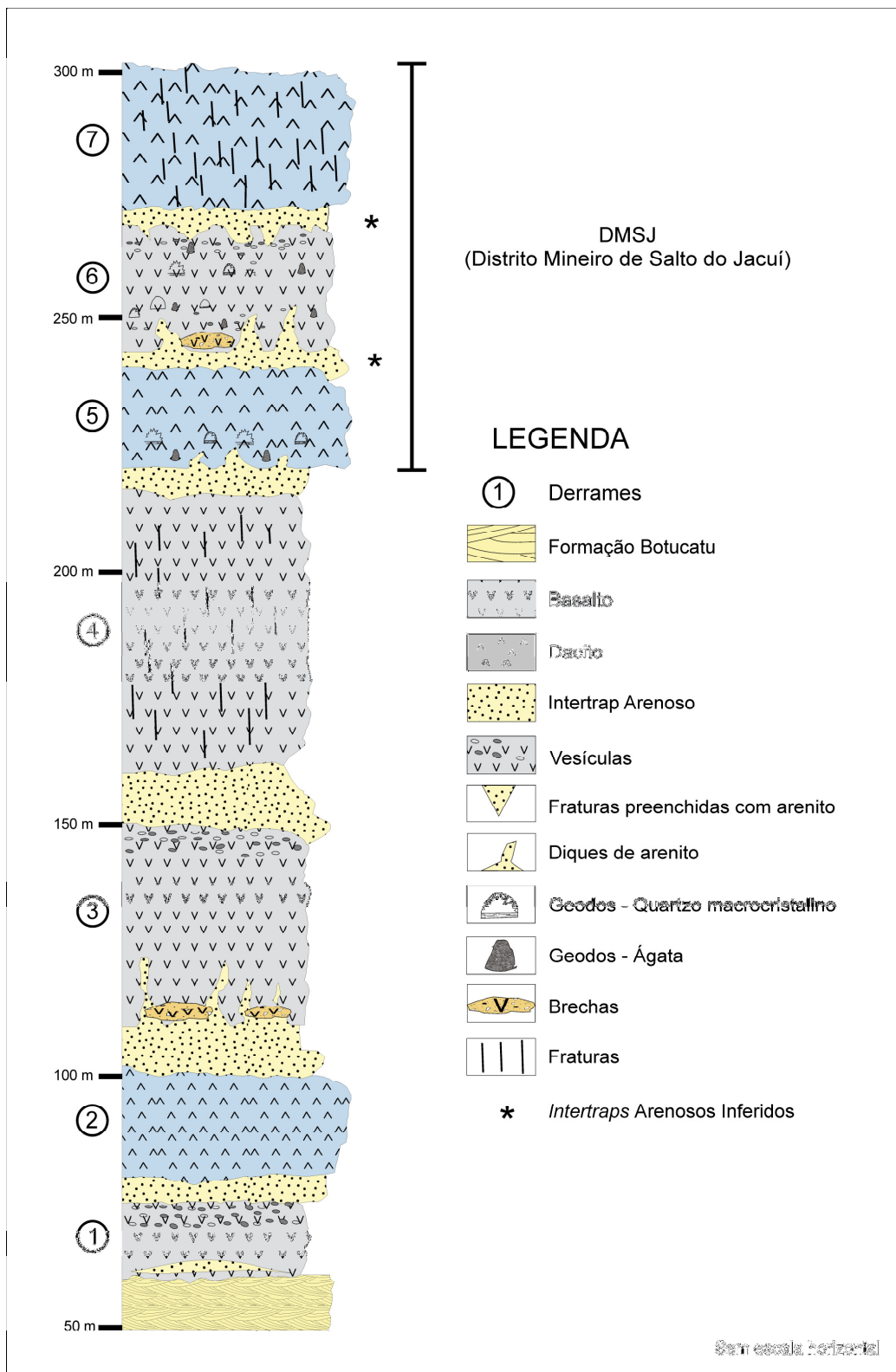


Figura 11: Perfil colunar, estratigráfico e representativo proposto para a região em estudo.

Intertraps arenosos ocorrem entre os derrames de rochas vulcânicas ácidas e básicas em cotas que variam entre 63, 100, 150 e 220 m. No perfil também são indicados *intertraps* arenosos que possivelmente encontram-se encobertos, não foram observados em campo, mas são inferidos a partir da presença de feições de interação que são comuns no contato das vulcânicas com os arenitos (cotas 240 e 270) (Fig. 11). Como *intertrap* arenoso foram descritas camadas de arenito de cor rosa, quartzoso e localmente com uma incipiente estratificação cruzada, características semelhantes aos arenitos da Formação Botucatu. Importante é o fato de que a maioria das feições de interação entre as lavas e sedimentos ocorre na interface dos *intertraps* arenosos com os derrames vulcânicos (Figs. 12A e 12B).

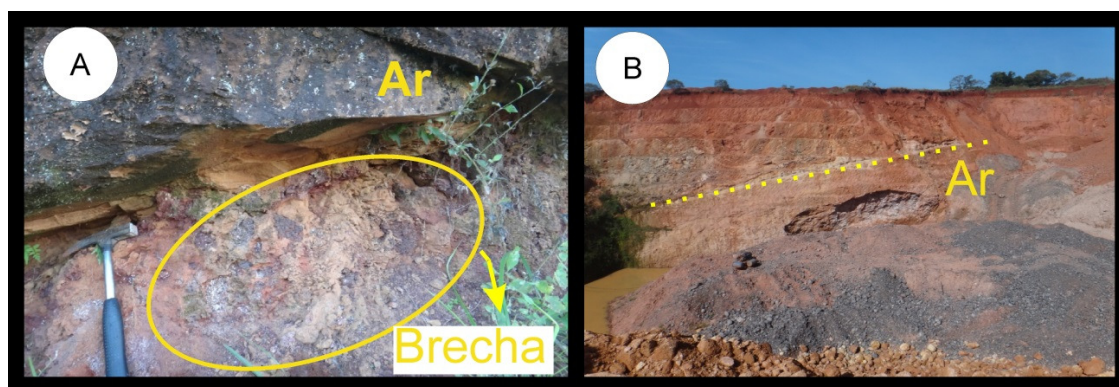


Figura 12: A) *Intertrap* arenoso que ocorre a uma cota aproximada de 150 m (coordenadas: 296269 E / 6766143 N), afloramento com aproximadamente 10 m de espessura. Detalhe das brechas que ocorrem no contato do arenito com o basalto; B) *Intertrap* arenoso (coordenadas: 282894 E / 6778650 N). A linha pontilhada indica o contato entre a rocha vulcânica e o arenito. Ar – arenito.

As feições de interação entre arenitos e as lavas de composição básica e ácida são amplamente distribuídas em toda a região de abrangência do DMSJ. Estas estão destacadas na figura 11 e constituem os diques de arenito, fraturas, geodos com sedimentos e as brechas, que posteriormente serão detalhadas.

5.2 Ágata

Os geodos preenchidos por ágata estão hospedados em um derrame basáltico (Fig. 9A), possuem forma elíptica-alongada (Figs. 13B e 13C) e diâmetro médio variando de 10 a 25 cm. Destaca-se que a interface rocha hospedeira-geodo é delimitada por um *halo* de aspecto argiloso, castanho–avermelhado e espessura média variável de 2 mm a 6 cm. (Fig. 13B). Não foi identificada nenhuma diferença marcante,

em termos composicionais, entre a rocha hospedeira e o halo de alteração. O argilomineral dominante em ambas as amostras é a esmectita. Este halo aparentemente é uma porção mais alterada da rocha, destacando-se pela cor mais acastanhada, provável maior teor de esmectita e conseqüentemente maior microporosidade.

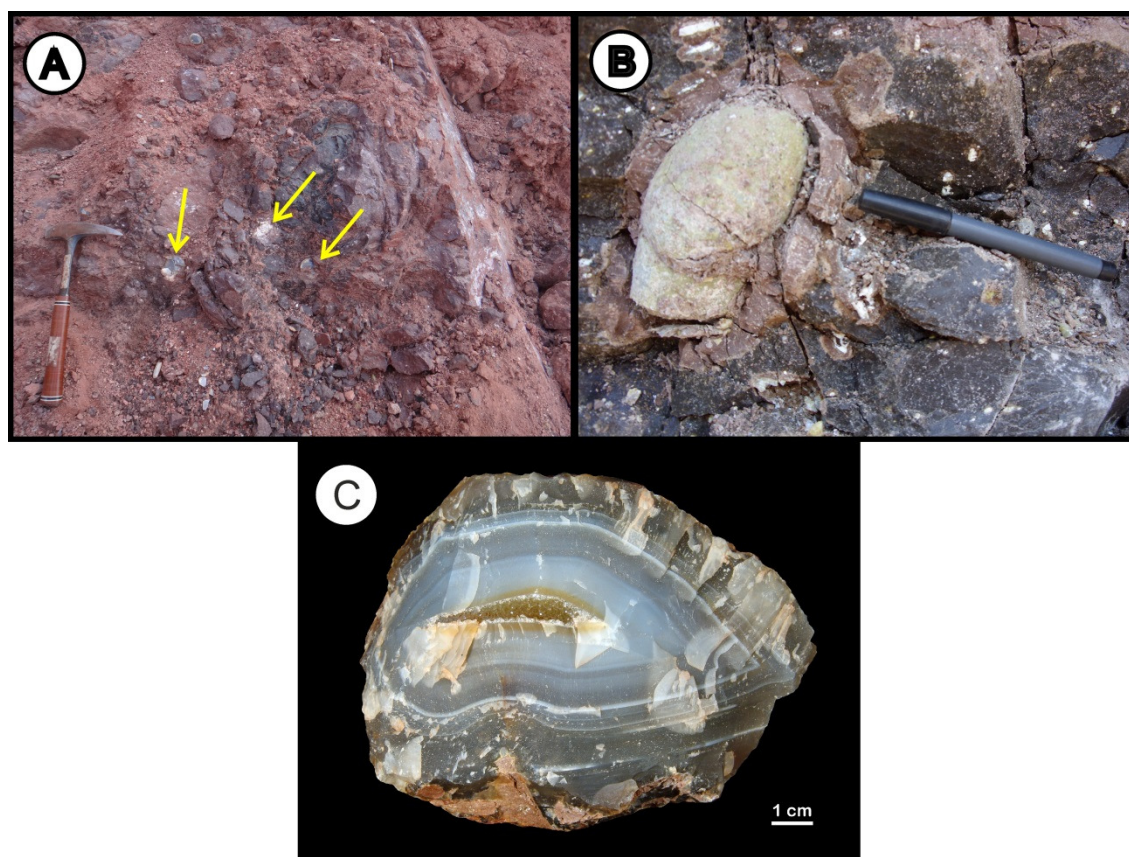


Figura 13: A) Afloramento do derrame basáltico portador de geodos de ágata. Martelo: 15 cm (coordenadas 282894 E / 6778650 N); B) detalhe do halo de alteração ressaltado pelo contraste na coloração com a rocha hospedeira; C) geodo de forma elíptica-alongada, preenchido por ágata.

Nos geodos, da borda para o centro, de uma forma geral, observa-se a seguinte sequência de preenchimento: calcedônia, opala, ágata, quartzo macrocristalino e em algumas situações, calcita. A ágata e o quartzo macrocristalino são as fases mais comuns, e volumetricamente mais importantes. Como quartzo macrocristalino, define-se o quartzo incolor, cujos cristais têm diâmetros que permitem a sua visualização macroscópica.

Os geodos com ágata apresentam variações no preenchimento e, de forma geral, quatro tipos são reconhecidos (Fig. 14):

- totalmente preenchidos, com alternância de uma camada espessa (até 6 cm) de ágata com uma camada de quartzo macrocristalino (2-5 cm). Nesta variedade de preenchimento também é comum a presença de opala. É o tipo dominante na região e a ágata do tipo Umbu ocorre associada com este padrão de preenchimento e, por isto, são valorizados (Fig. 14A);

- preenchimento com ocorrência pouco abundante; na porção mais externa há uma camada milimétrica de ágata seguida por uma camada mais espessa (até 15 cm) de quartzo macrocristalino, porção central do geodo sem preenchimento, o que faz com que este geodo tenha baixo valor comercial (Fig. 14B);

- aquele totalmente preenchido por ágata Umbu que é o mais valorizado (Fig. 14C);

- contendo opala e raramente calcita, associados com fina camada de ágata (Fig. 14D);

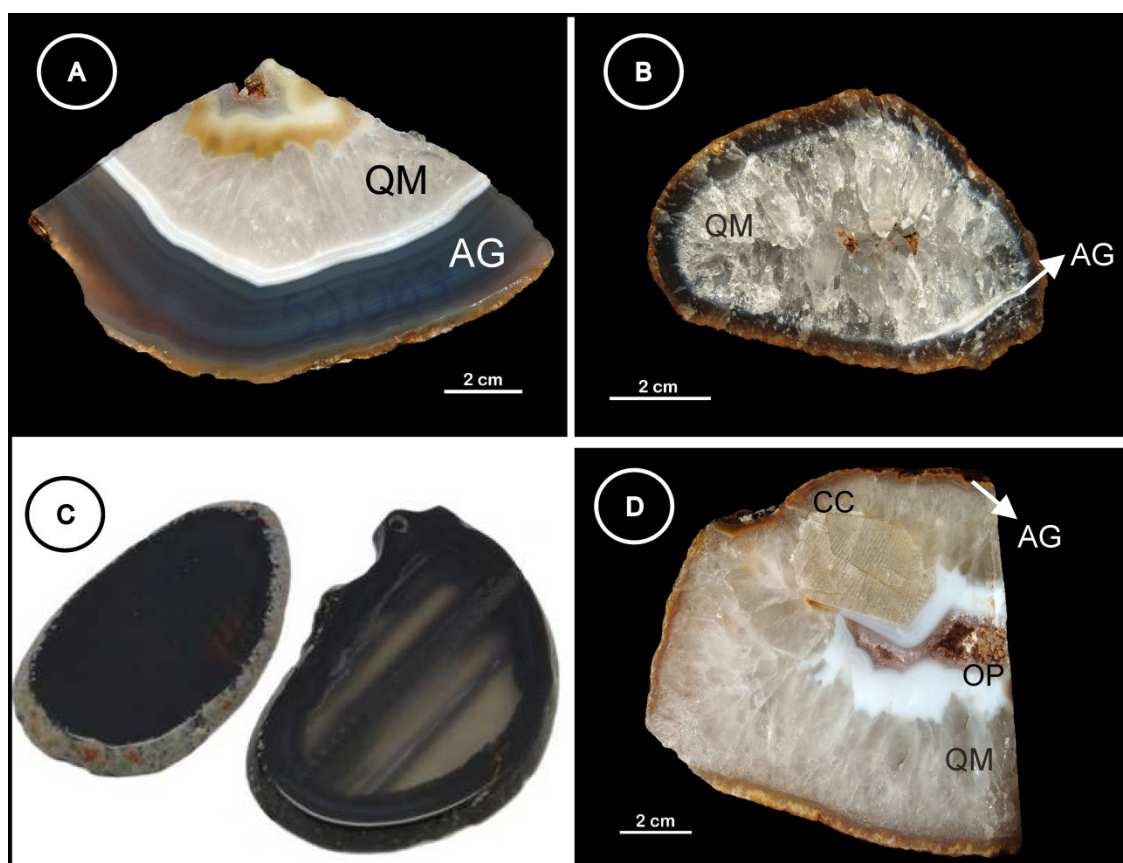


Figura 14: Diferentes tipos de preenchimentos dos geodos do DMSJ; A) totalmente preenchido por uma camada de ágata (AG) seguida por uma camada de quartzo macrocristalino (QM) e na porção mais interna opala (OP); B) parcialmente preenchido por ágata (AG) e quartzo macrocristalino (QM); C) preenchimento total por ágata Umbu; estes fragmentos de geodos apresentam 10 e 12 cm. D) da borda para o centro: camada milimétrica de ágata (AG) calcita (CC), quartzo macrocristalino (QM) e opala (OP).

Como característica macroscópica distintiva considera-se também o bandamento, que são as linhas provenientes da cristalização da sílica que se dispõem comumente de modo paralelo no interior dos geodos. As diferentes bandas são originadas pela cristalização de fibras de quartzo cripto a microcristalino em arranjos paralelos ou radiados, ou ainda quartzo microgranular. O bandamento é marcado pela alternância tanto da espessura como das tonalidades das bandas que variam de branco, cinza claro a cinza escuro. Como padrões macroscópicos de bandamento nos geodos foram reconhecidos: bandado (Fig. 15A), homogêneo (Fig. 15B) e complexo (Figs. 15C e D).

Os padrões de bandamento observados são coerentes com aqueles anteriormente descritos no DMSJ por Brum *et al.* (1998).

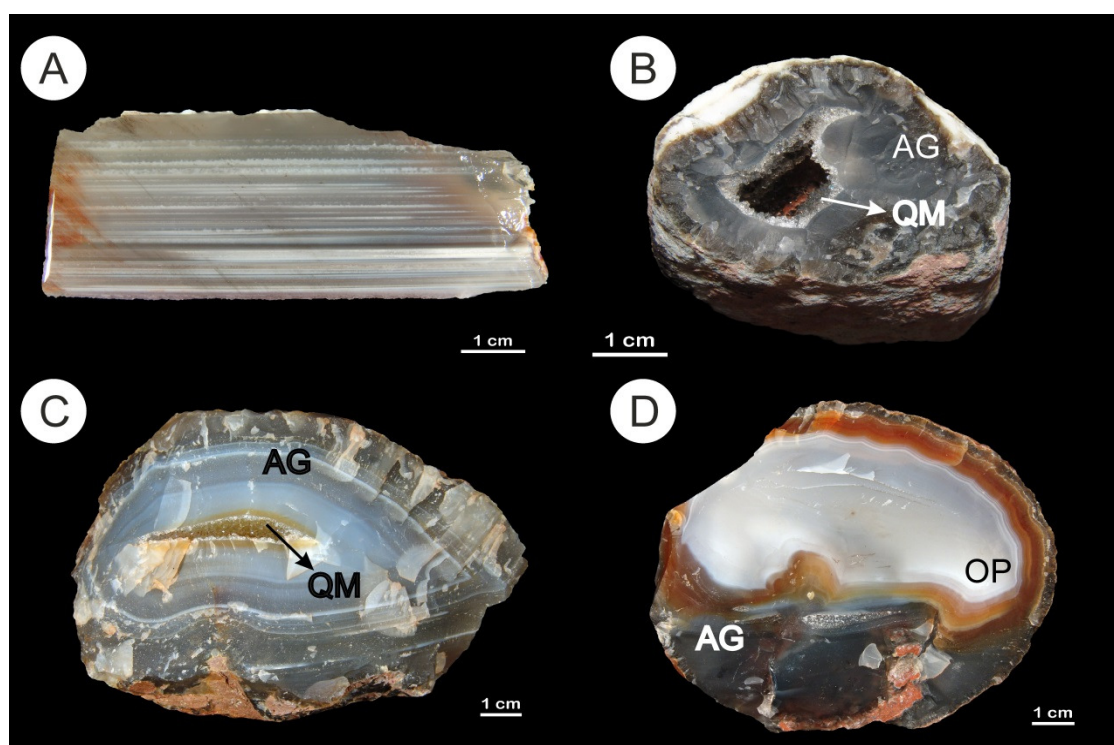


Figura 15: Padrões de bandamento dos geodos de ágata; A) fragmento de geodo bandado, constituído apenas por ágata. B) homogêneo com ágata (AG) e quartzo macrocristalino (QM) na porção interna do geodo. C) padrão complexo de bandamento, onde se destaca a ocorrência de ágata (AG) e pequenos cristais (2 – 3 mm) de quartzo macrocristalino (QM) no centro do geodo e D) fragmento de geodo representativo de um padrão complexo de bandamento, difere do anterior devido à presença de opala (OP) como preenchimento.

O bandamento também pode ser observado microscopicamente, pois as bandas são constituídas, da borda para o centro dos geodos, por agregados criptocristalinos de quartzo (Fig. 16A), agregados fibrosos orientados (calcedônia) (Fig. 16B). Os

agregados fibrosos caracterizam-se pela orientação, pois os seus eixos principais (“a”) são alongados, ortogonais ao padrão de bandamento e orientados em direção ao centro dos geodos. O quartzo microcristalino apresenta uma textura granular com grãos com dimensões inferiores a 20 µm conforme critérios de Lee (2008). O quartzo macrocristalino pode ser considerado como uma fase posterior associada, quase sempre num último estágio de cristalização e com grãos cujos cristais têm diâmetros que permitem a sua visualização macroscópica.

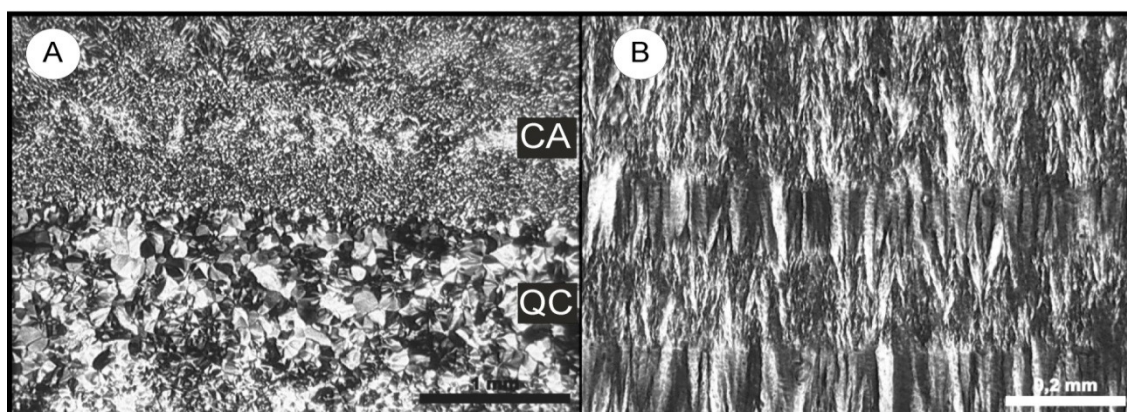


Figura 16: Fotomicrografias da ágata; A) agregados criptocristalinos de quartzo (QC) e agregados fibrosos orientados (CA) (LP, 25X); B) agregados fibrosos de calcedônia (LP, 50X).

Análises ao MEV e EDS mostram uma diferença composicional entre a ágata (AG) e o quartzo macrocristalino (QM), conforme a figura 17A.

No entanto, é do ponto de vista textural a diferença mais marcante, pois, conforme já fora observado na microscopia ótica, a banda de ágata (calcedônia) apresenta uma superfície plana e homogênea, resultado das dimensões e orientação das fibras. O quartzo macrocristalino tem aspecto rugoso, refletindo a diferença textural entre as fases silicosas, conforme se pode visualizar na figura 17B.

Os cristais de quartzo macrocristalino desenvolvem-se como uma fase contínua da cristalização da ágata (Fig. 17C) sempre em direção a porção central dos geodos e caracterizam-se pela ausência de impurezas químicas (Al e Fe) (Fig. 17D). Uma ocorrência importante a destacar é a ocorrência de cristais aciculares de goethita inclusos no quartzo macrocristalino, conforme pode se observado na figura 18. Para Schumann (2006) estas inclusões sólidas em gemas são comuns e caracterizam um corpo estranho ou uma irregularidade na rede cristalina dos minerais. Estas feições

podem ter seu surgimento associado aos processos de cristalização destes minerais hospedeiros ou também podem ter sido formados depois da sua cristalização através da percolação de fluidos em fraturas.

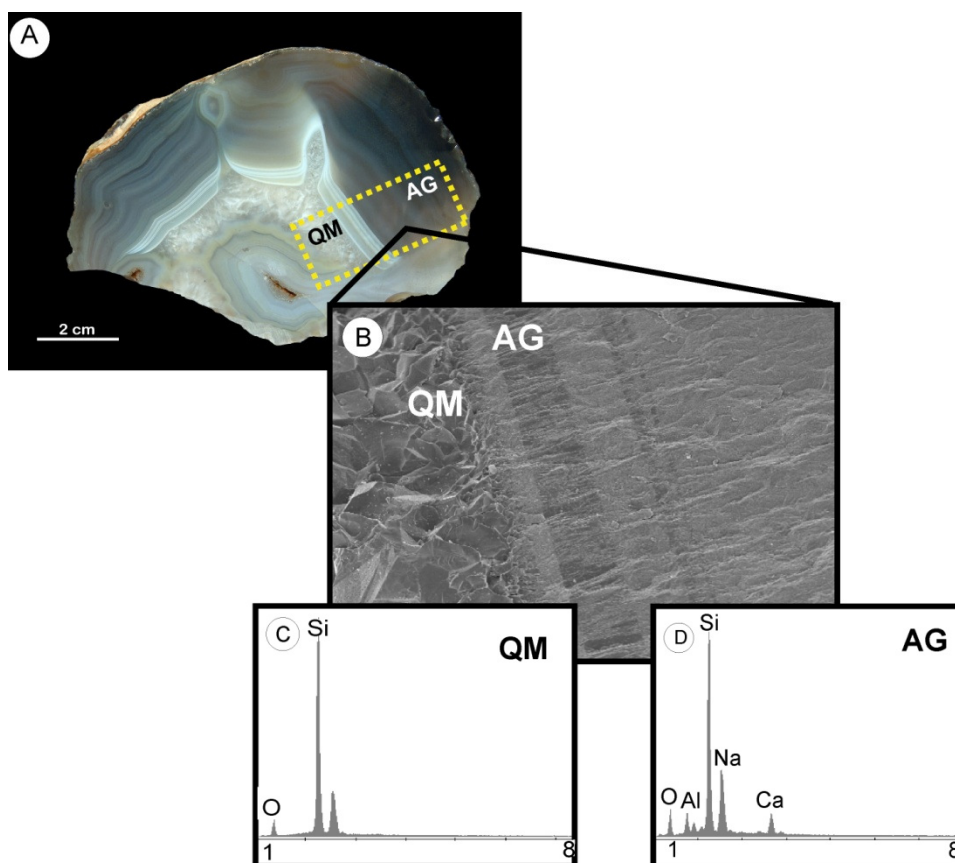


Figura 17: A) Fragmento de geodo destacando-se as áreas analisadas, QM (quartzo macrocristalino) e AG (ágata); B) detalhe ao MEV da transição entre a ágata, (AG) e o quartzo macrocristalino (QM), (170X); observar a diferença textural marcante entre as fases e o bandamento da ágata; C) espectro EDS para o quartzo macrocristalino; D) espectro EDS para a ágata onde se observam traços de Al, Na e Ca.

Diversos autores mostram que a ágata tem um grande número de microporos com diâmetros da ordem de $0,1 \mu\text{m}$, usualmente preenchidos por água (Midgley, 1951; Folk & Weaver 1952; Frondel, 1962; Heaney, 1994; Hurlbut & Switzre, 1980). Esta característica estrutural é muito importante, pois permite que este mineral seja submetido a processos de tingimento e tratamento térmico com o objetivo de melhor e/ou modificar a cor original consequentemente fazendo com que a ágata adquira um valor comercial mais elevado. Na ágata do DMSJ, tal propriedade pode ser observada através do imageamento em MEV, conforme pode-se observar na figura 18.

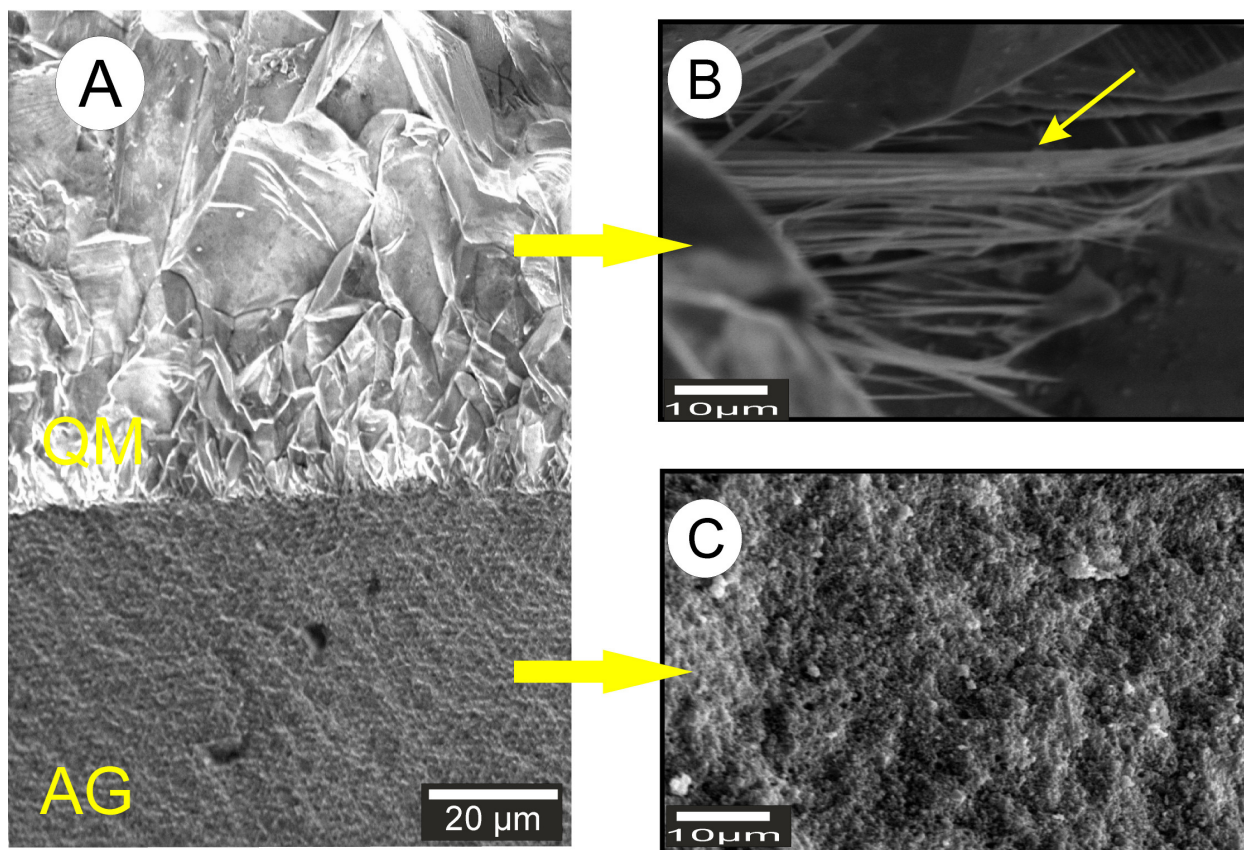


Figura 18: Fragmento de geodo visualizado em MEV. A) contato do quartzo macrocristalino (QM) e da ágata (AG) (534X); B) inclusões de goethita em quartzo macrocristalino; (2.110X); C) microporosidade da ágata (5.000X).




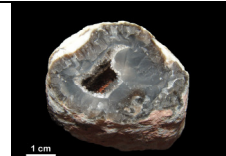
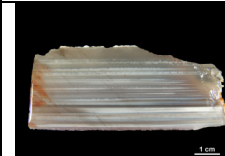
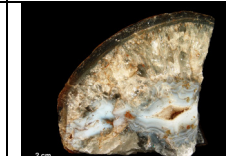
Análises químicas em amostras de ágata são apresentadas nas tabelas 5, 7 e 8. Os valores para SiO_2 variam de 92,52 a 97,95 (%) e são coerentes com os apresentados na literatura para amostras de ágata de outras regiões (Fron del, 1962; Parali *et al.* 2011).

Tabela 5: Análises químicas dos elementos maiores expressos em % em peso das amostras de ágata do DMSJ (n.d.= abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado).

	3A	3C	16	29	33	56	57	60	65	66	67	70
SiO₂	95,17	94,80	92,52	96,06	97,95	97,24	96,62	97,31	96,04	95,99	97,48	97,13
Al₂O₃	0,34	0,21	1,05	0,05	0,06	0,11	0,04	0,04	0,07	0,47	0,03	0,18
Fe₂O₃	2,21	1,12	0,91	3,44	1,37	2,10	2,54	1,27	1,47	0,82	1,38	1,40
MgO	0,04	0,03	0,15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	0,02
CaO	0,02	n.d.	0,24	n.d.	0,02	0,03	n.d.	0,02	0,03	0,15	0,02	0,05
Na₂O	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,09	0,02	0,04
K₂O	0,09	0,03	0,12	n.d.	0,01	0,03	0,01	0,01	0,02	n.d.	n.d.	n.d.
TiO₂	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P₂O₅	n.d.	n.d.	0,02	0,02	n.d.	0,01	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	0,01
MnO	0,02	0,01	0,04	0,04	0,02	0,02	0,03	0,04	0,02	0,03	0,02	0,02
Cr₂O₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,004	n.d.	0,003	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LOI	2,1	3,8	4,9	0,4	0,6	0,5	0,8	1,2	2,3	2,4	1,1	1,2
Total	100	100	100	100	100	100	100	99,99	100	99,98	100	100

Para facilitar a visualização e reconhecimento dos geodos analisados, as principais características dos exemplares de ágata estão representadas na tabela 6.

Tabela 6: Geodos com características de cor, bandamento e associação de polímeros de sílica diferenciados que foram selecionados para análise petrográfica, química e isotópica.

Amostra	3A	3C	16	29	33	56
						
Cor	Cinza claro	Branco leitoso	Branco leitoso	Azul-escuro	Cinza	Cinza claro
Bandamento	Bandado	Concêntrico	Homogêneo	Homogêneo	Bandado	Complexo
Associação	Ágata Quartzo Macrocrystalino	Ágata Quartzo Macrocrystalino	Ágata Quartzo macrocrystalino Calcita	Ágata Quartzo macrocrystalino	Somente ágata	Ágata Quartzo macrocrystalino


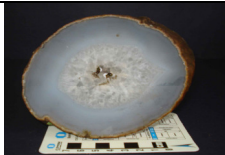
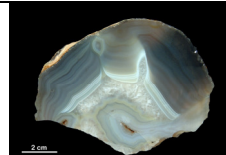


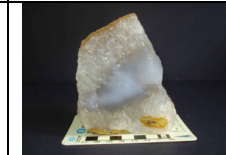
Amostra	57	60	65	66	67	70
						
Cor	Cinza claro	Branco leitoso	Cinza escuro	Cinza escuro	Cinza escuro	Branco leitoso
Bandamento	Bandado	Concêntrico	Concêntrico	Concêntrico	Concêntrico	Homogêneo
Associação	Ágata Quartzo macrocrystalino	Ágata Quartzo macrocrystalino	Ágata Quartzo macrocrystalino	Ágata Quartzo macrocrystalino	Ágata Quartzo macrocrystalino Opala	Ágata Quartzo macrocrystalino

Tabela 7: Análises químicas dos elementos traços expressos em ppm das amostras de ágata do DMSJ (n.d.= abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado).

	3A	3C	16	29	33	56	57	60	65	66	67	70
Cu	13,5	5,1	9,7	12,4	4,7	7,1	9,5	6,6	7,5	4,8	4,3	7,1
Pb	0,5	0,1	0,2	n.d.	n.d.	0,8	n.d.	n.d.	0,4	0,6	n.d.	0,9
Ni	4,3	1,5	1,3	5,5	1,9	3,1	4,0	2,0	3,2	2,5	1,7	2,8
As	1,5	1,0	0,6	1,5	0,5	0,9	0,9	0,8	0,8	n.d.	0,5	0,6
Ba	56	7	91	5	2	8	n.d.	58	20	85	2	65
Co	1,1	0,5	0,7	1,9	0,8	0,9	1,0	0,6	1,0	0,9	0,4	0,9
Ga	1,7	1,8	1,8	1,0	1,3	1,9	0,8	2,3	0,9	1,3	1,9	1,5
Nb	0,3	0,2	n.d.	n.d.	0,6	0,5	n.d.	0,2	0,1	0,1	n.d.	0,1
Rb	7,2	3,3	15,9	0,2	0,2	1,5	0,3	0,7	0,8	0,6	0,3	0,5
Sr	24,4	7,2	21,7	1,2	0,5	2,7	0,6	6,2	1,6	13,1	0,6	23,2
Th	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
U	3,2	7,3	n.d.	1,2	n.d.	n.d.	0,5	4,6	0,3	3,7	n.d.	2,3
Zr	1,9	0,8	0,9	0,6	0,9	3,4	0,5	2,3	1,7	12,9	0,2	2,7
Y	3,9	0,6	0,8	0,1	0,2	0,5	0,9	0,7	0,2	0,2	0,2	0,6

Tabela 8: Análises químicas dos elementos terras raras expressos em ppm das amostras de ágata

	3A	3C	16	29	33	56	57	60	65	66	67	70
La	0,2	n.d.	0,2	n.d.	0,2	0,9	n.d.	0,2	0,3	0,4	n.d.	0,1
Ce	0,9	0,5	0,3	n.d.	n.d.	2,0	n.d.	0,2	0,6	1,4	n.d.	0,3
Pr	0,11	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	0,20	n.d.	0,03	0,04	0,04	n.d.	0,05
Nd	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sm	0,09	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	0,12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,05
Eu	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gd	0,10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tb	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.
Dy	0,27	0,07	0,08	n.d.	n.d.	0,06	0,07	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ho	0,09	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Er	0,31	0,07	n.d.	n.d.	0,05	0,04	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,04
Tm	0,07	0,01	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Yb	0,47	0,10	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	0,10	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	0,06
Lu	0,07	0,02	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Marcantes são os valores de LOI (perda ao fogo), pois variam de 0,4 a 4,9 (%). Amostras de ágata de procedências e idades distintas também apresentam variação considerável nos teores de LOI (Frondel, 1962, Hatipoğlu *et al.*, 2011, Paralı *et al.*, 2011). Outra particularidade, no caso das ágatas do DMSJ, é a correlação entre os teores de SiO₂ e o LOI (Tab. 5) conforme apresentado na figura 19. Observa-se que as ágatas com menor teor em SiO₂ apresentam não só os maiores valores para LOI, mas também as maiores concentrações de impurezas sob a forma de elementos maiores e traços conforme sugerido por Constantina & Moxon (2010) e verificado nos resultados da tabela 5 (amostras 16, 3A e 3C). Este comportamento também é observado nas amostras de ágata da Romênia, estudadas por Iancu *et al.* (2009).

As amostras 16, 3A e 3C são exemplares de ágata branco-leitosas, possuem um padrão homogêneo de bandamento e têm em comum teores baixos de SiO₂, e elevados de Al₂O₃ e LOI.

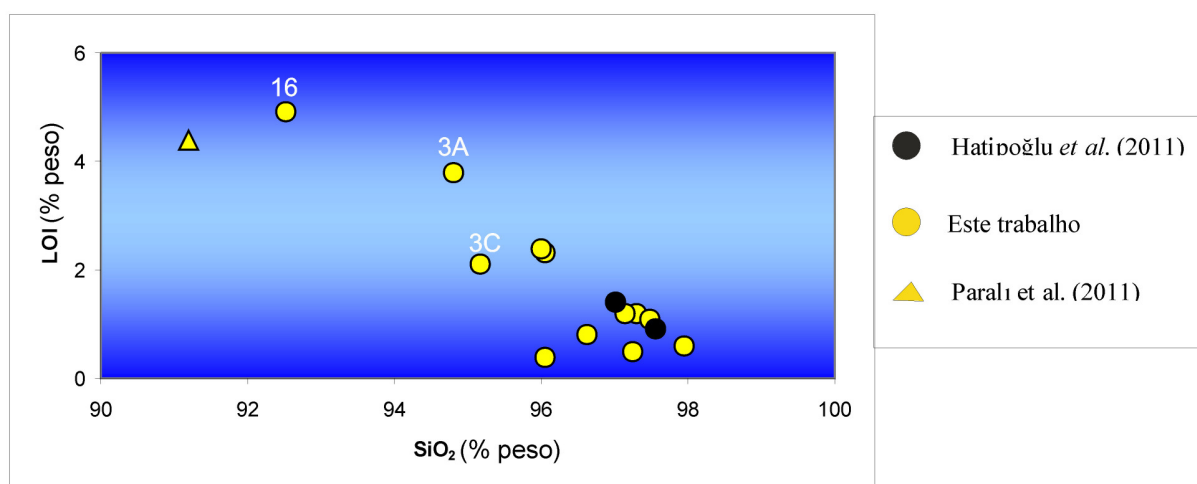


Figura 19: Diagrama LOI vs SiO₂ comparando as amostras de ágata do DMSJ e dados da literatura (Hatipoğlu *et al.*, 2011, Paralı *et al.*, 2011).

Além disso, as amostras de ágata dos diferentes geodos do DMSJ, de uma maneira geral, mostram variações significativas nos conteúdos de Al, Fe, Cu, Ni e Ba, entre outros.

De uma forma geral, os valores para o Fe₂O₃ e para o Al₂O₃ nas amostras analisadas podem ser considerados como relativamente elevados quando comparados com os outros óxidos (Tab. 5). Merino *et al.* (1995) reporta que a Si⁴⁺ pode ser substituída em diferentes graus e em diferentes sítios da ágata por elementos tais como o Al³⁺ e o Fe³⁺ nas fibras que estão se desenvolvendo. Consequentemente há um

déficit na carga, e os íons monovalentes como o K^{+1} e o Na^{+1} podem entrar na estrutura para compensar o balanço de carga. As amostras do DMSJ mostram que aos maiores teores relativos de Al_2O_3 são associados os valores mais elevados de K_2O e Na_2O , como por exemplo, a amostra 16 (Fig. 20).

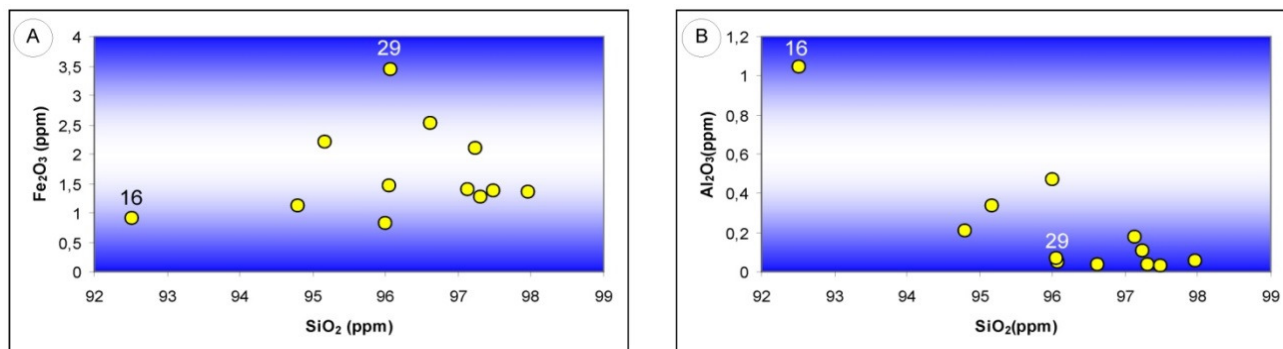


Figura 20: Diagramas de correlação para as amostras de ágata; A) SiO_2 vs Fe_2O_3 ; B) SiO_2 vs Al_2O_3 (16 e 29 correspondem as amostras conforme tabela 5).

Götze *et al.* (2001) também propõem que o teor de Al_2O_3 é um indicador da temperatura de formação da ágata embora outros autores (Moxon, 2002; Lee, 2008) não tenham observado esta associação. No caso das ágatas do DMSJ, somente a amostra 16 (Tab. 5) que apresenta o maior teor de Al_2O_3 e a menor temperatura de cristalização (1,05% e 23^oC, respectivamente) poderia indicar algum tipo de associação.

Ao observar os elementos menores, percebe-se que o U se destaca por apresentar teores mais elevados se comparado a outros elementos, além de uma ampla variação entre as amostras: (0,1 a 7,3 ppm) (Tab. 7).

Para as amostras de ágata analisadas, os resultados de elementos terras raras apresentam concentrações, em sua maioria, abaixo do limite de detecção (Tab. 7). Isto contrasta com outros estudos em que os elementos terras raras apresentaram uma concentração razoável permitindo inclusive a sua normalização (Götze *et al.*, 2001). Nas amostras de ágata do DMSJ, em raras amostras, somente é possível verificar que o somatório dos ETR leves ($\Sigma ETRL$) é superior ao somatório dos ETR pesados ($\Sigma ETRP$). Morgan & Wandless (1980) mostram que os ETR leves tendem a substituir os cátions maiores como o Ca^{2+} e o Ba^{2+} . De uma forma muito geral pode-se ver que aquelas amostras com maior teor de ETR leves também apresentam os maiores valores para o Ba^{+2} (ver Tab. 7).

Em relação às análises por difração de raios X, percebe-se uma diferença marcante entre os difratogramas das amostras 16 e 29. A amostra 16 apresenta um pico indicativo da presença de cristobalita associada com o quartzo (ágata) (Fig. 21A). A cristobalita, no entanto, não ocorre na amostra 29, que é considerada uma ágata “pura” (Fig. 21B).

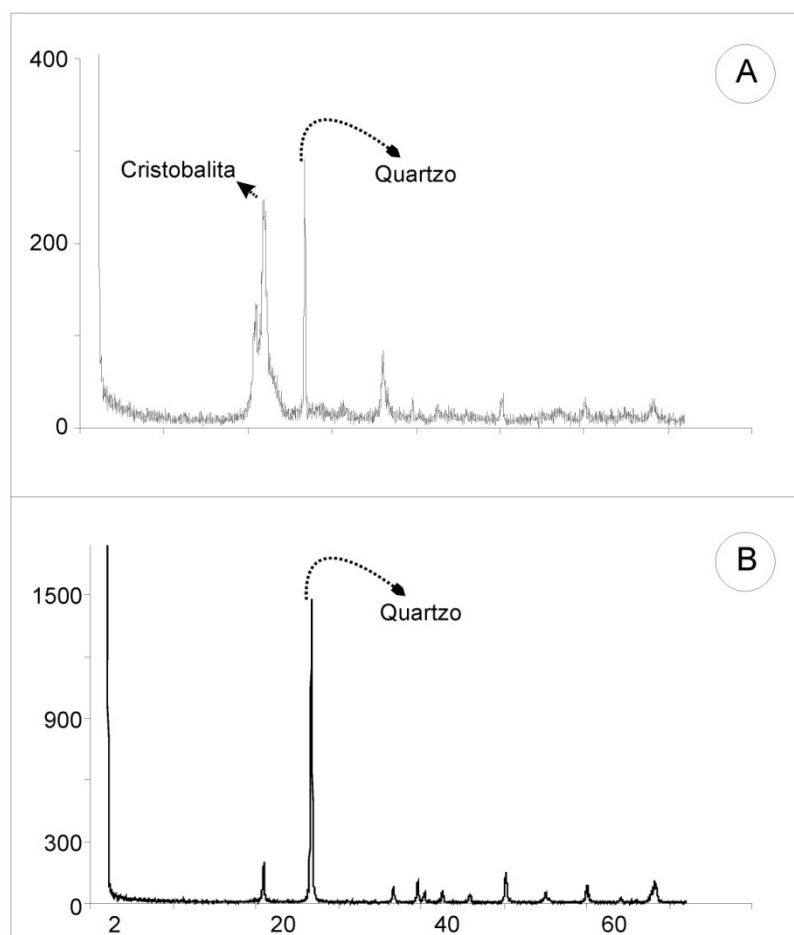


Figura 21: Difratogramas; A) presença de cristobalita associada com a ágata (amostra 16); B) ágata “pura”, onde somente é identificado quartzo no difratograma (amostra 29).

No sentido de verificar a diferença em termos de tamanho de cristais e fibras foi aplicada a equação de Scherrer (1918, *apud* Langford and Wilson, 1978) que resultou em valores variando de 37 a 60 nm (Tab. 9). Estes valores foram interpretados como correspondendo ao diâmetro médio das partículas individuais ($C_{S(101)}$), refletindo a diferença na cristalinidade observada nas bandas (Tab. 9).

Tabela 9: Resultados da aplicação da Equação de Scherrer (1918, *apud* Langford & Wilson, 1978) nas amostras de ágata do DMSJ; (FWHM (β) = medida da largura do pico de difração a meia altura e $C_{s(101)}$ = diâmetro médio das partículas individuais).

Amostra	FWHM (β)	$C_{s(101)}$ (nm)
3A	0,29 ^o	29
65	0,23 ^o	37
60	0,20 ^o	42
29	0,20 ^o	42
16	0,19 ^o	44
67	0,14 ^o	60
57	0,14 ^o	60
33	0,14 ^o	60

Seguindo o modelo proposto por Constantina & Moxon, (2010) para a diferenciação do grau de cristalinidade da ágata, com base nos valores obtidos, optou-se por considerar dois grupos distintos:

- com valores de 60 nm, indicando alta cristalinidade;
- com valores entre 29 - 45 nm, considerados como indicativos de baixa-média cristalinidade.

Constatou-se que no grupo com valores indicativos de alta cristalinidade, os valores de LOI são inferiores e o teor de sílica é mais elevado (médias entre 0,6 – 1,1% peso e 97 - 98% peso, respectivamente). No grupo considerado de baixa-média cristalinidade, os valores de LOI estão entre 1,2 – 4,9% e os valores de SiO₂ variam de 92 a 97%. Pode-se observar este comportamento em todos os exemplares de ágata analisados, com exceção da amostra 29 (ver Tab. 5), cujo teor de LOI é muito abaixo do padrão que se observa nas demais. Esta amostra corresponde à ágata Umbu com comportamento geoquímico diferenciado, pois além de ter elevada concentração de

Fe₂O₃ (3,44% peso), o somatório dos elementos traço Ni, Co e Cu apresenta valor relativamente elevado (19,8%) (ver Tab 7).

Como as amostras analisadas apresentam características marcantes e diferenciais (por exemplo, amostras 16 e 29), foram realizadas determinações de temperatura com base na assinatura isotópica do O para as diferentes fases de preenchimento (ágata e quartzo macrocristalino). Os valores obtidos variam de 24,0 a 30,51 ‰ (Tab. 10).

A inferência da temperatura de cristalização foi obtida através da equação proposta por Clayton *et al.* (1972) e os resultados obtidos estão expressos na tabela 10.

Tabela 10: Resultados do cálculo de temperatura com base na relação isotópica do oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) nos cristais de quartzo macrocristalino (QM) e ágata (AG); T° C indica a temperatura em graus Celsius.

Amostra	Mineral	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}(\text{‰})$	T° C		
			Água meteórica (-5‰)	Água meteórica (-10‰)	Água magmática (8‰)
31A	QM	24,25	50	28	144
13A	QM	24,00	51	29	147
22A	QM	24,01	51	29	147
16	AG	30,51	23	65	91
32C	AG	26,38	40	20	124
23	AG	26,50	40	19	123
32B	AG	25,60	44	22	131
33	AG	24,08	51	28	146
29	AG	21,41	65	39	178

O parâmetro necessário para o cálculo da temperatura é o valor previsto para a composição isotópica do fluido responsável pela mineralização. Em trabalhos anteriormente realizados em mineralizações com condições geológicas semelhantes, tradicionalmente tem-se utilizado o valor -5‰ (Juchem, 1999; Duarte, 2008). Este valor corresponde a assinatura isotópica atual para a água do Rio Jacuí que banha o DMSJ proposto por Matzui *et al.* (1974). Adicionalmente foi realizado o cálculo com outros valores para fins de comparação: água meteórica com uma composição isotópica de -10‰ (valor inferido para águas meteóricas de maior latitude) e + 8‰, valor considerado para um fluido magmático, assim como Götze *et al.* (2009). Com base nos resultados (Tab. 10), foram consideradas as temperaturas obtidas com o valor de -5‰ como o mais provável. Com base neste valor, a temperatura de cristalização da ágata do DMSJ varia de 23° a 65° C, valores relativamente baixos. Os resultados obtidos com o valor de -10‰ (6° a 39° C, Tab. 10) são muito inferiores e, considerados inviáveis e o valor de 8‰ (91° a 178° C), ao contrário, resulta em valores muito elevados em relação ao que tem sido proposto na literatura (Fallick *et al.*, 1985; Landmesser, 1988; Harris, 1989). A temperatura de 23° C é muito baixa, superficial, porém valores similares foram obtidos Götze *et al.* (2001). Este autor também utilizou isótopos de oxigênio para o cálculo da temperatura e analisaram ágatas da Namíbia, coletadas em ambiente vulcânico análogo ao DMSJ.

5.3 Rochas vulcânicas

No DMSJ os geodos preenchidos com a ágata acima caracterizada estão hospedados em rochas vulcânicas de composição basáltica e dacítica (Fig. 22).

Embora amostras dos diferentes derrames da região de Salto do Jacuí tenham sido analisadas, a ênfase foi dada ao DMSJ, onde as rochas foram caracterizadas por petrografia, análise química e isotópica. Desta maneira, foram reconhecidos:

- **dacito**, (derrame 5, Fig. 22) fraturado, cor preta, apresenta microfraturas e algumas vesículas, onde se observa fino halo silicoso (opala). Textura afírica a subafírica, matriz predominantemente vítrea com alguns cristálitos de feldspato alcalino, plagioclásio e quartzo, que inclusive podem formar pequenos agrupamentos. Piroxênios são observados de maneira subordinada. Fenocristais subédricos a anédricos de feldspato alcalino e piroxênio. Minerais opacos e óxidos de ferro abundantes também estão observados e quase sempre ocorrem com feições de reação, tais como bordas corroídas e reentrâncias da matriz vítrea.

- **basalto vesicular** (derrame 6, Fig. 22) fraturado, cor cinza claro a avermelhado, quando alterado, textura glomeroporfírica com fenocristais de plagioclásio (< 1cm) imersos em matriz vítrea rica em cristálitos de plagioclásios e secundariamente piroxênios, sem uma orientação preferencial (Fig. 22A e 22B). Observam-se ainda, minerais opacos com diâmetro inferior a 0,2 mm. Característica marcante para este derrame é a presença de um expressivo volume de vesículas, preenchidas ou parcialmente preenchidas por argilominerais, zeolitas e calcita.

O derrame dacítico (derrame 7, Fig. 22) culmina a sequência vulcânica descrita no DMSJ. Fraturas preenchidas por argilominerais e calcita são comuns e estão presentes tanto na base como no topo deste derrame. Uma característica importante é a intensidade da dissolução da matriz vítrea, que fica evidenciada pela formação de cavidades, conforme se observa na figura 22A.

Michelin, C. R.L 2014. *Ágata do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (Rio Grande do Sul, Brasil) uma caracterização com base em técnicas stratigráficas, petrográficas, geoquímicas e isotópicas. Tese de Doutorado - UFRGS*

Todos os derrames investigados exibem alguma feição de alteração, evidenciado pela formação de uma mineralogia secundária. Cabe destacar que o derrame basáltico vesicular portador dos geodos com ágata, é mais alterado do que os dacíticos que compõem o DMSJ. Neste sentido, fica evidenciado que as zonas de maior alteração são aquelas onde os derrames exibem maior concentração de vesículas e microfraturas, conferindo a estas porções maior possibilidade de circulação de fluidos o que facilita o processo de alteração e dissolução da matriz vítrea.

Derrames com feições de alteração mais proeminentes, em geral, caracterizam-se por um valor de LOI relativamente elevado como, por exemplo, a amostra 44C (Tab. 11). Nesta amostra, ao observar-se a lâmina petrográfica é possível constatar que o piroxênio está alterado, e em algumas porções observa-se corrosão deste mineral e alteração para esmectita (derrame 5, Fig. 22).

No basalto portador da mineralização, o argilomineral presente na fração fina, segundo a análise por difratometria de raios X é a esmectita (Fig. 23). A esmectita é um argilomineral normalmente associado a processos de alteração em rochas vulcânicas básicas.

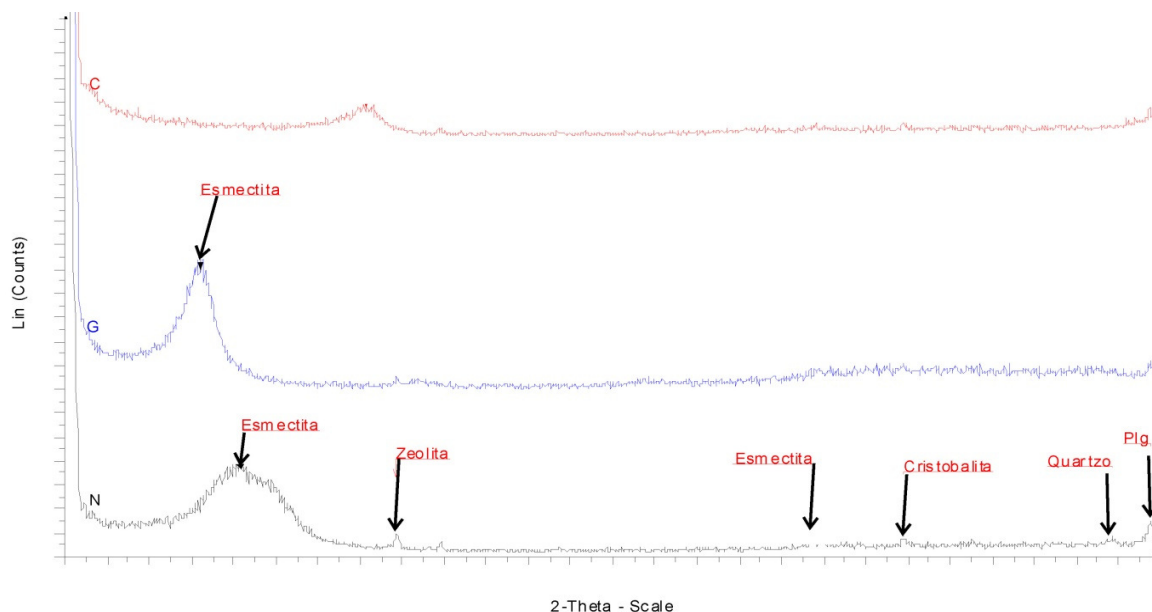


Figura 23: Difratoformas para a fração fina do basalto mineralizado identificando a esmectita como o argilomineral predominante (N – amostra natural; G – amostra glicolada e C – amostra calcinada).

Acompanhando as análises petrográficas e por difração de raios X foram realizadas análises químicas nas amostras das rochas vulcânicas do DMSJ (Tabelas 11, 12 e 13). As amostras que foram analisadas quimicamente podem ser observadas na figura 24.

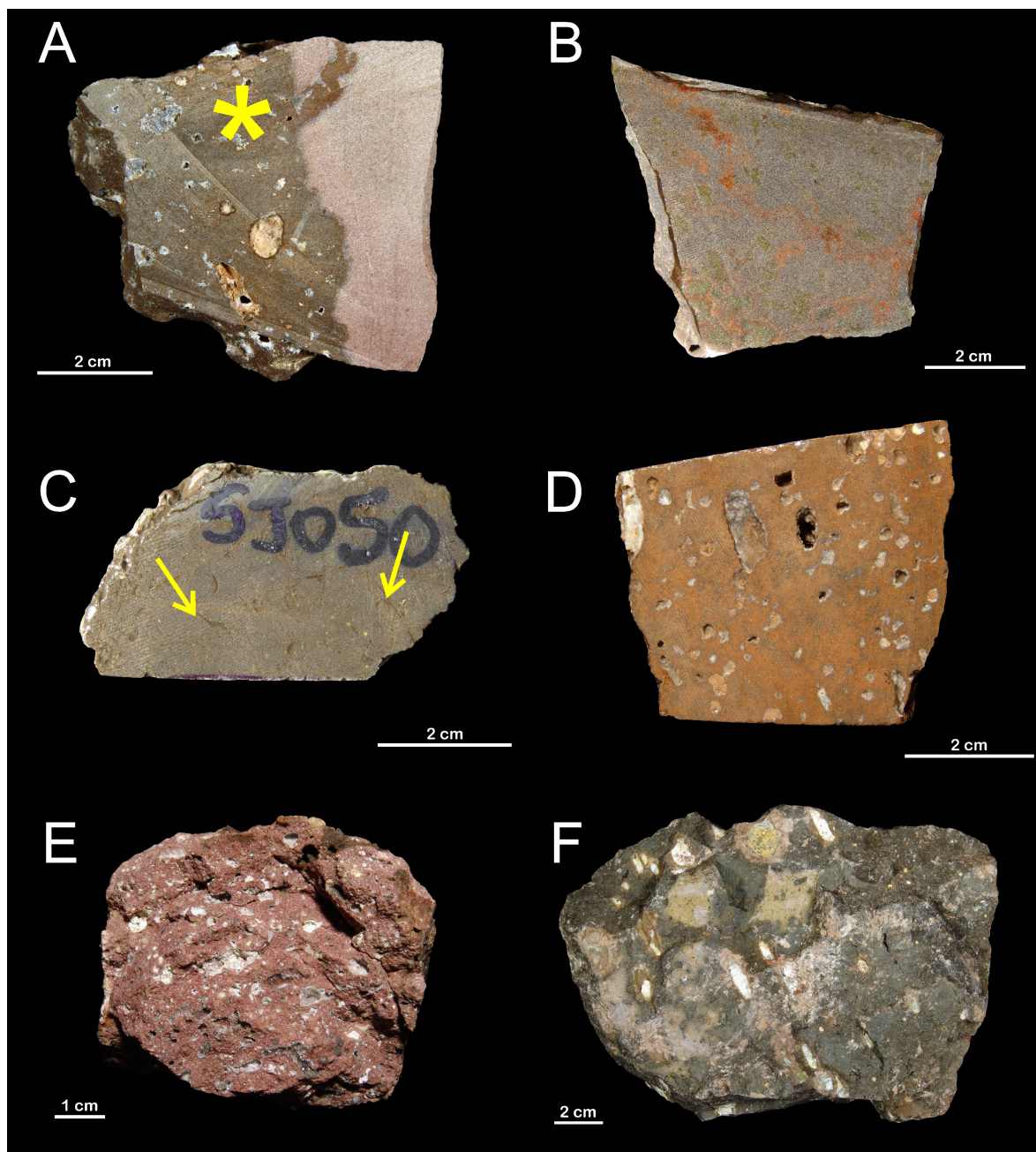


Figura 24: Amostras selecionadas para análises químicas; A) com interação entre lava e sedimento; a porção analisada corresponde ao basalto vesicular e identificada pelo asterisco. (amostra 44A - coordenadas 322970 E / 6727702 N); B) Basalto maciço com oxidações (amostra 43 - coordenadas 322970 E / 6727702 N); C) Dacito com microfraturas (indicadas pelas setas) (amostra 50 - coordenadas 282894 E / 6778650 N); D) Basalto vesicular (amostra 44C - coordenadas 322970 E / 6727702 N); E) Dacito vesicular e alterado (amostra 54 - coordenadas 303574 E / 6745403 N); F) Dacito vesicular (amostra 1C - coordenadas 282894 E / 6778650 N).

Tabela 11: Resultados das análises químicas dos elementos maiores expressos em % em peso das amostras de rochas vulcânicas do DMSJ (n.d.= abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado). Bas – basalto; Dac – dacito.

	44A	43	44C	50	54	1C
	Bas	Bas	Bas	Dac	Dac	Dac
SiO ₂	50,88	52,98	50,60	67,60	69,13	65,38
Al ₂ O ₃	12,35	12,38	12,24	12,22	12,60	12,65
Fe ₂ O ₃	14,38	14,93	14,05	5,14	5,49	6,26
MgO	3,24	3,00	3,45	0,71	0,54	1,37
CaO	7,09	6,85	6,31	2,03	1,01	3,27
Na ₂ O	1,62	2,38	1,56	2,59	2,23	3,04
K ₂ O	1,53	1,76	1,62	3,69	5,31	3,01
TiO ₂	1,82	1,86	1,82	0,67	0,69	0,91
P ₂ O ₅	0,21	0,21	0,21	0,19	0,21	0,25
MnO	0,16	0,18	0,12	0,08	0,09	0,09
Cr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LOI	6,4	2,1	7,6	4,9	2,5	3,6
Soma	99,67	99,67	99,64	99,81	99,78	99,82

Tabela 12: Resultados das análises químicas dos elementos traços expressos em ppm das amostras de rochas vulcânicas do DMSJ (n.d.= abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado). Bas – basalto; Dac – dacito.

	44A	43	44C	50	54	1C
	Bas	Bas	Bas	Dac	Dac	Dac
Ba	563	468	656	650	709	515
Be	1	2	1	4	5	3
Co	42,3	45,7	41,7	4,6	4,9	11,3
Cs	1,6	3,2	2,1	11,0	8,1	9,1
Ga	19,8	20,8	18,8	17,9	17,7	18,1
Hf	4,8	5,5	5,1	8,2	8,9	6,2
Nb	12,3	13,6	12,9	24,9	24,8	20,4
Rb	46,5	85,7	46,6	242,5	211,2	193,0
Sn	2	2	2	7	7	6
Sr	368,1	216,5	426,2	114,8	69,4	151,2
Ta	0,8	0,9	0,8	2,0	1,9	1,7
Th	7,6	7,8	7,6	17,3	19,2	12,9
U	1,6	1,9	1,7	5,9	5,9	4,6
V	508	543	500	17	26	79
W	<0,5	0,6	<0,5	2,3	2,5	2,8
Zr	167,1	182,3	177,6	294,8	304,5	220,8
Y	33,8	34,3	33,7	49,7	69,6	35,0
Mo	0,4	0,9	0,5	0,6	1,8	0,3
Cu	115,3	113,5	107,0	12,5	20,5	33,8
Pb	9,7	3,2	8,6	1,9	4,0	3,1
Zn	67	54	83	37	83	24
Ni	6,0	5,3	7,9	1,2	2,2	2,0
As	0,5	n.d.	0,6	n.d.	4,4	1,2
Cd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,2	n.d.
Bi	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,2	0,1
Ag	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Au	n.d.	2,6	1,1	<0,5	0,6	1,7
Hg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Se	0,5	0,6	0,6	n.d.	0,7	n.d.
Ni	22	20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabela 13: Resultados das análises químicas dos elementos terras raras expressos em ppm das amostras de rochas vulcânicas do DMSJ (n.d.= abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado). Bas – basalto; Dac – dacito.

	44A	43	44C	50	54	1C
	Bas	Bas	Bas	Dac	Dac	Dac
La	26,5	28,0	27,4	49,1	55,7	35,5
Ce	57,4	60,7	58,8	97,5	108,7	74,7
Pr	7,09	7,45	7,27	12,41	14,78	9,50
Nd	29,5	29,7	28,4	48,2	60,4	36,1
Sm	6,05	6,30	6,11	9,63	11,91	7,21
Eu	1,52	1,65	1,57	1,77	2,16	1,42
Gd	6,18	6,41	6,25	9,21	12,89	6,74
Tb	1,04	1,08	1,04	1,56	2,12	1,14
Dy	6,17	6,15	5,75	8,75	11,81	6,44
Ho	1,19	1,23	1,25	1,73	2,46	1,21
Er	3,37	3,59	3,42	4,95	7,10	3,44
Tm	0,51	0,53	0,51	0,74	1,02	0,52
Yb	3,30	3,45	3,16	4,74	6,66	3,23
Lu	0,47	0,49	0,49	0,71	1,01	0,48

Para fins de classificação química, os resultados foram plotados no diagrama $[\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}(\%)]$ vs $\text{SiO}_2(\%)$ proposto por Cox *et al.* (1979) (Fig. 25), confirmando o observado na análise petrográfica, ou seja, a presença de basaltos e dacitos no DMSJ.

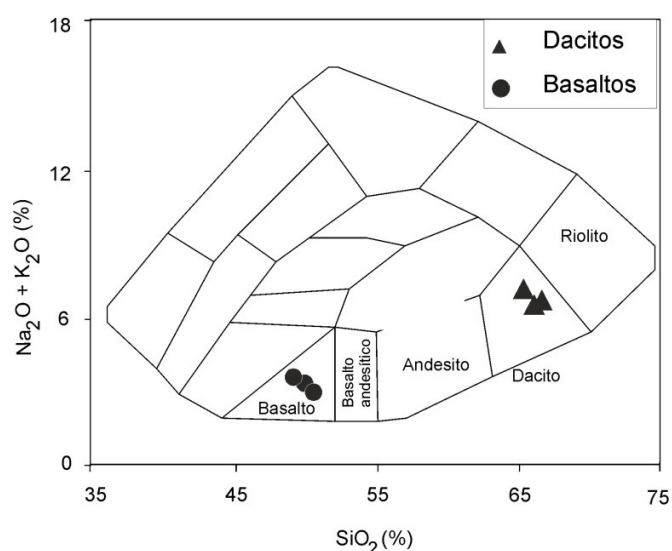


Figura 25: Diagrama $[\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}(\%)]$ vs $\text{SiO}_2(\%)$ obtido para as rochas vulcânicas do DMSJ (segundo Cox *et al.*, 1979).

As amostras classificadas como dacitos (amostras 50, 54 e 1C da Tab. 10) correspondem aos dacitos do tipo Palmas, subgrupo Jacuí de Nardy *et al.* (2008), cuja característica principal é o elevado valor de TiO_2 ($\geq 0,90\%$). As amostras de basaltos (44, 43 e 44C Tab. 10) correspondem ao tipo Esmeralda, baixo TiO_2 ($\leq 0,90\%$) conforme Peate *et al.* (1992).

As rochas vulcânicas têm uma característica comum que é o teor intermediário de álcalis conforme o diagrama [$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}(\%)$ vs $\text{SiO}_2(\%)$] proposto por Irvine & Baragar (1971) (Fig. 26). Neste diagrama, tanto os basaltos como os dacitos plotam no campo da série sub-alcálica, embora os dacitos apresentem um leve enriquecimento em álcalis e sílica, como é esperado.

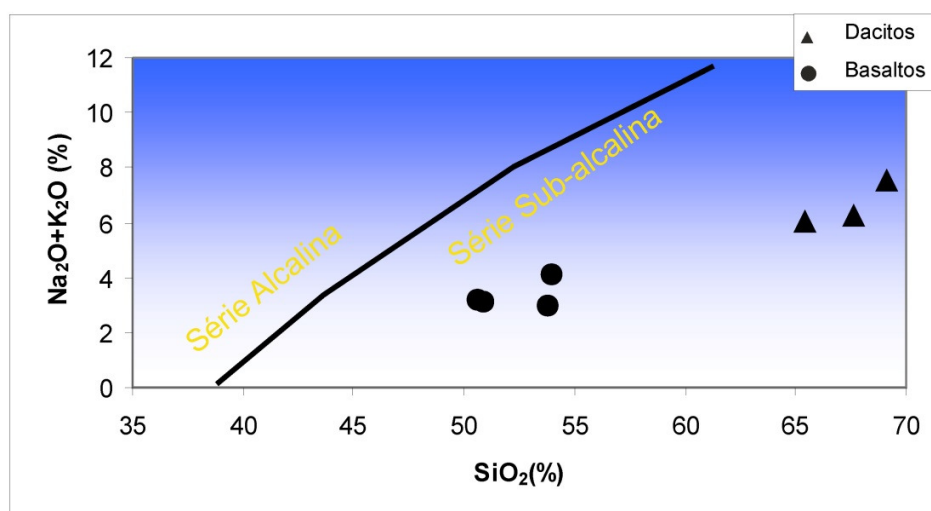


Figura 26: Diagrama [$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}(\%)$ vs $\text{SiO}_2(\%)$] para amostras de dacitos e basaltos do DMSJ (segundo Irvine & Baragar, 1971).

Em relação ao Fe_2O_3 , e MgO , observa-se que os basaltos têm enriquecimento nestes óxidos enquanto os tipos mais ácidos (dacitos) apresentam uma evolução com empobrecimento nestes elementos.

Para a construção dos diagramas binários foi considerado o SiO_2 como índice de diferenciação visto seu interesse no seu comportamento na região do DMSJ devido a sua possível associação com a formação da ágata (Fig. 27).

Os basaltos têm menores teores de SiO_2 , Na_2O , K_2O , Zr, Nd e La que, por sua vez, encontram-se enriquecidos nos dacitos. O Al_2O_3 apresenta teores semelhantes entre os duas litologias (Fig. 23).

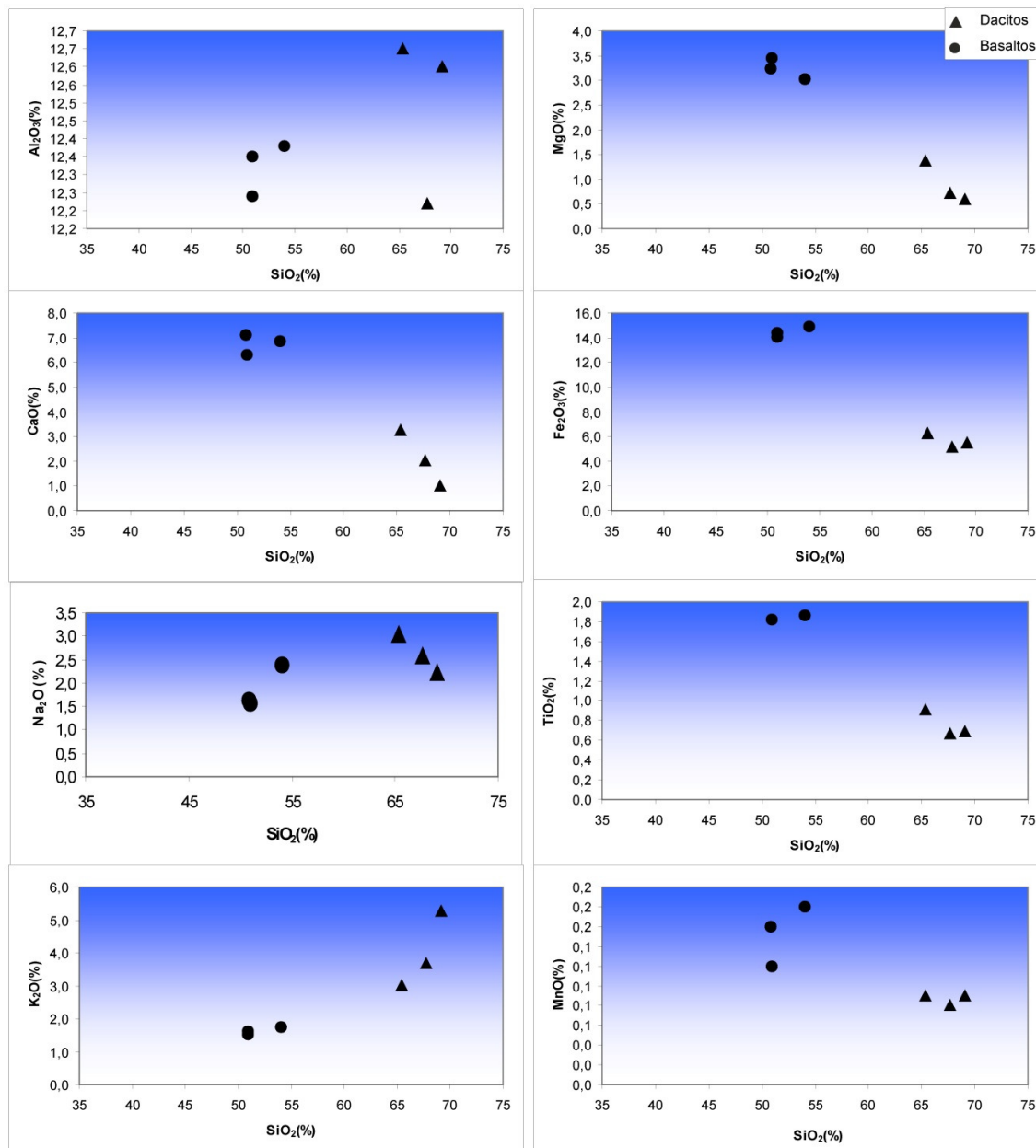


Figura 27: Diagramas binários dos elementos maiores vs SiO_2 para as rochas vulcânicas do DMSJ.

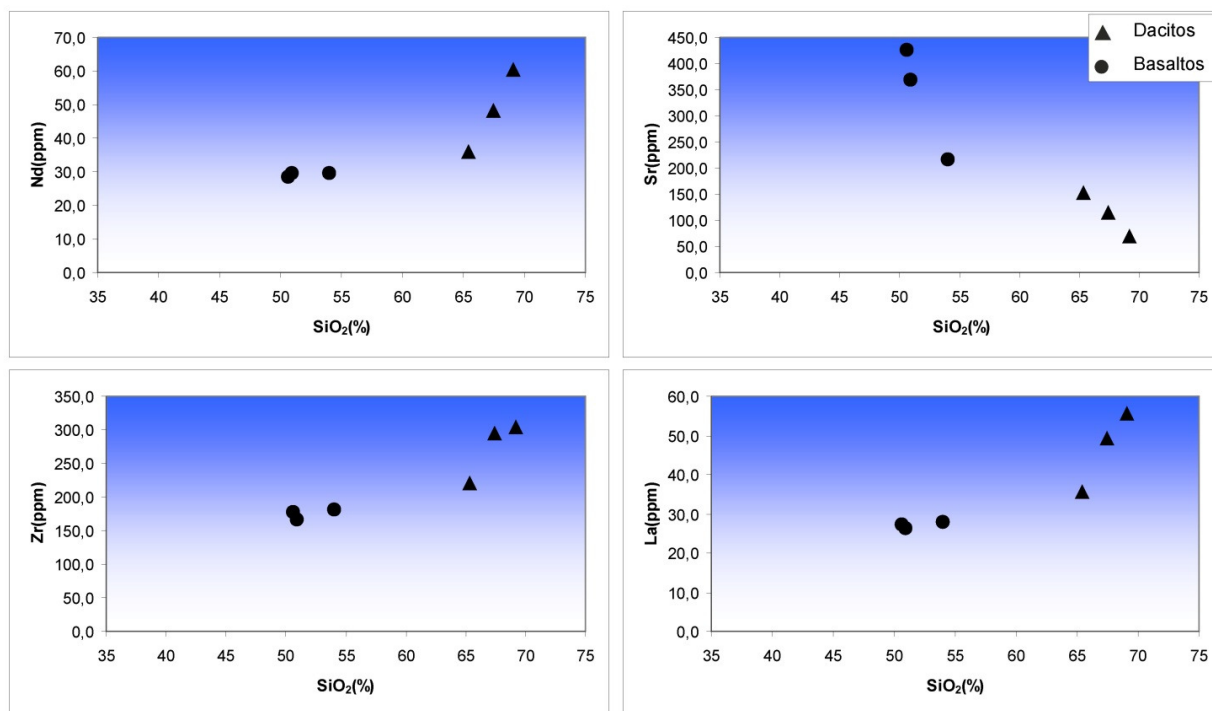


Figura 28: Diagramas binários dos elementos menores vs SiO₂ para as amostras de rochas vulcânicas do DMSJ (ver Tabs. 11 e 12).

Conforme esperado, ao comparar o comportamento dos basaltos e dacitos com os teores de K₂O e Rb, percebe-se que as fases mais ácidas apresentam enriquecimento não só em Rb, mas também em K₂O. Em comparação ao CaO e Sr, este comportamento se inverte, ou seja nas litologias mais ácidas, ocorre o empobrecimento em CaO e Sr (Fig. 29A e 29B), conforme seria esperado.

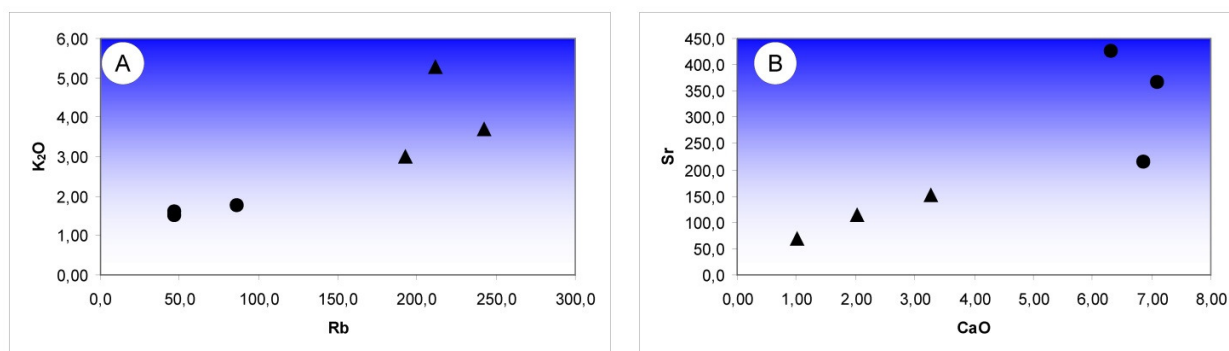


Figura 29: A) diagrama de correlação K₂O vs Rb. B) diagrama de correlação CaO vs Sr para as amostras de rochas vulcânicas do DMSJ.

Em relação aos ETRs (normalizado segundo condrito, Fig. 30) tanto basaltos como dacitos apresentam um comportamento muito semelhante. Uma característica comum a todos é o forte fracionamento dos terras raras leves (ETRL) com relação aos terras raras pesados (ETRP).

As razões La/Yb variam de 8,11 – 10,99, sendo os menores valores correspondentes aos basaltos. O diagrama também permite identificar uma forte semelhança entre as rochas ácidas e básicas em termos de anomalia negativa de Eu. Segundo Hanson (1980) as hipóteses possíveis para explicar tal anomalia são o fracionamento de feldspatos e/ou a evolução dos magmas em um ambiente redutor. No geral, o comportamento dos ETRP apresentado apresenta uma ligeira inclinação negativa, com valores mais baixos para os dacitos.

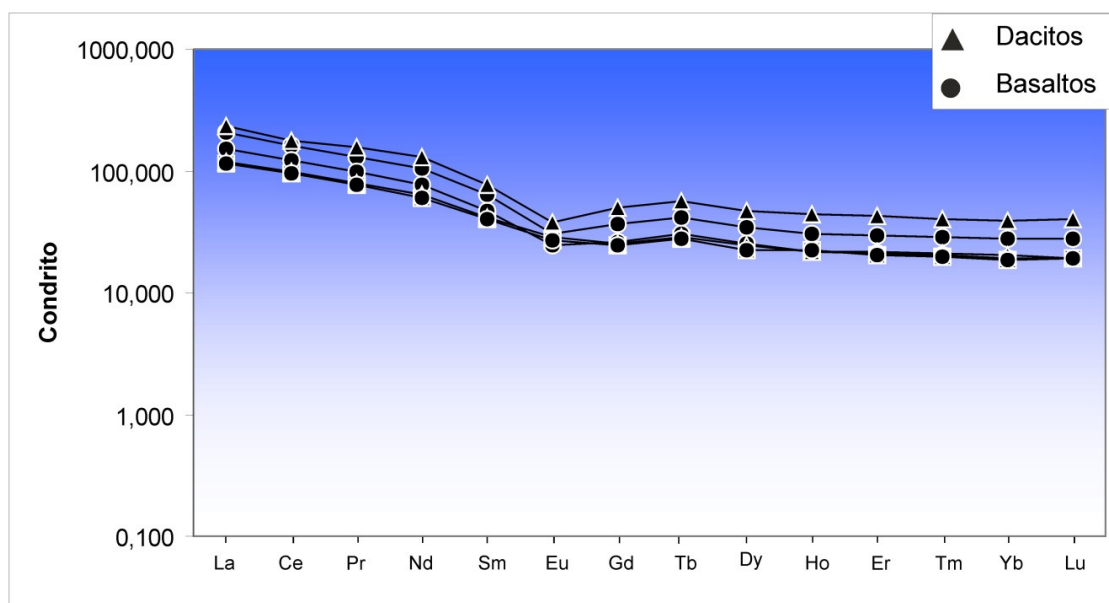


Figura 30: Diagrama dos elementos terras-raras (ETR) normalizado segundo condrito para amostras de basalto e de dacito do DMSJ.

Considerando-se que o teor de LOI indiretamente represente a presença de minerais hidratados e estes se associem a processos de alteração, verifica-se que as amostras de basalto (valores de LOI variando de 2,1 a 7,6 %) seriam mais alteradas quando comparadas com as amostras de dacito (LOI variando de 2,5 a 4,9 %), o que pode ser observado nas lâminas petrográficas.

De certa maneira, ao relacionarmos LOI com os elementos maiores (Fig. 31), se observa que com o incremento do LOI, ocorre um leve acréscimo nos teores de MgO e CaO. O Al_2O_3 , no entanto, apresenta comportamento semelhante entre as duas litologias analisadas.

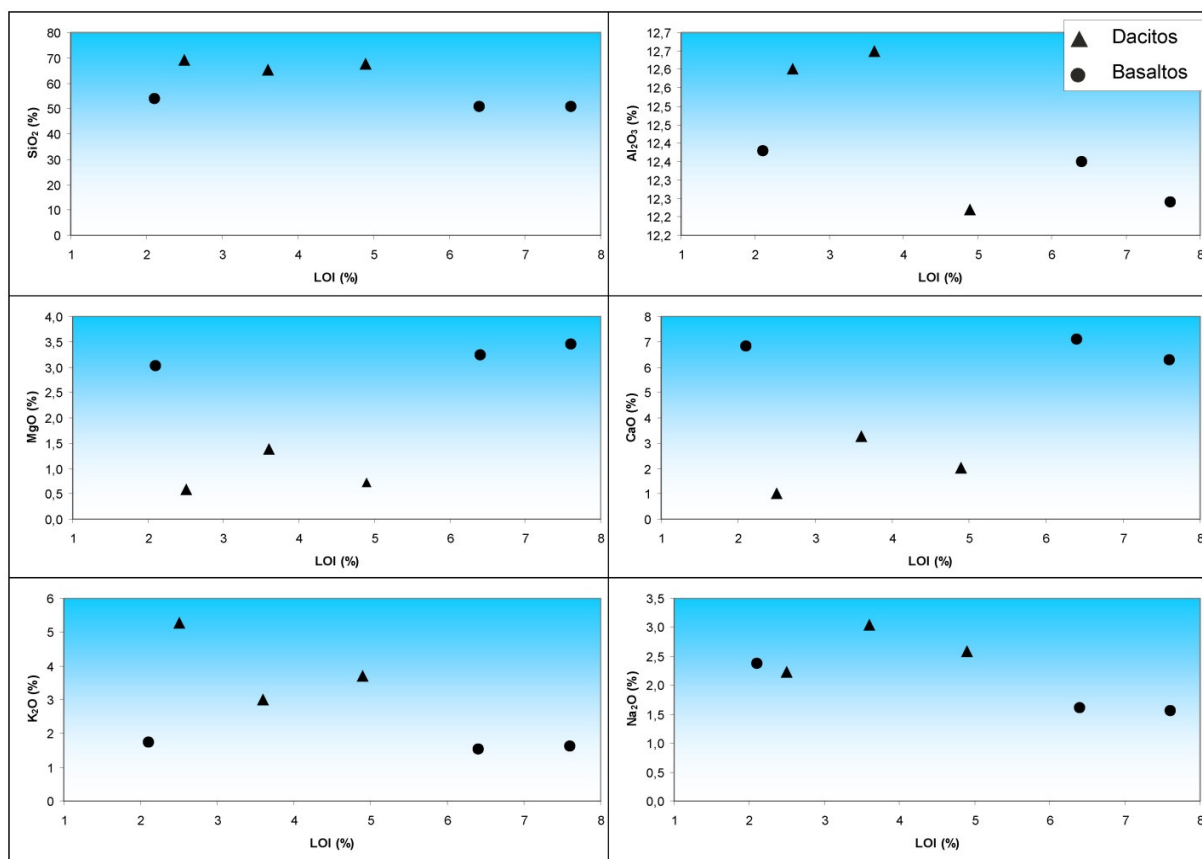


Figura 31: Diagramas binários LOI vs elementos maiores para as rochas vulcânicas do DMSJ.

5.4 Rochas sedimentares

Além das rochas vulcânicas, na região do DMSJ, são descritas rochas sedimentares siliciclásticas do tipo:

1- Arenito quartzoso, laminado, caracterizado pela intercalação de lâminas de areia média a grossa com lâminas de areia fina, grãos subangulares a arredondados, contatos pontuais a lineares. Composição mineralógica com predomínio de quartzo monocristalino, secundariamente policristalino, raro feldspato e alguns litoclastos de dacito e de basalto. Localmente, os espaços porosos são preenchidos por opala e/ou quartzo microcristalino. No entanto, este arenito apresenta porosidade intergranular localizada. Na fração argila identifica-se ilita e esmectita (Fig. 32).

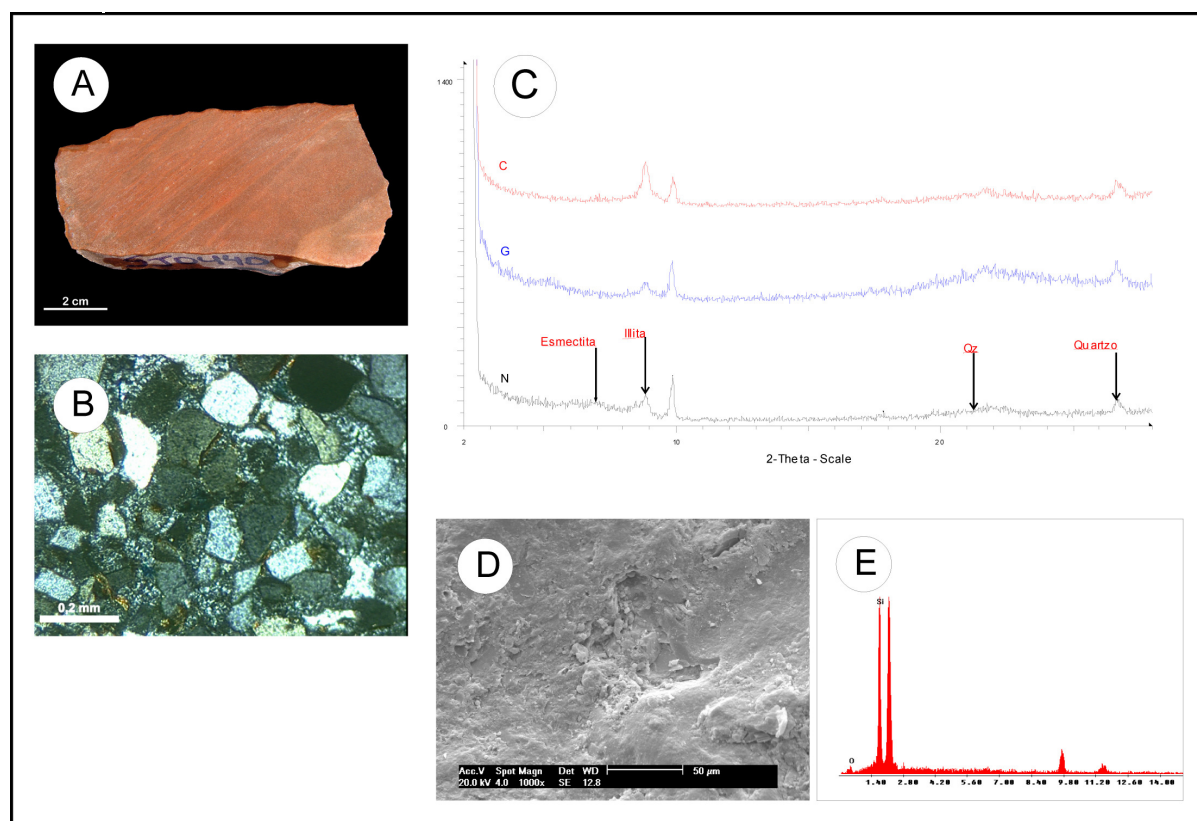


Figura 32: Arenito do tipo 1; A) amostra macro (coordenadas 282894 E / 6778650 N); B) fotomicrografia do arenito tipo 1, granulometria média, grãos subangulares a arredondados de quartzo, contatos pontuais a lineares (LN, 10 X); C) difratogramas relativos a fração fina (< 2 μm) indicando a presença de ilita e esmectita (N – amostra natural; G – amostra glicolada e C – amostra calcinada); D) cimentação silicosa (MEV, 1.000 X, ES); E) espectro EDS referente a imagem anterior, confirmando a cimentação silicosa.

Michelin, C. R.L 2014. *Ágata do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (Rio Grande do Sul, Brasil) uma caracterização com base em técnicas estratigráficas, petrográficas, geoquímicas e isotópicas. Tese de Doutorado - UFRGS*

2- Arenito quartzoso, maciço, granulometria variando de fina a grossa, grãos subarredondados a arredondados, contatos pontuais raramente lineares, composição mineralógica com predomínio de quartzo monocristalino, raramente quartzo policristalino feldspatos (visualmente em torno de 10%. Como minerais secundários se observa apatita e minerais opacos. Embora os poros intergranulares sejam preenchidos por cimento de opala, mais raramente, por quartzo microcristalino, o tipo 2 visualmente parece ter maior porosidade se comparado ao tipo 1. Os argilominerais na fração fina são illita e esmectita. (Fig. 33).

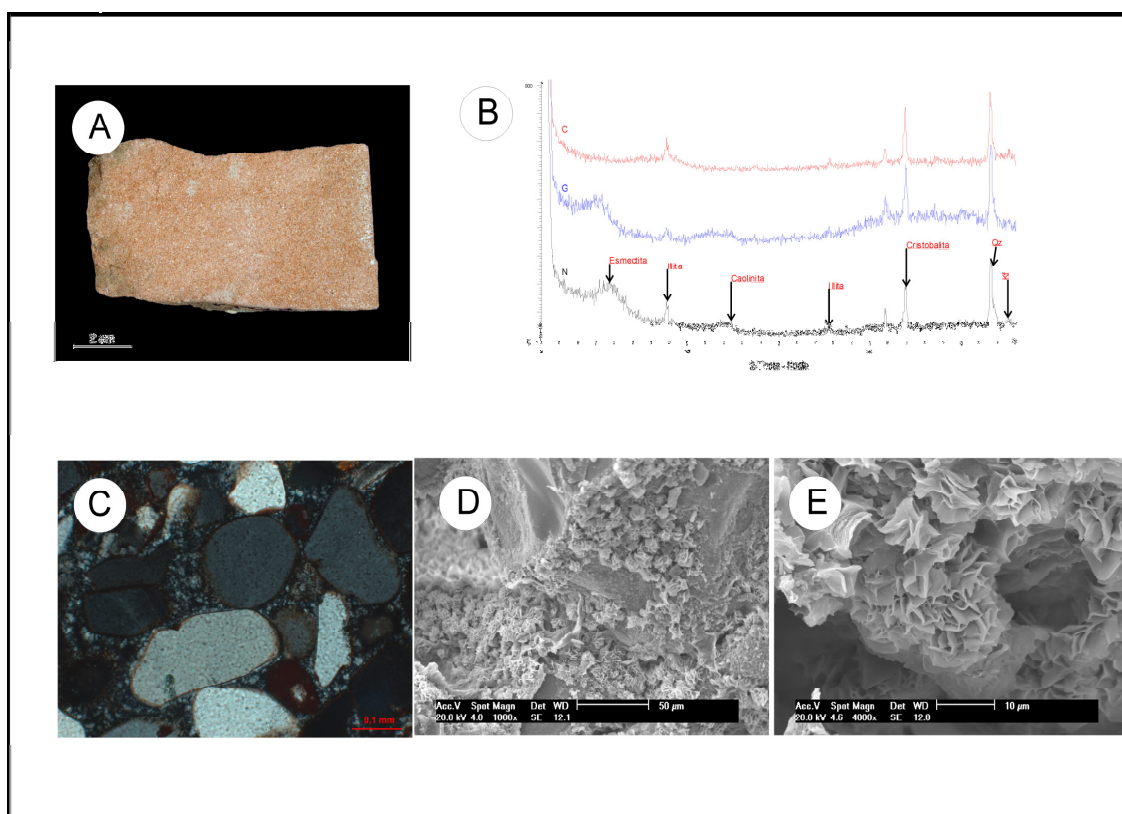


Figura 33: Arenito do tipo 2; A) – amostra macro (coordenadas 295391 E / 6767262 N); B) difratogramas da fração fina ($< 2 \mu\text{m}$), onde é identificada a presença de illita e esmectita (N – amostra natural; G – amostra glicolada e C – amostra calcinada); C) fotomicrografia evidenciando a textura com granulometria variando de fina a grossa, grãos subarredondados a arredondados, contatos pontuais raramente lineares, composição mineralógica com predomínio de quartzo; cimento silicoso (LP 20X); D) cimento silicoso recobrendo os grãos do arcabouço. (MEV, 1.000 X, ES); E)– detalhe da imagem em D (MEV, 4.000 X, ES).

3 - Siltito argiloso, laminado, oxidado, quartzo-feldspático, caracterizado pela presença de fragmentos micáceos orientados (muscovita e, mais raramente biotita). Na fração fina observa-se a presença da illita (mica) (Fig. 34).

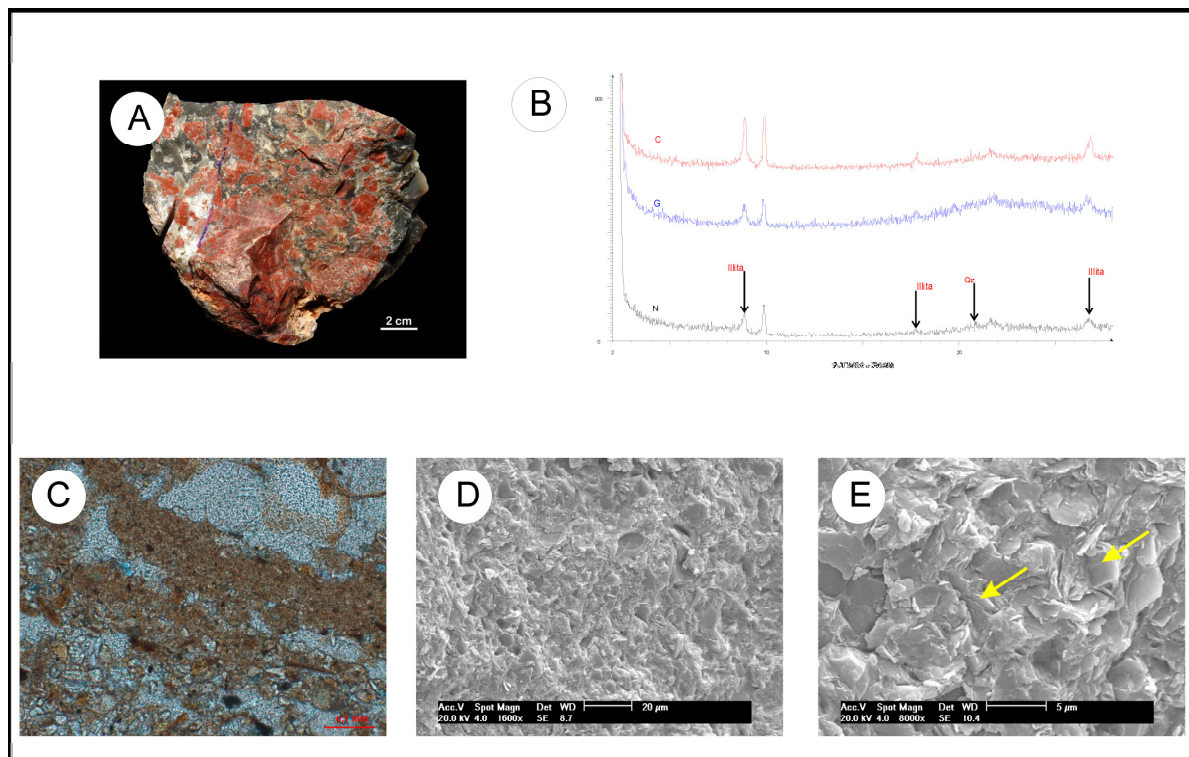


Figura 34: Siltito do tipo 3; A) amostra macro (coordenadas 282894 E / 6778650 N); B) difratogramas da fração fina, onde se destaca a presença de illita, possivelmente trata-se da mica finamente cristalizada (N – amostra natural; G – amostra glicolada e C – amostra calcinada); C) fotomicrografia evidenciando os fragmentos micáceos (LN 10 X). D) siltito (MEV, 1600 X, ES); E) lamelas micáceas marcadas pelas setas (MEV, 8000 X, ES).

Para fins de comparação, descreve-se uma amostra de arenito da Formação Botucatu coletada na base do perfil colunar proposto (Fig. 35):

- arenito quartzoso, maciço, granulometria média a grossa, grãos subarredondados a arredondados, contatos pontuais, raramente lineares; composição mineralógica com predomínio de quartzo monocristalino; raro feldspato, cimento quartzoso (calcedônia). Grãos de apatita, zircão e óxidos de ferro como mineralogia secundária.

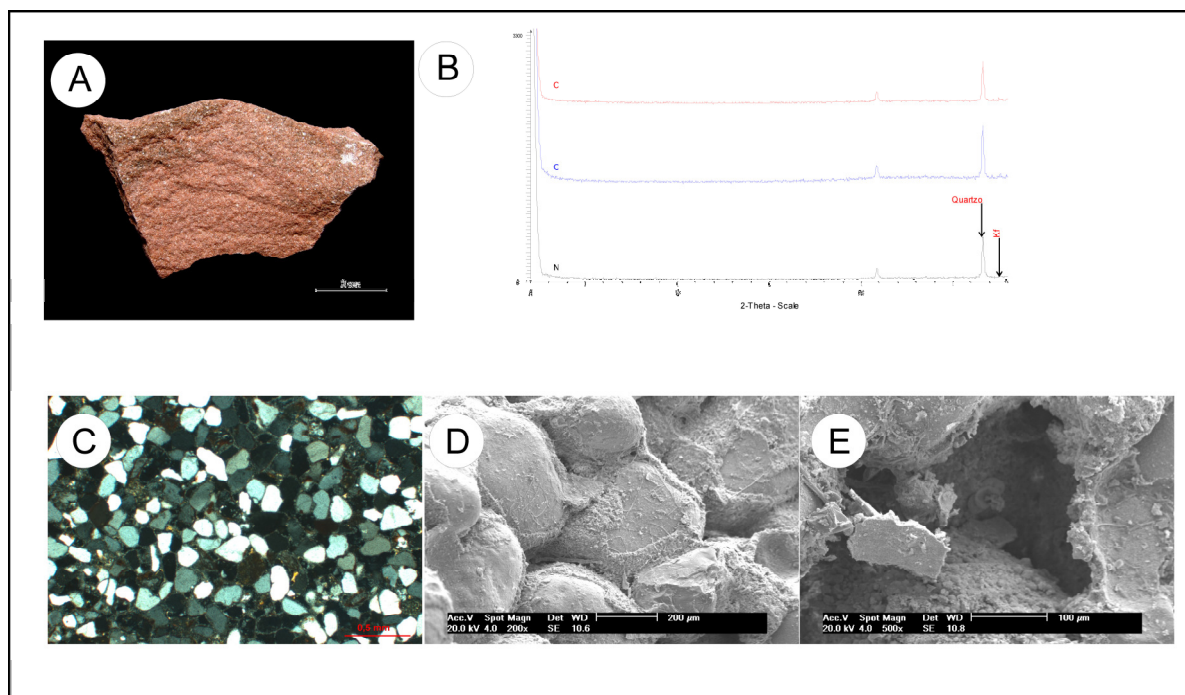


Figura 35: Arenito da Formação Botucatu. A) amostra macro (coordenadas 360978 E / 6715460 N); B) difratogramas da fração fina, mostrando que para esta amostra da Formação Botucatu não há fração fina (FF <math>< 2 \mu\text{m}</math>) passível de concentração para a análise por DRX; C) fotomicrografia destacando a textura de granulometria predominantemente média a grossa, grãos subarredondados a arredondados, contatos pontuais e raros lineares; predomínio de quartzo monocristalino e raro feldspato (LP 10 X). D) grãos de quartzo do arcabouço estão recobertos por uma fina película silicosa (MEV, 200 X, ES); E) detalhe da foto anterior destacando espaço poroso (MEV, 500 X, ES).

As rochas siliciclásticas informalmente denominadas tipos 1, 2 e 3 e arenito Botucatu também foram analisadas quimicamente e os resultados estão nas tabelas 13, 14 e 15.

Tabela 14: Análises químicas dos elementos maiores expressos em % em peso das amostras de rochas sedimentares do DMSJ (informalmente tipos 1, 2, 3 e arenito Botucatu) (n.d.= abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado).

	2C	53A	48	44D	44A	44Z	2B	2D	2A
Tipo	Botucatu	1	1	2	2	2	2	3	3
SiO ₂	90,88	91,23	89,55	89,81	89,46	90,11	93,22	72,25	75,03
Al ₂ O ₃	4,18	3,73	4,29	3,15	3,89	3,46	3,24	8,57	8,53
Fe ₂ O ₃	1,00	1,18	1,30	2,95	1,87	1,42	0,96	4,57	3,77
MgO	0,22	0,29	0,37	0,13	0,19	0,17	0,05	1,82	1,36
CaO	0,04	0,12	0,19	0,34	0,30	0,34	0,03	0,89	1,00
Na ₂ O	0,22	0,17	0,43	0,63	0,69	0,65	0,57	0,46	0,94
K ₂ O	0,87	0,84	1,14	1,34	1,83	1,56	1,27	2,57	2,44
TiO ₂	0,09	0,10	0,08	0,18	0,17	0,12	0,03	0,42	0,55
P ₂ O ₅	0,02	0,03	0,02	0,06	0,06	0,05	0,02	0,10	0,12
MnO	0,07	0,03	0,02	0,05	0,03	0,03	0,02	0,06	0,04
Cr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,005	n.d.
Ni	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sc	2	3	3	2	2	2	n.d.	9	7
LOI	2,4	2,2	2,6	1,3	1,4	2,0	0,6	8,1	6,1
Soma	99,95	99,95	99,94	99,92	99,93	99,94	99,98	99,83	99,84

Tabela 15: Análises químicas dos elementos traços expressos em ppm das amostras de rochas sedimentares do DMSJ (informalmente tipos 1, 2, 3 e arenito Botucatu) (n.d.= abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado).

	2C	53A	48	44D	44A	44Z	2B	2D	2A
Tipo	Botucatu	1	1	2	2	2	2	3	3
Ag	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
As	0,7	0,5	0,7	1,3	1,5	0,7	0,9	10,6	4,2
Au	n.d.	0,8	1,1	4,1	n.d.	0,6	0,6	1,3	n.d.
Bi	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,4	0,3
Cd	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	4,9	10,8	16,1	16,8	9,9	10,8	5,0	101,7	33,0
Hg	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mo	0,4	0,6	0,6	2,3	1,3	0,9	0,3	0,3	0,2
Ni	3,5	5,0	8,4	4,9	4,9	3,2	2,3	12,7	9,0
Pb	4,9	4,2	3,1	2,7	2,2	2,0	2,5	10,3	7,3
Sb	n.d.	n.d.	0,1	0,2	0,1	n.d.	n.d.	0,2	n.d.
Se	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tl	0,3	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,2	0,2
Zn	8	7	9	4	7	564	3	38	30

Tabela 16: Análises químicas dos elementos terras raras expressos em ppm das amostras de rochas sedimentares do DMSJ (informalmente tipos 1, 2, 3 e arenito Botucatu) (n.d.= abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado).

	2C	53A	48	44D	44A	44Z	2B	2D	2A
Tipo	Botucatu	1	1	2	2	2	2	3	3
La	7,9	5,8	7,3	6,6	7,5	6,1	11,3	28,1	26,3
Ce	17,5	15,8	13,9	13,3	16,2	11,4	23,8	105,9	55,3
Pr	1,50	1,21	1,75	1,68	1,95	1,75	3,23	7,66	6,63
Nd	5,1	4,6	6,6	7,3	7,6	6,7	12,1	31,2	25,2
Sm	0,86	0,81	1,18	1,30	1,49	1,19	2,15	7,38	5,33
Eu	0,18	0,17	0,25	0,30	0,33	0,29	0,49	1,14	0,99
Gd	0,71	0,68	1,10	1,15	1,30	1,07	1,64	9,22	5,74
Tb	0,12	0,13	0,18	0,20	0,22	0,18	0,27	1,75	1,14
Dy	0,65	0,90	1,06	1,15	1,21	1,09	1,37	10,72	7,17
Ho	0,12	0,18	0,20	0,25	0,26	0,21	0,25	2,38	1,58
Er	0,37	0,58	0,66	0,77	0,75	0,59	0,73	6,77	4,84
Tm	0,06	0,10	0,10	0,11	0,12	0,09	0,11	0,91	0,71
Yb	0,41	0,63	0,62	0,80	0,75	0,66	0,69	5,32	4,50
Lu	0,06	0,10	0,10	0,13	0,12	0,09	0,11	0,81	0,68

Os teores de SiO_2 variam de 72,25 a 93,22% reproduzindo a descrição petrográfica pois os menores valores correspondem ao tipo 3, com fração argila e minerais micáceos, também indicado pelo valor mais elevado de Al_2O_3 (Tab. 14)

Os diagramas binários consideraram Al_2O_3 como índice de diferenciação já que este óxido é parte integrante da estrutura dos argilominerais (Fig. 36) e, por isto, o tipo 3 é mais facilmente identificado.

Teores de óxidos como o TiO_2 e SiO_2 são semelhantes nos tipos 1 e 2, assim como no arenito Botucatu. Os siltitos demonstram um comportamento diferenciado em relação a estes óxidos. Os valores de TiO_2 sugerem um enriquecimento para este tipo (3), sendo que o oposto ocorre com o SiO_2 , onde os valores obtidos são menores, se comparado aos outros tipos. Além disso, amostras do tipo 2 apresentam um leve enriquecimento em K_2O e Na_2O em relação ao arenito Botucatu e arenitos do tipo 1. Marcante também são os valores obtidos para o K_2O nos siltitos analisados, que foram associados com argilominerais e minerais micáceos.

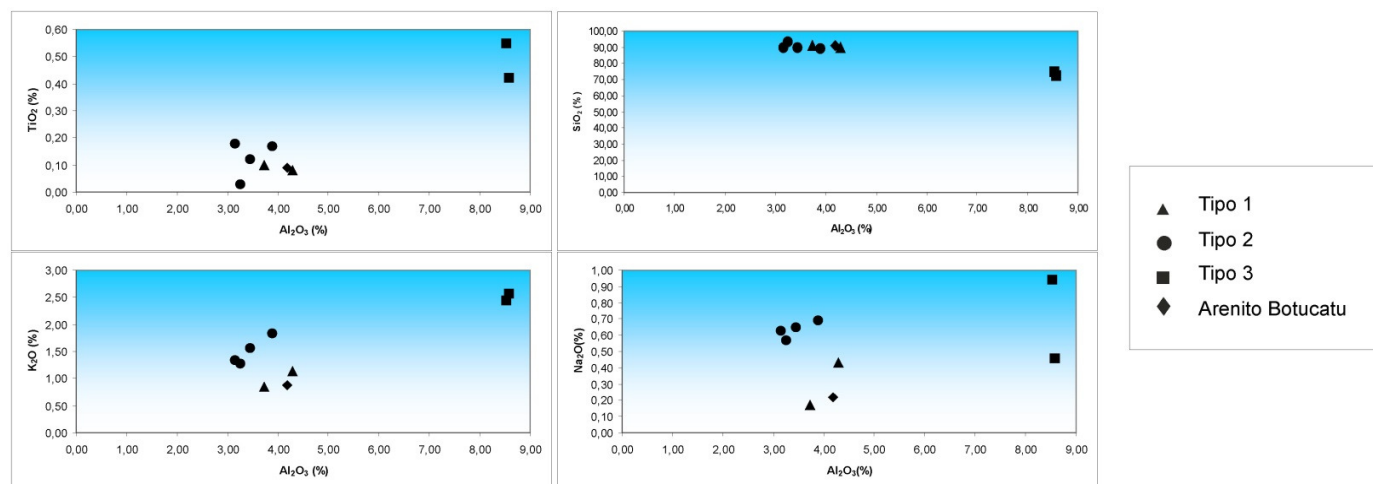


Figura 36: Diagramas binários de elementos maiores vs Al₂O₃ para as rochas siliciclásticas do DMSJ (ver Tab. 14)

Os dados referentes ao tipo 3 chamam atenção pelos altos teores de Fe₂O₃ e MgO observados (Tab. 14), certamente relacionados com a presença de mica já que estes elementos são constituintes básicos deste grupo de filossilicatos. A análise mostra ainda duas amostras com teores relativamente altos em Cu (2D e 2A) que correspondem aos siltitos do tipo 3.

Já em relação aos ETRTs conforme a figura 37 observa-se que:

- todos os três tipos anteriormente descritos, bem como a amostra do arenito Botucatu apresentam um comportamento muito semelhante. Uma característica comum a todos é o forte fracionamento dos terras raras leves (ETRL) com relação aos terras raras pesados (ETRP).

- o tipo 3 (siltito) é mais enriquecido em elementos terras raras totais (ETRT).

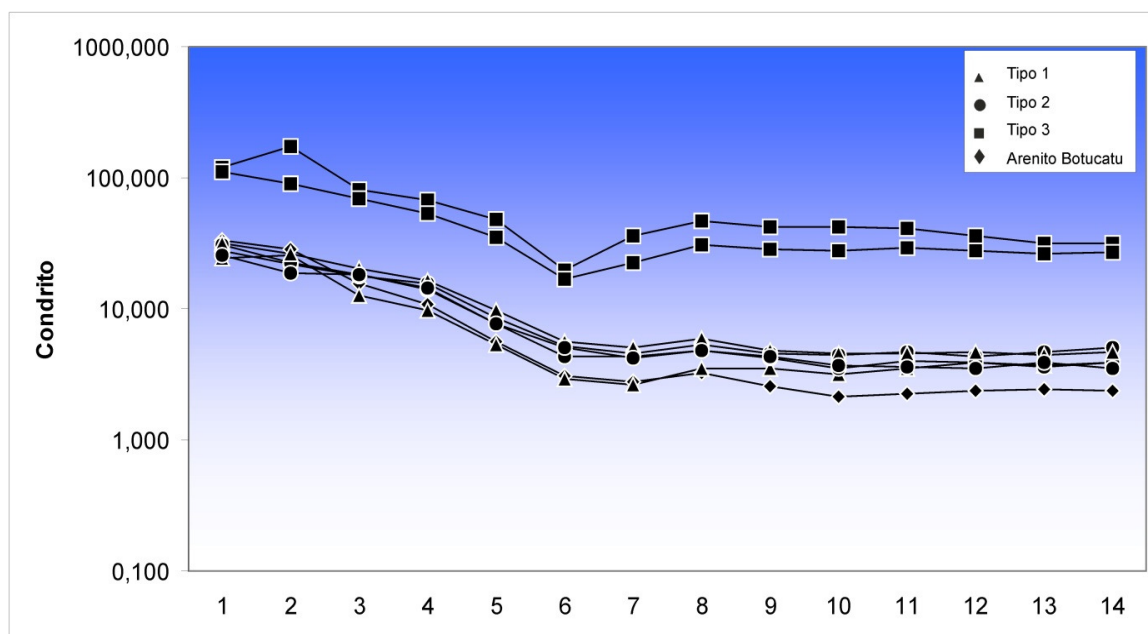


Figura 37: Diagrama de normalização pelo condrito para as rochas siliciclásticas (tipos 1, 2 e 3 e arenito Botucatu, ver Tab. 16).

As composições químicas dos sedimentos são associadas a fatores como: composição da rocha fonte, grau de intemperismo, seleção mineralógica e diagênese (Piper, 1974; McLennan, 1989). Button & Tyler (1979) observaram que os cátions como Al, K, Mg, Cs e Rb são retidos nos perfis de intemperismo enquanto cátions com raio iônico menor (Na, Ca e Sr) saem do sistema como cátions dissolvidos. Além disso, a quantidade destes elementos retirados do sistema é proporcional ao grau de intemperismo. Para a quantificação deste grau de intemperismo, Nesbitt & Young (1982) propuseram o Índice de Alteração Química (IAQ) obtido através da equação:

$$IAQ = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)] \times 100$$

Na avaliação da intensidade do intemperismo sofrido pela rocha fonte na área de proveniência dos arenitos da região do DMSJ, concluiu-se que estes valores estão

entre 57,57 a 78,71 (Tab. 16). Estes valores são indicativos de que estes sedimentos sofreram alta atuação de processos intempéricos. Observa-se que o menor índice de alteração química obtido foi para o arenito tipo 2 (57,70), enquanto que o maior valor também foi obtido para este tipo de arenito.

Tabela 17: Valores obtidos para o índice de alteração química das amostras de rochas sedimentares do DMSJ.

Amostra	Tipo	IAQ
2C	Botucatu	63,40
53A	1	76,75
48	1	70,90
44D	2	57,70
44A	2	57,98
44Z	2	57,57
2B	2	78,72
2D	3	68,62
2A	3	66,07

5.5 Feições de interação entre as rochas vulcânicas e sedimentares

Na região do DMSJ, as rochas vulcânicas e as rochas sedimentares interagem tanto durante o evento vulcânico (temperaturas muito elevadas) como também em processos posteriores ao vulcanismo (temperaturas ambientes). As feições originadas são as brechas, os diques de arenito, as fraturas preenchidas por sedimentos e geodos preenchidos com sedimentos.

Com base nas observações de campo, a partir dos diferentes modos de ocorrência, associações e observações petrográficas são reconhecidas as feições originadas pela interação entre as rochas vulcânicas (basaltos e dacitos descritos no item 5.3) e as rochas sedimentares (tipos 1, 2 e 3 descritas no item 5.4):

- brechas;
- diques de arenito;
- fraturas preenchidas por sedimentos e
- geodos preenchidos por sedimentos.

Na figura 38 estão representadas as feições geradas pela interação entre lavas e sedimentos descritas no DMSJ.

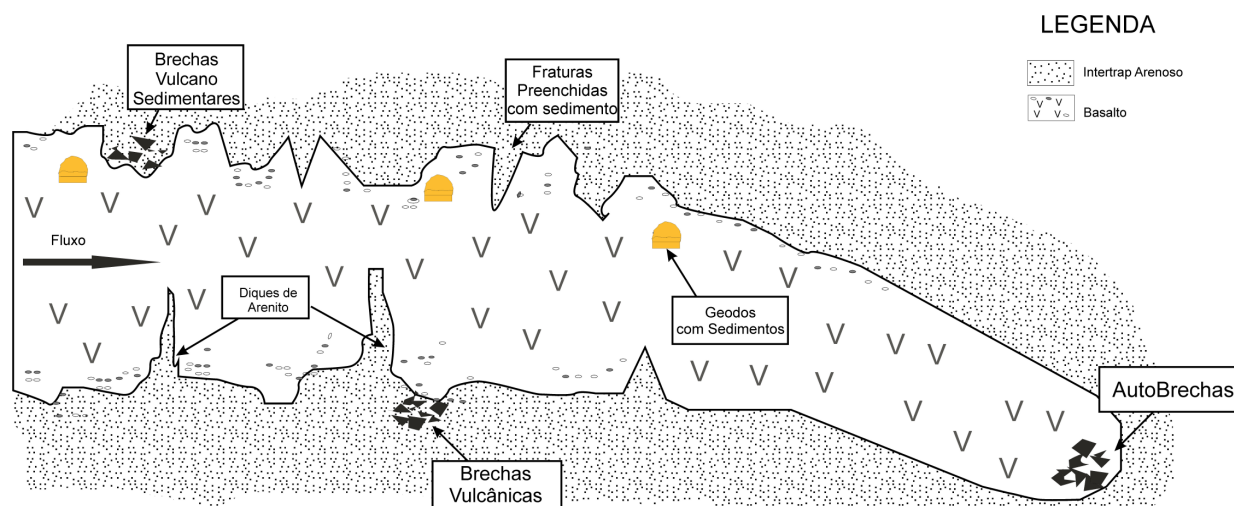


Figura 38: Feições de interação descritas no DMSJ.

Diversas classificações têm sido aplicadas para as brechas originadas pela interação de rochas vulcânicas e sedimentares destacando-se: Fischer (1960), Pettijohn, (1975), McPhie *et al.* (1993), entre outros. Para as brechas descritas na região do DMSJ, optou-se por uma classificação genética adaptada para a situação descrita:

- **Brecha sedimentar** corresponde àquela formada por clastos de basalto e de dacito, angulosos a subarredondados, com diâmetros entre 5 e 20 cm, imersos em matriz de granulometria fina a média, composta por grãos arredondados a subarredondados de quartzo e de feldspato e traços de material argiloso (Reis, 2013). Neste tipo de brecha não são observadas bordas de reação entre os fragmentos vulcânicos e a matriz; além disso, caracterizam-se pela grande diversidade textural e composicional dos fragmentos de rochas vulcânicas (Fig 39A). Segundo a classificação proposta para os tipos de rochas sedimentares descritas no DMSJ a matriz desta brecha se enquadra no arenito do tipo 2 (descrito no item 5.4).

- **Brecha vulcânica** onde os clastos angulosos de basalto ou dacito estão imersos em uma matriz sedimentar, semelhante àquela descrita nas brechas

[Michelin, C. R.L 2014. Ágata do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí \(Rio Grande do Sul, Brasil\) uma caracterização com base em técnicas estratigráficas, petrográficas, geoquímicas e isotópicas. Tese de Doutorado - UFRGS](#)

sedimentares, porém com maior teor de fração argila. Localmente podem associar-se clastos de siltitos, de cor castanha onde se destacam fragmentos micáceos orientados (Fig. 39B). Quando comparado com a descrição anterior, esta brecha apresenta eventuais bordas de reação entre os fragmentos e a matriz e os clastos de vulcânicas são muito homogêneos em termos texturais e composicionais. Supõe-se que as brechas vulcânicas correspondam aos peperitos de Waichel *et al.* (2006). A matriz destas brechas enquadra-se como arenitos do tipo 1 conforme a classificação proposta.

Em depósitos muito localizados, de pequenas dimensões ocorre uma brecha caracterizada por clastos angulosos a subarredondados de basalto, de textura fina a vítrea, extremamente homogêneos e cimentados por calcita denominada de **autobrecha**.

As brechas posicionam-se no contato basal dos derrames com o *intertrap* e a partir destas pode ocorrer associação e ramificação dos diques de arenito (Reis, 2013).

Diques de arenito são as fraturas verticalizadas, originadas na base dos derrames, prolongando-se em direção ao topo destes. Estas fraturas são preenchidas por arenitos do tipo 2 (Fig 39C). O contato entre a rocha vulcânica encaixante e o arenito é nítido e marcante. Os diques de arenito têm larguras que variam de 1 a 40 cm, destacando-se que as maiores larguras estão posicionadas na base dos derrames onde ocorrem estas feições.

As **fraturas preenchidas por sedimentos**, ao contrário dos diques de arenito, dispõem-se do topo para a base dos derrames conforme se observa na figura 39E. As fraturas não são muito extensas (10-60 cm), porém apresentam paredes retilíneas, bem marcadas e sem alterações significativas no contato encaixante x fratura (Fig 39E). O sedimento de preenchimento é o arenito tipo 1. Em cortes de afloramentos, é possível observar uma estratificação muito incipiente e que o cimento predominante é opala ou calcedônia.

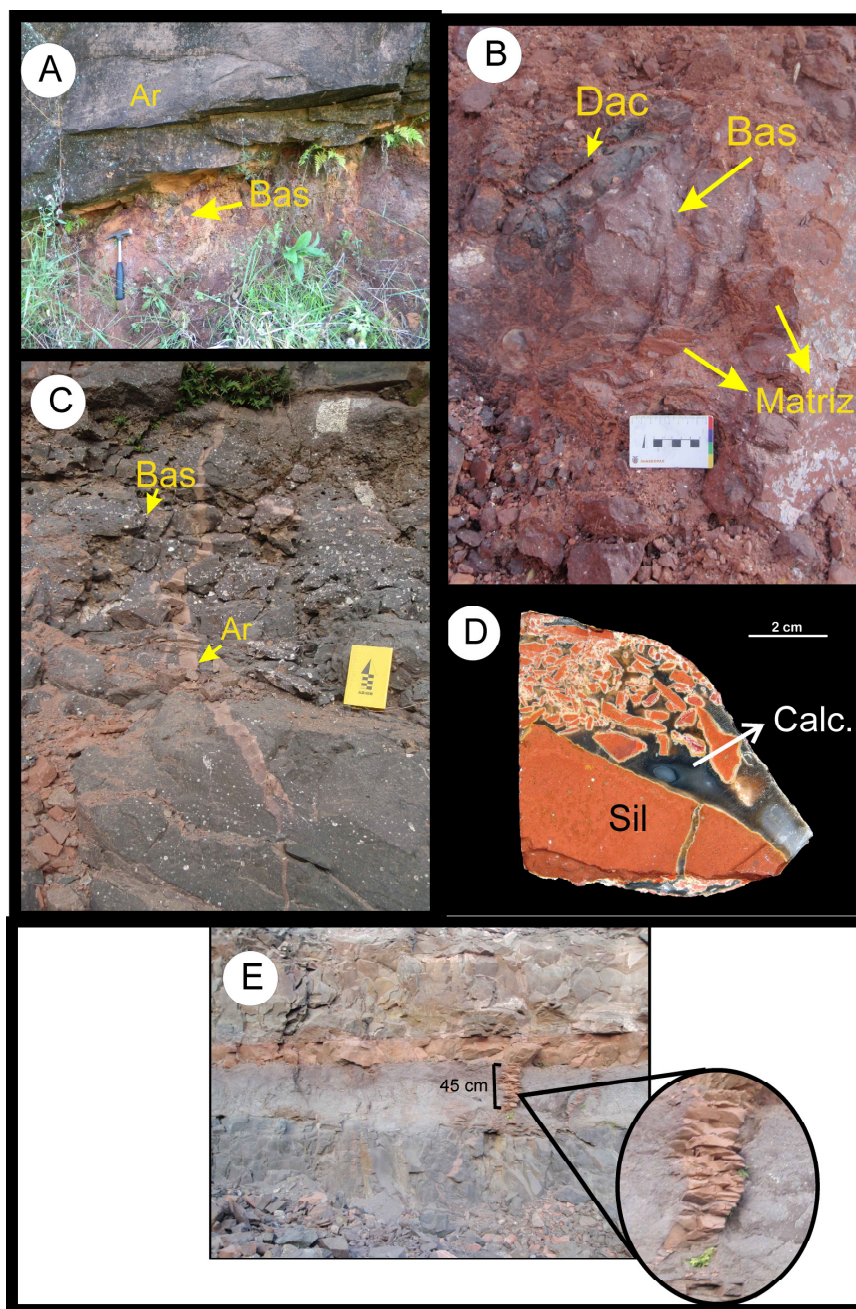


Figura 39: Exemplos de interações; A) brecha sedimentar; notar os fragmentos de basalto imersos em uma matriz arenosa de granulometria fina a média, e associação com *intertrap* arenoso (coordenadas 295391 E / 6767262 N); B) brecha vulcânica com clastos de basaltos e dacitos com diâmetros entre 1 e 2 cm, imersos em matriz sedimentar fina (tipo 1); C) dique de arenito, espessura que varia entre 1 e 4 cm, cortando derrame basáltico vesicular (coordenadas 282894 E / 6778650 N); D) geodo preenchido com sedimento, fragmentos de siltito (Tipo 3), cor vermelha) cimentados por calcedônia (coordenadas 282894 E / 6778650 N); E) fratura preenchida por sedimentos; (coordenadas 283491 E / 6780560 N). Ar – arenito; Sil – siltito; Calc. – calcedônia; Bas – basalto; Dac – dacito.

Feição característica no DMSJ são os **geodos preenchidos com sedimentos** (Fig. 39D). São geodos com diâmetro entre 13 e 20 cm parcialmente preenchidos por clastos de siltito (tipo 3). Estes clastos apresentam em média 1 a 3 cm de comprimento, distribuição caótica no interior do geodo e são cimentados por calcedônia. Estes geodos preenchidos por sedimentos ocorrem próximos das fraturas preenchidas por sedimentos e geralmente estão associados com a presença de opala. Ocorrem preferencialmente nas porções de topo e intermediárias do derrame basáltico mineralizado. Veios preenchidos por opala também são abundantes associados a estas feições.

5.6 Geologia isotópica

Nas últimas décadas, a aplicação de estudos isotópicos vem sendo indispensável no entendimento acerca da ocorrência de mineralizações, tanto de metais base como também de gemas. Nesta pesquisa, esta ferramenta foi utilizada para tentar obter subsídios para o entendimento e o rastreamento do fluido silicoso mineralizante. Supõe-se que a obtenção das razões isotópicas de Sr e Nd das diferentes fases envolvidas no processo permitirá uma comparação entre a potencial fonte e o resultado obtido na ágata. Assim, os resultados das análises isotópicas das amostras de rochas vulcânicas e das rochas sedimentares foram comparados com os resultados obtidos em amostras de ágata. Além disto, também foram aplicados isótopos de Pb, buscando identificar possíveis características do fluido formador da mineralização, Na figura 40 estão representadas as amostras onde foram empregadas as análises isotópicas.

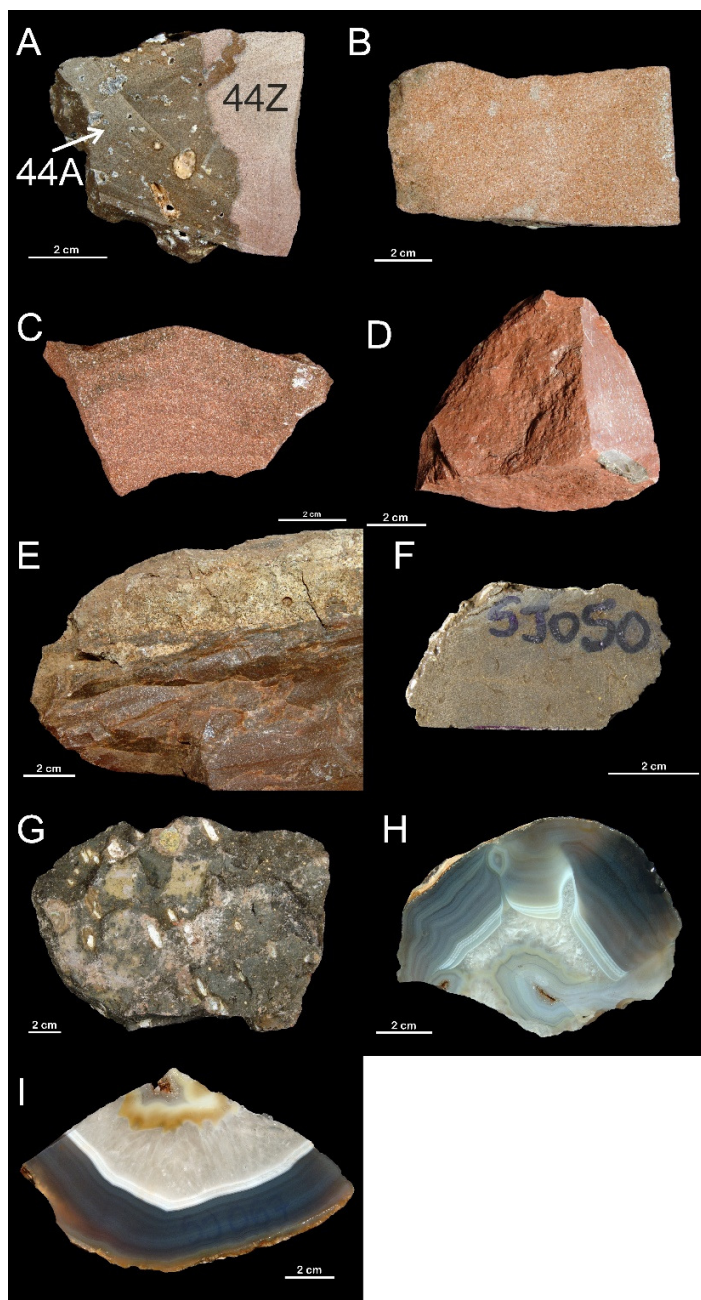


Figura 40: Amostras selecionadas para as análises isotópicas. A) amostra onde se observa contato do dique de arenito e basalto: 44A (basalto vesicular) 44Z (dique de arenito). B) *intertrap* arenoso coletado em ocorrência a 140m – Amostra 02B. C) amostra do arenito Botucatu coletado na base do perfil colunar proposto. Amostra 2C. D) dique de arenito – Garimpo. Amostra 2D (coordenadas: 282894 E / 6778650 N). E) dique de arenito – Garimpo – 2A (coordenadas: 282894 E / 6778650 N) F) dacito - coletado por volta dos 200 m. Amostra: 50 (coordenadas: 282894 E / 6778650 N). G) dacito – Garimpo (coordenadas: 282894 E / 6778650 N). Amostra: 1D. H) fragmento de geodo de ágata. Amostra 65 (coordenadas: 282894 E / 6778650 N). I) fragmento de geodo de ágata. Amostra 67 (coordenadas: 282894 E / 6778650 N).

Michelin, C. R.L 2014. Ágata do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (Rio Grande do Sul, Brasil) uma caracterização com base em técnicas estratigráficas, petrográficas, geoquímicas e isotópicas. Tese de Doutorado - UFRGS

5.6.1 Isótopos de Estrôncio (Sr)

As análises isotópicas de Sr, utilizadas neste estudo como traçadores, apresentam vantagens, já que o Sr não sofre fracionamento significativo durante reações químicas (incluindo mudança de fase, processos químicos e biológicos), consequentemente as razões de Sr são bons indicadores da sua fonte original. Outro fator importante, é que a concentração atmosférica de Sr é baixa, o que contribui para que não ocorra contaminação deste elemento, sendo assim, não havendo necessidade de correções.

As composições isotópicas de Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) das rochas vulcânicas, das rochas sedimentares e da ágata da região do DMSJ correspondem ao intervalo de 0,712740 – 0,740696 (Tab. 18). Para a amostra de basalto (44 D da Tab. 18) a razão é mais baixa (0,712740), enquanto que para uma amostra de ágata, este valor é o mais elevado (0,740696). As amostras de rochas sedimentares apresentam razões mais homogêneas, onde os valores obtidos posicionam-se nos intervalos de 0,721683 – 0,727495.

Tabela 18: Razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas para os exemplares de rochas sedimentares, vulcânicas e ágata do DMSJ.

Amostra	Litologia	[Sr] ppm	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2SE
2C	Arenito Botucatu	43,0	0.721683	0.000033
50	Dacito	114,8	0.736499	0.000397
44D	Basalto	426,2	0.712740	0.000050
44Z	Dique de arenito	61,9	0.722257	0.000099
2D	<i>Intertrap</i> arenoso	27,9	0.727495	0.000038
1D	Dacito	151,2	0.725874	0.000012
2B	Siltito	127,7	0.725223	0.000144
65	Ágata	1,6	0.740696	0.000076
3A	Ágata	24,4	0.720122	0.000049

Um diagrama comparativo das razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para as rochas sedimentares, vulcânicas ácidas e básicas e ágata do DMSJ é apresentado na figura

Michelin, C. R.L 2014. Ágata do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (Rio Grande do Sul, Brasil) uma caracterização com base em técnicas estratigráficas, petrográficas, geoquímicas e isotópicas. Tese de Doutorado - UFRGS

41. Neste diagrama percebe-se a grande variação nas razões obtidas. No geral, as amostras de rochas vulcânicas ácidas são mais radiogênicas (em termos de Sr) do que as amostras de rochas vulcânicas básicas. Já a razão isotópica da ágata do DMSJ é intermediária e posiciona-se entre os valores dos sedimentos e das rochas vulcânicas ácidas.

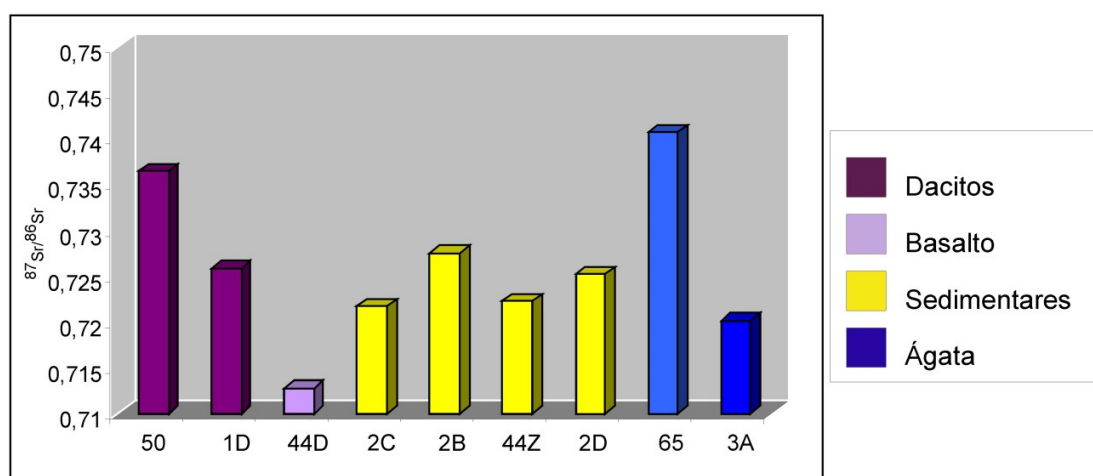


Figura 41: Diagrama comparativo das razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas para as unidades analisadas no DMSJ.

Os resultados obtidos das razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das amostras analisadas também foram plotados no diagrama $1/\text{Sr}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Para fins de comparação também foram inseridos neste diagrama os dados obtidos por Thomaz-Filho (1976) obtidos para sedimentos da Formação Botucatu e valores obtidos por Peate *et al.*, (1992), para rochas vulcânicas ácidas da Formação Serra Geral (Fig 42).

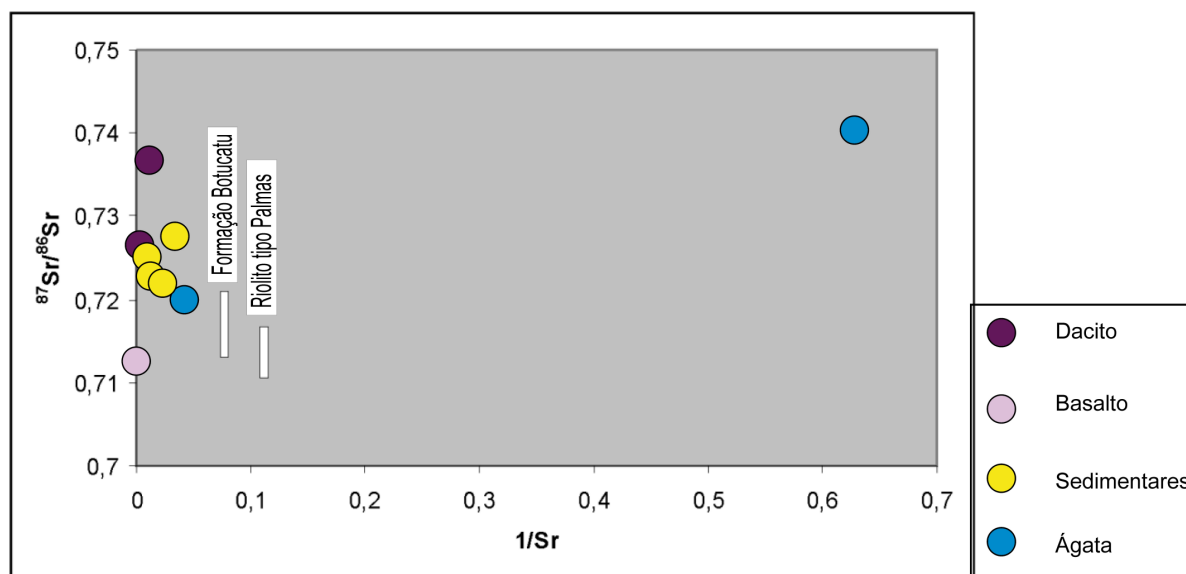


Figura 42: Diagrama $1/\text{Sr}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ comparando os valores das razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ propostos por Thomaz-Filho (1976) e Peate *et al* (1992).

Ao observar o diagrama $1/\text{Sr}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ observa-se um comportamento interessante em relação a razão isotópica da ágata com as outras unidades utilizadas para comparação. As rochas vulcânicas são mais radiogênicas se comparadas com as sedimentares e os valores obtidos para a ágata do DMSJ permeiam as duas unidades. Em relação à razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das rochas sedimentares que foram analisadas na região, pode-se concluir que os exemplares apresentam um comportamento diferenciado das propostas por Thomaz Filho (1976).

Os valores da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para as unidades investigadas são homogêneos. No geral, as amostras de rochas vulcânicas ácidas são mais radiogênicas do que as amostras de rochas vulcânicas básicas. Já a razão isotópica da ágata do DMSJ é intermediária entre os valores de sedimentos e de rochas vulcânicas ácidas.

5.6.2 Isótopos de Neodímio (Nd)

Os resultados obtidos para os isótopos de Nd ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) em amostras de rocha total para as rochas vulcânicas, da Formação Botucatu e da ágata do DMSJ estão na tabela 18.

Os Isótopos de Neodímio atualmente vem sendo utilizados como técnica complementar no estudo de proveniência de rochas sedimentares. Se comparado a outros sistemas isotópicos, como o sistema Rb-Sr e U-Th-Pb, o sistema Sm-Nd apresenta uma grande vantagem em condições próximas a superfície terrestre: o caráter praticamente imóvel e o comportamento muito semelhante aos elementos Sm e Nd. Além disso, estes ETR perfazem grande maioria dos minerais constituintes das rochas, facilitando assim a sua aplicabilidade.

As razões isotópicas $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ das rochas vulcânicas estão entre 0,1241 a 0,1319 e a razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ varia de 0,5121 a 0,5122. Para as rochas sedimentares: $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ varia de 0,065 a 0,1469 e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ está em torno de 0,5120 a 0,5121. Para as amostras de ágata analisadas, estas razões são: $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$: 0,0717 a 0,0895 e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$: 0,5120 a 0,5122.

Segundo Borba (2001) as idades-modelo que podem ser aplicadas para a obtenção T_{CHUR} e T_{DM} indicam a idade de extração a partir do manto original ou depletado do magma gerador da unidade ígnea cujas amostras foram formadas. Uma idade T_{DM} próxima a idade de cristalização, corresponde a valores positivos de ϵNd , indicará uma origem mantélica juvenil para a rocha em questão. Por outro lado, uma idade T_{DM} muito antiga em relação à idade de cristalização indicam valores negativos de ϵNd sugerirá então uma derivação crustal para esta unidade.

Para as amostras analisadas no DMSJ os valores de ϵNd encontrados são negativos (Tab. 19), sugerindo uma derivação crustal para todas as unidades investigadas, inclusive a ágata.

Devido às características geoquímicas do Sm e do Nd a idade modelo calculada não é afetada por processos de intemperismo. Por esta razão, a idade modelo T_{DM} pode ser aplicada para estudos de proveniência em sedimentos. Se as rochas sedimentares em questão são originadas de uma fonte apenas, O T_{DM} será idêntico ao da fonte dos seus sedimentos. Caso haja mais de uma fonte, o valor de T_{DM} obtido para a rocha sedimentar irá estar dentro de uma linha de mistura entre valores de T_{DM} das possíveis fontes destes sedimentos.

Para as unidades sedimentares investigadas no DMSJ se percebe que estas idades modelo (T_{DM}) não são homogêneas, indicando tratar-se de fontes distintas como área-fonte destas rochas.

Nas rochas vulcânicas, as idades-modelo T_{DM} variam de 953 a 1.013 Ma (Tab. 19), aparentemente são mais elevadas se comparadas às rochas sedimentares e a ágata analisadas.

As idades modelo T_{DM} obtidas para a ágata variam de 578 a 688Ma (Tab. 19) ou seja, são mais baixas se comparado com as rochas vulcânicas. Dessa forma, considerando que as amostras de arenito Botucatu e *intertrap* arenoso também possuem idades modelo tão baixas, pode-se inferir que pelo menos, parte dos fluidos responsáveis pela mineralização de ágata seria proveniente de águas armazenadas nos arenitos ou de fluidos que poderiam ter tido uma contribuição do arenito Botucatu.

Tabela 19: Razões isotópicas $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ obtidas para os exemplares de rochas sedimentares, vulcânicas e ágata do DMSJ.

Amostra	Litologia	[Sm] ppm	[Nd] ppm	Sm/Nd	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE	$\epsilon_{\text{Nd}}(0)$	$\epsilon_{\text{Nd}}(T)^*$	T_{DM} (Ga)
2C	Arenito Botucatu	2.194	20,26	0,1082	0,0654	0,512136	0,000009	-9,79	-7,6181188	581,1913
50	Dacito	10.224	49,2	0,2078	0,1256	0,512163	0,000009	-9,26	-8,0904151	1013,8889
44D	Basalto	6.434	29,48	0,2182	0,1319	0,512216	0,000006	-8,23	-9,1121033	987,89336
44Z	Dique de arenito	1.505	7,6	0,1979	0,1197	0,512084	0,00001	-10,81	-9,5340425	1092,2844
2D	<i>Intertrap</i> arenoso	0,81	4,72	0,1718	0,1039	0,512154	0,00001	-9,44	-7,9058741	792,1603
1D	Dacito	7.708	37,56	0,2052	0,1241	0,512182	0,00001	-8,89	-7,6947663	953,24442
2A	Dique de arenito	6.146	27,64	0,2224	0,1344	0,512091	0,000015	-10,67	-11,222007	1331,8496
2B	Sedimento fino	7.329	30,16	0,243	0,1469	0,512116	0,000009	-10,19	-9,3610624	1588,3852
65	Ágata	0,117	0,793	0,1481	0,0895	0,51223	0,00001	-7,95	-6,1838621	578,02892
3A	Ágata	0,121	1,02	0,1186275	0,071709226	0,512072	0,000015	-11,05	-8,9765125	688,43442

5.6.2 Isótopos de Chumbo (Pb)

Para as amostras de ágata foram obtidas as razões isotópicas do Pb, embora a concentração de U presente nestas amostras seja considerada muito baixa (0,3 a 7.3ppm); esta relação eventualmente poderá ser útil para fins de comparação entre as diferentes espécies de ágata analisadas (Márcio Pimentel, inf, verbal, 2013). Baixas concentrações de U não são propícias para que este mineral seja o mais adequado para fins de análise de isótopos de Pb mas os valores das razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variaram entre 17,500 – 18,812; 15,476 – 15,651 e 37,018 – 37,948, respectivamente, conforme se pode visualizar na tabela 19.

Tabela 20: Razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ obtidas para os exemplares de ágata do DMSJ.

Amostra	Razões				
	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
3A	37,464	15,552	18,120	2,0675	0,85828
3C	37,018	15,476	17,500	2,1153	0,88430
33	37,942	15,620	18,476	2,0535	0,84538
16C	37,427	15,520	17,712	2,1131	0,87622
29	37,910	15,651	18,812	2,0152	0,83197
31	37,687	15,586	18,181	2,0728	0,85731
65	37,948	15,631	18,601	2,0401	0,84031
67	37,908	15,621	18,525	2,0464	0,84324
70	37,926	15,633	18,440	2,0567	0,84777

Estes valores quando plotados nos diagrama $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ apresentam certa linearidade, e foram interpretados como representando as composições isotópicas de Pb das amostras do DMSJ.

Uma particularidade, no caso das amostras de ágata estudadas, é a correlação entre a composição química e a composição isotópica. Ao analisar a linearidade apresentada nos diagramas de composição isotópica de Pb,

Michelin, C. R.L 2014. Ágata do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (Rio Grande do Sul, Brasil) uma caracterização com base em técnicas estratigráficas, petrográficas, geoquímicas e isotópicas. Tese de Doutorado - UFRGS

percebe-se que alguns parâmetros químicos apresentam correlação, como por exemplo, o LOI, a SiO_2 e o Sr, conforme pode ser visualizado na figura 43.

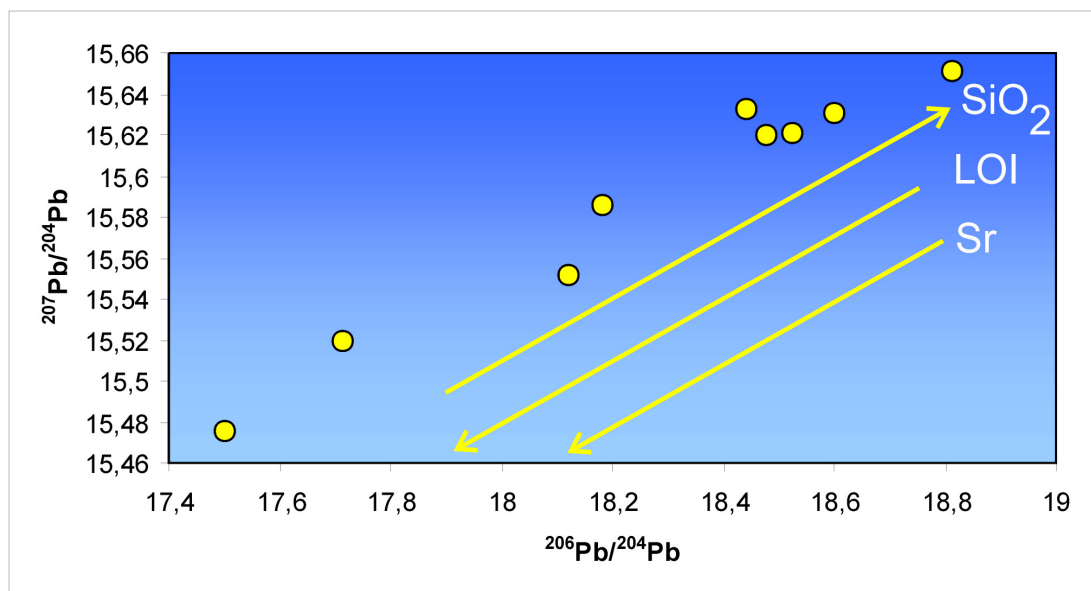


Figura 43: Diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ onde se compara o comportamento linear obtido para as mostras de ágata frente a análise isotópica de Pb e a relação com SiO_2 , LOI e Sr.

As temperaturas determinadas na ágata do DMSJ, com base na assinatura isotópica do O variam de 23^o a 65^oC. Estas temperaturas foram comparadas às composições isotópicas de Pb. Com esta correlação, observou-se que a ágata formada a 65 °C (temperatura mais elevada encontrada) também é mais radiogênica. Esta amostra de ágata compreende a ágata do tipo Umbu (amostra 29) que apresenta comportamento químico bastante peculiar se comparado a outras amostras.

6 DISCUSSÕES E PROPOSIÇÃO DE MODELO

No Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (DMSJ) são encontrados os maiores depósitos mundiais em volume de geodos de ágata. Secundariamente, em associação com a ágata ocorre também opala, calcedônia, quartzo macrocristalino e raramente calcita.

Na região do DMSJ, que faz parte da Bacia do Paraná identifica-se uma situação geológica peculiar, pois se observa uma intercalação de derrames de composição básica com derrames mais ácidos (Formação Serra Geral). Esta situação é comum em outros locais da Bacia do Paraná, mas, neste caso, o interessante é que esta intercalação ocorre na borda da bacia e em cotas significativamente inferiores (300 m) diferente do observado em outros pontos, como por exemplo, na região de Carlos Barbosa, Bento Gonçalves e Farroupilha, que estão localizadas na região nordeste do estado do Rio Grande do Sul, a uma cota aproximada de 600 – 700 m de altitude.

No perfil colunar, esquemático proposto para a região de estudo, esta alternância é visível, bem como a presença de inúmeros *intertraps* arenosos e feições de interação entre as lavas e os sedimentos.

As análises químicas e a petrografia dos derrames da região do DMSJ associados com as mineralizações de ágata, indicaram tratar-se de rochas vulcânicas ácidas e básicas, cujos teores de SiO₂ variam de 50,60 a 69,13%, teores estes que quando plotados em diagramas químicos indicam uma composição basáltica e dacítica. O teor de TiO₂ varia de 1,82 a 1,86% para os basaltos e 0,67 a 0,91% para os dacitos.

Estas informações quando confrontadas com análises químicas de Nardy *et al.* (2008) indicam que as rochas ácidas do DMSJ são compatíveis com as do subgrupo Jacuí destes autores, um grupo com alto Ti (TiO₂ ≥ 0,90%). Já a sucessão de rochas vulcânicas básicas, de acordo com os critérios de Peate *et al.* (1992) e Peate (1997) conferem com o basalto do tipo Gramado (com teores de TiO₂ de 0,60 a 2,0%). Supõe-se que a existência de derrames ácidos no DMSJ será muito importante para a proposição de um modelo genético para a ágata, no que tange a uma possível fonte de sílica para as mineralizações.

Verifica-se que uma característica comum a todos os derrames vulcânicos (tanto básicos como ácidos) analisados é o forte fracionamento dos elementos terras raras leves (ETRL) com relação aos terras raras pesados (ETRP). Figueiredo (1985) diz que este comportamento se deve as frações tardias de contaminação crustal nos líquidos residuais, bem como nas frações iniciais de fusão parcial. O enriquecimento relativo das ETRL, característico de rochas crustais é devido à incorporação preferencial das terras raras de maior raio iônico na fração líquida (Bau, 1991).

No caso do DMSJ, assim como no restante da Bacia do Paraná, esta informação pode ser interpretada como fusão de uma crosta granítica na formação das rochas vulcânicas, fato que explicaria a ocorrência de derrames ácidos na região.

As razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas para os dacitos do DMSJ são elevadas (0,7252 e 0,7364) se comparadas a outras rochas ácidas da porção sul da Formação Serra Geral que em geral permeiam valores de razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ por volta 0,7060. Marques *et al.* (1989) apontam que para os basaltos com razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais elevadas há um enriquecimento de elementos mais incompatíveis em comparação com aqueles que possuem esta razão mais baixa. Os referidos autores também apontam que estes basaltos têm uma maior semelhança em relação ao embasamento cristalino em termos de elementos incompatíveis do que aqueles com estas razões mais baixas.

Além disso, identifica-se uma forte semelhança entre as rochas ácidas e básicas em termos de anomalia negativa de Eu. Esta anomalia para Hanson (1980) deve-se ao fracionamento de feldspatos e no caso do DMSJ é interpretada como uma interação significativa de feldspato durante a gênese das rochas vulcânicas ácidas da região.

Cabe aqui destacar que para uma interpretação mais concisa do comportamento dos ETR seria conveniente uma comparação com os valores destes elementos obtidos com a análise da ágata. Esta comparação não foi possível devido aos teores muito reduzidos, praticamente nulos de ETR na ágata, devido à dificuldade de incorporação destes elementos na estrutura cristalina do SiO_2 .

Os derrames tanto de composição ácida como básica apresentam uma mineralogia relativamente comum e características petrogenéticas peculiares:

- as rochas básicas (basaltos) são predominantemente glomeroporfíricas, com fenocristais de plagioclásios e piroxênios imersos em uma fase vítrea intersticial, rica em cristálitos de plagioclásio e piroxênio. As microfraturas e vesículas são feições comuns.

- as rochas ácidas têm matriz predominantemente vítrea com alguns cristálitos de feldspato alcalino, plagioclásio e quartzo, piroxênios são observados de maneira subordinada. As microfraturas e vesículas são relativamente raras quando comparadas com as vulcânicas básicas. Característica comum e representativa dos dacitos é a corrosão das bordas dos piroxênios e plagioclásios. A intensa dissolução da matriz vítrea intersticial nesta unidade é um ponto de interesse para a formação da ágata.

A mineralogia essencial dos litotipos é afetada por processos de alteração normais em sequências de rochas vulcânicas básicas e ácidas. Os processos de alteração conferem um aspecto diferenciado aos derrames do DMSJ que adquirem uma cor marrom avermelhada, perdendo a sua coesão e tornando-se facilmente desagregados. Este fato é importante para o processo de extração dos geodos, já que facilita a remobilização da rocha hospedeira e conseqüente retirada inclusive de forma manual, mas por outro lado, pode ser encarada como um problema geotécnico, desencadeando a estabilidade de taludes, comum na região do DMSJ.

Os processos de alteração são marcantes destacando-se especialmente a substituição de feldspatos e piroxênios por argilominerais do grupo da esmectita. No entanto, no derrame dacítico sobreposto ao derrame basáltico mineralizado também é intenso o processo de dissolução da matriz vítrea intersticial. A dissolução da matriz vítrea é facilitada pelo seu caráter amorfo, conforme pode ser visualizado em lâminas petrográficas (Fig 50).

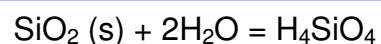
Desta maneira, quando a matriz vítrea é dissolvida o que acontece com os elementos químicos extraídos desta fase? Esta questão é importante para a proposição de um modelo para a formação da mineralização de ágata, já que poderia ser responsável pelo fornecimento de sílica suficiente para ser remobilizada e depositada nos geodos com ágata. Assim como a sílica, outros

elementos químicos podem ser remobilizados durante o processo de alteração intempérica de rochas vulcânicas, dentre estes elementos é comum a retirada de Al, Fe, K, Na e Ca e também elementos traços, que estarão presentes na ágata na forma de impurezas.

A dissolução da matriz vítrea dos dacitos é associada com a percolação de águas meteóricas possivelmente de caráter alcalino (Raimann & Caritat, 1998). A temperatura ambiente das águas é evidenciada pelas temperaturas de precipitação da ágata que se situam em torno de 23º excepcionalmente atingindo 65ºC (apenas uma amostra analisada) de acordo com cálculos efetuados com base em razões isotópicas de oxigênio. Como média de temperatura assumida para a cristalização da ágata obteve-se 51ºC.

Alguns geodos contêm água no seu interior e o primeiro relato de referência para a composição isotópica desta água são de Matzui *et al.* (1974). Estes autores analisaram $\delta^{18}\text{O}$ e δD em águas associadas a geodos preenchidos com quartzo e calcedônia da região de Salto do Jacuí. Estas análises apontam pequena variação da razão isotópica nos fluidos (valores de $\delta^{18}\text{O} = -0,5\%$ e $\delta\text{D} = -27\%$), indicando que as águas contidas nos geodos são realmente de origem meteórica.

Processos de hidrólise atuando na matriz vítrea ocasionam a dissolução da sílica quando na presença de águas alcalinas. A hidrólise é um processo químico de intemperismo e é relativamente comum em silicatos e também em rochas com matriz vítrea. Este processo pode ser representado pela seguinte equação, conforme Hypolito *et al.* (2011).



A sílica lixiviada forma uma solução enriquecida sob a forma de ácido ortosilícico (H_4SiO_4) que apresenta certa estabilidade em água e cujo transporte ocorre por difusão.

Assim, a fonte da sílica para a formação da ágata seria proveniente das rochas vulcânicas ácidas e em processo de baixa temperatura, descartando também a hipótese levantada por alguns autores (Flörke *et al.*, 1982; Heaney &

Davis, 1995; Proust e Fontaine (2007) de que a ágata seria formada a partir dos próprios fluidos magmáticos, a temperaturas mais elevadas.

No perfil estratigráfico proposto, além das características das rochas vulcânicas acima descritas, também se considera a ocorrência de rochas sedimentares que são de grande expressão no processo formador da ágata do DMSJ. Questiona-se então, qual será o papel destes litotipos para as mineralizações de ágata no DMSJ?

Para alguns autores (Heemann, 2005; Strieder & Heemann, 2006), a fonte da sílica seria proveniente da fusão de grãos de quartzo dos arenitos quartzosos (*intertraps* arenosos). Neste trabalho não foram encontradas evidências desta possibilidade, pois os grãos de quartzo dos arenitos são predominantemente subarredondados-arredondados, sem evidências de corrosão ou indícios de fusão. Outros minerais presentes nos arenitos como micas e raros feldspatos também não apresentam nenhum indício de terem sido afetados por processos de fusão. Os contatos entre os grãos, em sua maioria, são pontuais a disruptos e há uma intensa cimentação por sílica. Na literatura (Pomerol *et al.*, 2013), ainda verifica que a fusão da sílica necessitaria de temperaturas muito elevadas, aproximadamente 1.600° C, o que inviabilizaria o modelo proposto pelos referidos autores.

Observando-se os resultados das análises isotópicas, percebe-se que os exemplares de ágata possuem um teor absoluto de Nd extremamente baixo (0,793 e 1,02ppm) se comparado com as outras litologias, que variam de 4,72 a 49,2ppm. De qualquer maneira, as idades-modelo T_{DM} obtidas para a ágata são 578 e 688Ma mas nas vulcânicas, todas as idades-modelo T_{DM} estão próximas dos 1.000 Ma uma diferença substancial. Desta forma, considerando

que duas das amostras de arenito também possuem idades-modelo T_{DM} relativamente baixas (581 e 792Ma), pode-se supor que, pelo menos, parte dos fluidos que deram origem a ágata da região, em algum momento do processo, teriam interagido com os arenitos.

Para os isótopos de Pb, uma particularidade no caso das amostras de ágata investigadas é a correlação entre a composição química e a composição isotópica do Pb. Ao analisar a linearidade apresentada nos diagramas de composição isotópica em diagramas de correlação $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, percebe-se que alguns parâmetros químicos apresentam correlação, como por exemplo, o LOI, a SiO_2 e o Sr. Com o aumento da composição isotópica de $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ percebe-se que o LOI e o Sr diminuem seus teores, ao contrário do SiO_2 , onde seus teores aumentam.

Os valores da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para as unidades investigadas são heterogêneos. No geral, as amostras de rochas vulcânicas ácidas são mais radiogênicas (0,7364) do que as amostras de rochas vulcânicas básicas (0,7127). Os valores obtidos para as rochas sedimentares das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ estão entre 0,7216 a 0,7274. Fato interessante é que as amostras de ágata analisadas apresentam valores por vezes semelhantes aos obtidos para as amostras de dacito e, outras vezes, semelhantes aquelas dos arenitos. Uma interpretação possível é de que a ágata tem influência vulcânica, a partir da contribuição da sílica lixiviada da matriz vítrea e, talvez sedimentar. Neste caso, seria a partir da interação do fluido silicoso com as rochas sedimentares descritas na região e que servem de condutos para a migração do fluido.

Além dos arenitos quartzosos, a região do DMSJ apresenta feições de interação entre lava e sedimento descritas no topo e base dos derrames. Estas estruturas parecem ser importantes, juntamente com as fraturas e vesículas associadas, porque promovem a circulação das águas meteóricas que irão associar-se com o processo de dissolução da matriz bem como a posterior circulação/migração do fluido silicoso.

A interação entre lavas e sedimentos pode ocorrer de maneiras distintas, dependendo da temperatura das fases que se misturam neste processo. A associação entre sedimentação e vulcanismo forma feições de interação lava-sedimento em função do tipo de processo observado. É importante ressaltar que, dependendo das temperaturas as quais se encontram as fases envolvidas no processo, a resposta à interação será diferente, ou seja, se a rocha vulcânica já está consolidada, no momento da interação, as feições serão diferentes daquelas onde a lava flui sobre os sedimentos, estes podendo ou não estar compactados. Estas feições podem ser formadas em diversos ambientes, como os lacustres, eólicos, fluviais e outros. Em alguns casos, é considerada a formação destas feições em condições superficiais, remetendo a processos intempéricos, como é o caso das brechas vulcano-sedimentares.

A interação entre lava e sedimento é um processo dinâmico especialmente na porção basal dos derrames onde se encontram as brechas vulcânicas e diques de arenitos. As brechas vulcânicas e os arenitos que preenchem os diques estão cimentados por sílica (calcedônia) indicando então seu importante papel na migração dos fluidos enriquecidos em SiO_2 .

Na região do DMSJ são identificados três tipos de rochas sedimentares siliciclásticas, informalmente denominadas tipos 1, 2 e 3. Para a caracterização

destes tipos foram levadas em consideração parâmetros texturais, mineralógicos, sistema permo-poroso e modo de ocorrência.

O arenito tipo 1 é um arenito quartzo-feldspático, com alguns litoclastos de dacito e de basalto, laminado, grãos subangulares a arredondados, contatos pontuais a lineares, porosidade intergranular localizada. Na fração argila identifica-se illita e esmectita. Como arenito do tipo 2 foi descrito um arenito quartzo-feldspático, maciço, granulometria variando de fina a grossa, grãos subarredondados a arredondados, poros intergranulares preenchidos por cimento de opala.

O siltito argiloso, laminado e oxidado compreende o tipo 3, que é caracterizado pela presença de fragmentos micáceos orientados (muscovita e, mais raramente biotita).

No conjunto, existem rochas sedimentares siliciclásticas associadas com a mineralização de ágata e outras que não apresentam associação nenhuma com este mineral. Constatação importante parece ser o fato de que o tipo 3, textura mais fina, micácea e argilosa sempre está relacionada com a mineralização de ágata, sendo observada em campo como preenchimento de diques e de geodos (“geodos de sedimento”).

Estes geodos ocorrem normalmente em associação com opala e calcedônia, conforme pode-se observar na figura 44. Em relação a localização destes geodos no derrame basáltico portador, verificou-se que estes concentram-se na porção de topo do derrame, associados com veios de opala, raramente com quartzo macrocristalino.

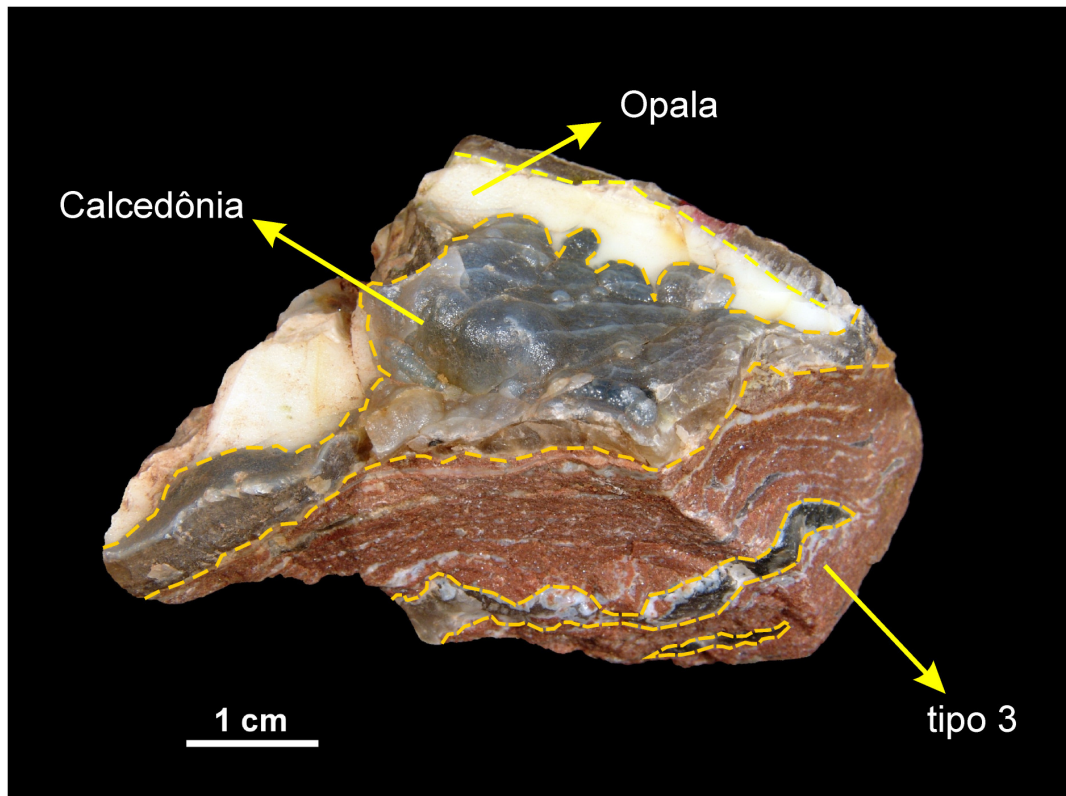


Figura 44: “Geodo de sedimento” preenchido por fragmentos de rochas siliciclásticas do tipo 3 (siltito de cor vermelha) cimentados por calcedônia e opala.

Os diques de arenito, na região do DMSJ, são observados tanto associados aos derrames mineralizados como em regiões onde ainda não foram evidenciadas as mineralizações de ágata. Na região de estudo os diques de arenito são preenchidos pelas rochas siliciclásticas do tipo 2. Nos locais de lavra, os garimpeiros evitam as proximidades das regiões onde ocorre a maior concentração de diques de arenito, pois observam que nesta situação, os geodos de ágata são raros, havendo a predominância de geodos preenchidos por opala e sedimentos, considerados de baixo valor para comercialização.

Para os diques de arenito propõe-se que o processo responsável pela sua formação seja a fluidização.

A fluidização é um processo que ocorre na natureza quando um sedimento inconsolidado, com a presença de água ou umidade e em

temperatura ambiente é recoberto por lavas com temperaturas muito elevadas. A fase líquida (água) do sedimento irá vaporizar e inicialmente o vapor permanece confinado sob o derrame. Com o processo de resfriamento ou mesmo algum outro fator como movimentos tectônicos, a tendência é que se formem fraturas na base do derrame, onde há alívio de pressão e conseqüentemente, o arenito fluidizado irá ser injetado nestes pontos, originando os diques de areia. Devido à “violência” do processo, fragmentos da base do derrame e das paredes das fraturas podem ser “arrancados”, formando clastos que serão incorporados ao material sedimentar originando muito localmente as brechas vulcânicas. A fluidização é um processo concomitante ao vulcanismo e aparentemente quanto maior o teor de água no sedimento mais fortes e visíveis serão os efeitos. No contato dos diques com as vulcânicas encaixantes não se observa feições que indiquem uma temperatura muito elevada durante o processo de formação. O contato é nítido e marcante, e não são observadas bordas de reação tanto em escala macroscópica como microscópica, conforme representado na fotomicrografia da figura 45.

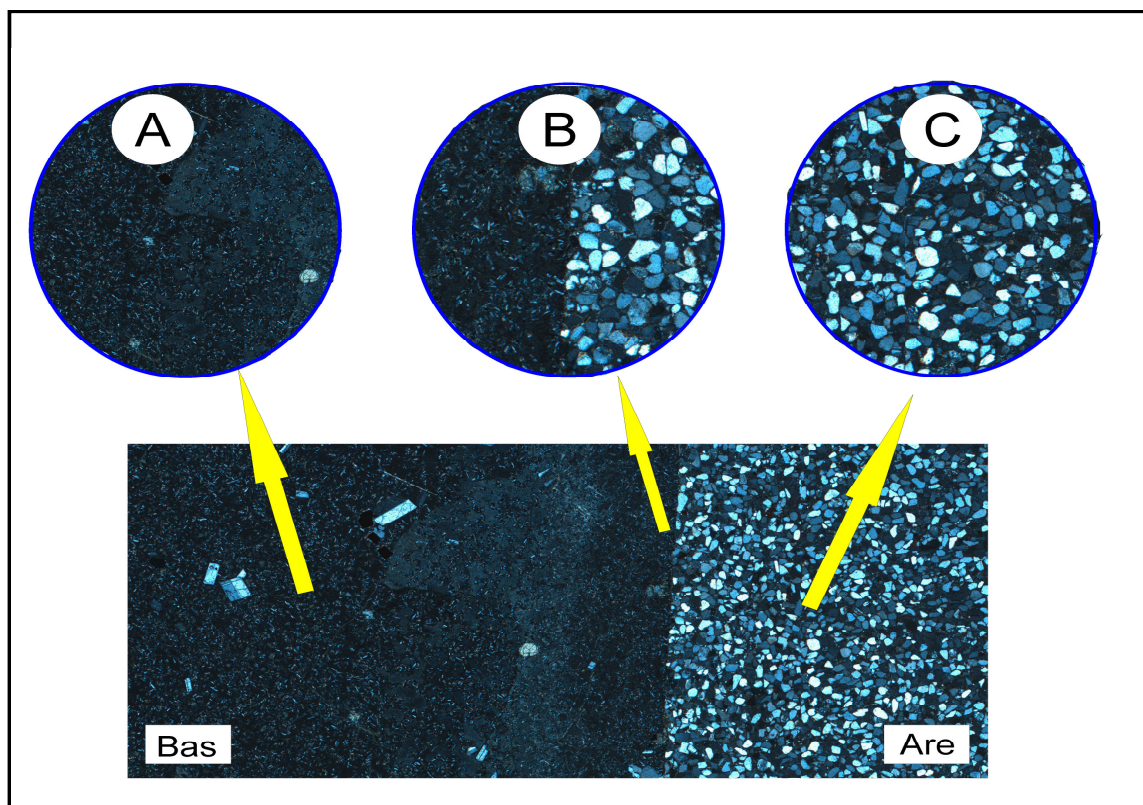


Figura 45: Detalhe do contato do basalto mineralizado com um dique de arenito. A) basalto mineralizado (LN, 10 X); B) contato nítido e marcante entre o dique de arenito e o basalto (LN, 10 X); C) rocha siliciclástica do tipo 2, preenchimento do dique de arenito (LN, 10 X).

As fraturas preenchidas por sedimentos e os geodos com sedimentos já constituem uma feição pós-magmática e ocorrem preferencialmente no topo dos derrames sendo preenchidas pelas rochas siliciclásticas dos tipos 1 e 3, respectivamente. As fraturas são originadas pelo resfriamento e depois são evidenciadas pela atuação de processos intempéricos quando de um intervalo de quiescência entre os derrames. Nestes intervalos de quiescência, os processos sedimentares atuantes (especialmente eólicos) ocasionam o preenchimento destas fraturas de topo de derrame. Isto é originado pela “queda de grãos”, preenchimento da fratura aberta pelo sedimento, eventualmente apresentando uma incipiente estratificação (Fig. 50).

Os geodos preenchidos por fragmentos de siltitos onde se destacam os fragmentos micáceos orientados são estruturas posteriores ao evento

magmático (pós-magmática). Associado ao processo de intemperismo, águas meteóricas com material em suspensão oriundo da alteração dos derrames e associado a formação da sedimentação *intertrap* (possivelmente uma fácies mais fina, associada também com a presença de água), infiltram e percolam a porção mais superior dos derrames. Os geodos ainda não preenchidos se constituem em espaços para a decantação desta sedimentação fina, comprovado pela orientação dos fragmentos micáceos em relação as paredes dos geodos e eventualmente com uma incipiente estrutura *geopetal*.

Associados com as fraturas do topo dos derrames são descritas as brechas vulcano-sedimentares. As brechas nada mais são do que a contribuição de fragmentos de rochas vulcânicas originadas pela exposição e intemperismo dos derrames formando clastos que serão imersos na matriz sedimentar.

Finalmente, as autobrechas, assim denominadas devido a sua formação concomitante ao magmatismo e atribuídas somente a processos magmáticos. É uma brecha maciça caracterizada por fragmentos subangulosos a subarredondados, homogêneos de basalto ou dacito cimentados pela própria lava, carbonatos e/ou sílica. Desenvolvem-se de forma concomitante ao evento magmático e é o resultado de processos atuantes durante o movimento de derrames de lava parcialmente solidificados e, em presença de um declive na topografia (Reis, 2013).

Ao analisar quimicamente os tipos de rochas sedimentares siliciclásticas, nota-se uma marcante diferença entre o comportamento dos ETR. Os que apresentam valores relativamente menos enriquecidos em ETRT, tipos 1 e 2 e os que apresentam enriquecimento em ETRT, representados pelo tipo 3. Este

acréscimo em ETRT apresentado pelo tipo 3 é comum devido a acumulação de elementos relativamente imóveis durante os processos sedimentares conforme Roser (2000), mas este enriquecimento também pode estar relacionado as características inerentes à própria rocha-fonte, indicando uma fonte diferente para os fragmentos micáceos constituintes dos siltitos.

Ao plotar-se em diagramas binários (elementos maiores vs Al_2O_3) os dados químicos obtidos para estes tipos de sedimentos, destacam-se dois grupos:

- com maior teor de Al_2O_3 sendo acompanhado pelo decréscimo em SiO_2 e interpretado como correspondendo as amostras com maior teor de matriz argilosa e fragmentos micáceos (tipo 3);

- com menor teor de Al_2O_3 , composto pelos tipos 1 e 2.

Em outros locais da Bacia do Paraná é também possível observar abundância de feições de interação entre lavas e sedimentos e a ocorrência de derrames intensamente alterados como no DMSJ. Nesse sentido, qual seria então o principal diferencial para a ocorrência de ágata no DMSJ?

No modelo proposto, considera-se fator preponderante a presença da rocha siliciclástica do tipo 3 (siltito argiloso, micáceo) e a observação de que a presença de micas orientadas e abundante fração argila indicam possível decantação, que implica na presença de “água”. Os dados referentes ao tipo 3 chamam atenção pelos altos teores de Fe_2O_3 e MgO observados (Tab. 13), certamente relacionados com a presença de mica já que estes elementos são constituintes básicos deste grupo de filossilicatos. A análise mostra ainda duas amostras com teores relativamente altos em Cu (2D e 2A) que correspondem

aos siltitos do tipo 3. Para este comportamento duas hipóteses podem ser levantadas:

- o Cu pode ser proveniente da rocha-fonte a qual lhe deu origem;
- ou ainda pode ser resposta da interação entre o basalto hospedeiro e este sedimento, e já que teores elevados de Cu são relativamente comuns nestas rochas, formando inclusive mineralizações deste metal como descrito por Pinto (2010).

Importante parece ser o fato de que a ágata Umbu, única ocorrência mundial desta ágata, também apresenta teores de Cu elevados (12,4ppm), se comparada com outras amostras de ágata, isto reforça a importância da existência dos siltitos para o modelo proposto.

Uma dúvida que ainda resta e que necessita de mais evidências para ser comprovada, é a proveniência das micas descritas no silito (tipo 3). Uma hipótese que tem sido aventada as relaciona ao produto de intemperismo da rocha fonte que contribuiu para a formação dos arenitos eólicos do deserto Botucatu. Neste sentido, Scherer *et al.* (2007) mostra que uma fonte provável seria o aporte de um volume significativo das areias de retrabalhamento de sistemas fluviais associados, cuja área fonte estava vinculada a altos topográficos existentes na borda ocidental do Gondwana.

Ao analisar razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas para o silito (0,7252), percebe-se que esta razão assemelha-se aos valores encontrados para uma amostra de dacito (0,7258) e também assemelha-se com as rochas sedimentares (0,7222). Observando a idade T_{DM} do silito, percebe-se que ela é muito elevada (1588Ma), diferente das demais amostras, que têm valores em torno de 1.000Ma. Este comportamento é interessante do ponto de vista de

proveniência, já que de acordo com as razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ a área fonte do siltito seria a mesma dos *intertraps* arenosos. De certa maneira, a análise T_{DM} indica que este siltito provém de rocha fonte de idades elevadas, provavelmente em resposta de um componente, talvez micas, que afeta esta rocha. Estes dados conferem com as observações de Scherer *et al.* (2007).

Os *intertraps* arenosos são muito discutidos na literatura, pois aparentemente representam uma recorrência da sedimentação eólica associada à Formação Botucatu durante o extravasamento dos primeiros derrames de lava da Formação Serra Geral. Eles representam intervalos de quiescência na atividade vulcânica. Os arenitos que constituem os *intertraps* arenosos no DMSJ foram comparados com uma amostra padrão da Formação Botucatu. Do ponto de vista químico as unidades são semelhantes, destacando-se o teor de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Já a análise petrográfica também reforça a semelhança textural e composicional dos arenitos estudados (Fig. 46). Além disso, do ponto de vista isotópico, o arenito Botucatu e o *intertrap* arenoso analisado apresentam razões isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ semelhantes (0,7274 e 0,7216), respectivamente. Com relação a T_{DM} , os valores obtidos para o *intertrap* é de 792Ma e para o arenito Botucatu é de 581Ma. Estes valores reforçam a semelhança entre os litotipos e podem inferir uma mesma possível área fonte para estes sedimentos.

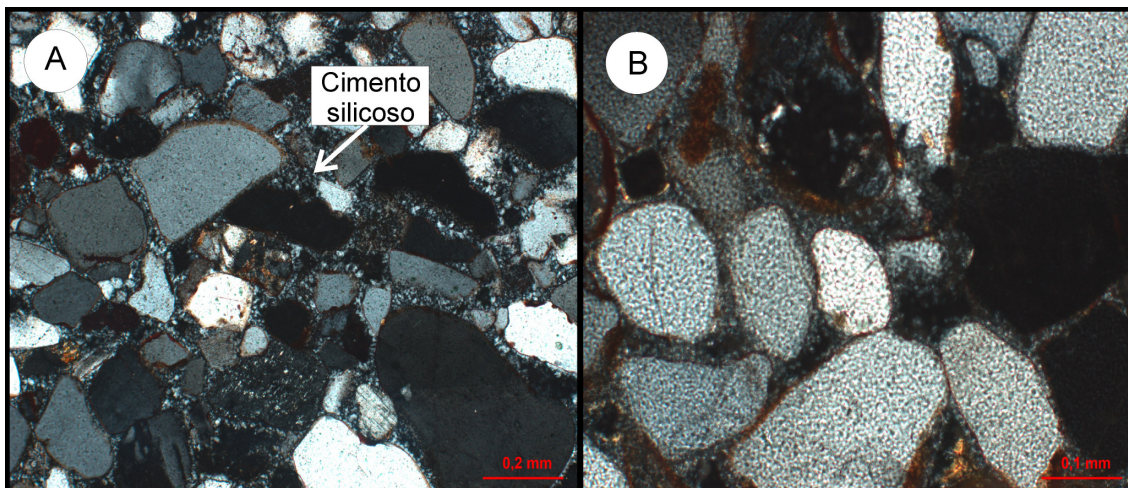


Figura 46: Fotomicrografias comparativas entre *intertrap* arenoso e o arenito Botucatu. A) *intertrap* arenoso quartzo-feldspático com grãos subarredondados a subangulosos, contatos pontuais a longos, cimentação silicosa abundantente (LN, 10 X) B) arenito Botucatu com características texturais e composicionais semelhantes ao *intertrap* arenoso, a cimentação nesta fase é marcada por uma fina película silicosa ao redor dos grãos do arcabouço, preservando parcialmente a porosidade (LN, 20 X).

Pode-se dizer de forma geral que os *intertaps* arenosos são semelhantes ao arenito Botucatu sendo recorrência desta unidade nas porções mais basais da sequência vulcânica. Pequenas diferenças são localmente encontradas e correspondem a uma intensa cimentação quartzosa em alguns *intertraps* arenosos, principalmente quando associados aos diques de arenito. Isto indica a importância destes arenitos para a circulação do fluido silicoso que dará origem a ágata do DMSJ.

Localmente e geralmente em regiões associadas e próximas aos garimpos observa-se que o *intertrap* arenoso irá apresentar uma granulometria mais fina e maior teor de fração argila. Considerando-se que o *intertrap* arenoso estaria associado a um ambiente eólico (Scherer, 2002), estas porções podem corresponder a um sedimento do tipo interduna, ou uma pequena acumulação de água associada com o nível freático da região. Os depósitos de interdunas ocorrem em posições específicas em uma sucessão estratigráfica eólica e podem estar relacionados a variações na taxa de subida do lençol freático e/ ou na taxa de disponibilidade de areia seca durante a acumulação eólica (Boggs, 2003). Os siltitos do tipo 3 descritos são considerados registros deste ambiente interduna no DMSJ.

Desta maneira, pode-se aventar a hipótese de que a contribuição da água não remeta apenas à proveniência de água meteórica superficial, que

migra por entre as fraturas das rochas vulcânicas, mas também de uma participação em menor escala e localizada da água contida nestas regiões onde aflora o nível freático. Como evidência de uma possível contribuição por parte do lençol freático tem-se os diques de arenito, que para sua formação por fluidização, exigem que o ambiente tenha umidade suficiente para poder gerar tais feições.

Uma vez que esta água migra por entre o sistema vulcano-sedimentar e se torna uma solução enriquecida em sílica, faz-se necessário um estudo detalhado a respeito das condições físico-químicas de migração deste fluido.

O transporte desta solução silicosa ocorre a partir da difusão. Como difusão, de forma muito simplificada, diz-se que é um fenômeno de transporte de matéria onde um soluto é transportado devido aos movimentos das moléculas de um fluido (líquido ou gás), pelo movimento térmico de todas as partículas a temperaturas acima do zero absoluto. Estes movimentos fazem com que, do ponto de vista macroscópico, o soluto passe das zonas mais elevada de concentração para zonas de baixa concentração. No caso do DMSJ, pode-se descrever que os íons presentes na solução são transportados em solução aquosa que migra utilizando as feições permo-porosas como as fraturas dos derrames, os diques de arenito, as fraturas preenchidas por sedimentos e *os intertraps* arenosos.

Uma questão intrigante é o comportamento da sílica e a sua mobilidade em um sistema de baixa temperatura, como é o caso do ambiente vulcano-sedimentar descrito. A sílica apresenta baixa solubilidade em água, a solubilidade em geral depende da temperatura (100–140 mg/l a 20°C). O pH também influencia o processo, sabe-se que ácido ortosilícico apresenta-se de forma solúvel a um pH de 1 a 9 e a um pH alcalino o silício tende a ficar mais dissolvido (Dietzel, 2000).

A mobilidade da sílica é a facilidade com que o elemento se move em determinado ambiente. Em função do tamanho das partículas coloidais de sílica (1–100 nm) a tendência é que a velocidade de difusão deste fluido seja reduzida, sendo assim, sabe-se que o ácido ortosilícico cristaliza a partir de sistemas coloidais em solução com uma concentração de 100 a 200 ppm de sílica, a agregação e floculação de partículas coloidais ocorre na presença de

sais e resultam na formação de sílica em gel hidratada (Iler, 1979). Inclusões fluidas em cristais de quartzo macrocristalino extraídos de geodos coletados em outros pontos de afloramento da Formação Serra Geral indicam que estes minerais cristalizaram em condições de baixa salinidade, descartando assim a contribuição significativa de sais na formação dos geodos, conforme destacado por Juchem (1999), Fischer (2004) e Duarte (2008). Agostini (2007) descreve inclusões de halita e silvita precipitadas durante o crescimento dos cristais de quartzo macrocristalino em alguns geodos coletados na Formação Serra Geral. Por analogia, se considera que na região do DMSJ também os minerais tenham cristalizado em condições de baixa salinidade uma vez que não foram encontradas inclusões fluidas passíveis de análise.

O gradiente de difusão, que pode ser interpretado como a circulação do fluido de uma região muito concentrada em algum íon para outra pouco concentrada, pode ser estabelecido com a migração da solução aquosa. Para a migração do fluido silicoso há necessidade que tenhamos duas propriedades fundamentais:

- a *porosidade* que é o volume de espaços vazios, em termos de porcentagem, medidos em relação ao volume total da amostra da rocha. A porosidade da rocha é definida como a capacidade de armazenar fluidos no seu interior. Pode ser classificada em primária ou secundária, sendo assim, a porosidade primária é uma característica inerente à formação da própria rocha, enquanto a porosidade secundária resulta de processos tais como dissolução, recristalização ou fraturamento, que ocasionam o aumento do espaço poroso primário.

- a *permeabilidade* que é a medida da capacidade da rocha em permitir o fluxo de fluidos, expressa em unidades Darcy. Como a porosidade, a permeabilidade também pode ser primária ou secundária. A permeabilidade primária está relacionada ao espaço poroso inicial da rocha. A permeabilidade secundária é o aumento dos valores iniciais de permeabilidade por fraturamento ou eventos de dissolução.

As rochas sedimentares são os melhores exemplos para a porosidade e permeabilidade, especialmente arenitos e carbonatos. No entanto, as rochas

ígneas extrusivas embora de forma não convencional, também podem apresentar porosidade e permeabilidade de maneira restrita.

Normalmente, as rochas ígneo-básicas constituem um sistema para migração de fluidos em que predomina um intenso sistema de fraturas interligadas, gerando espaços vazios (porosidade) e também conferindo permeabilidade. Secundariamente, outras fontes de porosidade podem ser identificadas, como as vesiculares e a porosidade da matriz alterada, desde que esses espaços vazios sejam interconectados e permitam o desenvolvimento de permeabilidade. Assim, intervalos de rochas vulcânicas com vesículas, microfraturas e fraturas bem desenvolvidas e conectadas podem servir de possíveis rotas de migração para os fluidos. Além disso, processos de intemperismo muito atuantes nestas rochas contribuem para a formação de microporosidade.

Os derrames podem ainda apresentar intenso microfraturamento associado, considerado fundamental para o modelo de migração de fluidos. As microfraturas permitem a circulação dos fluidos que favorecem a precipitação do material de preenchimento dos geodos. Na realidade, a influência maior do microfraturamento parece ser no sentido de conexão de vesículas e conseqüente aumento da permeabilidade na zona vesicular.

A porosidade vesicular é originada pela dissolução do material de preenchimento das vesículas. Como essas feições concentram-se predominantemente no topo e na base dos derrames, a porosidade vesicular é característica desses intervalos. Intervalos com porosidade vesicular apresentam a permeabilidade associada ao microfraturamento originado pelo resfriamento das lavas.

Nas amostras alteradas, há predomínio dos argilominerais ocasionando o desenvolvimento de microporos, que também resultam da alteração dos minerais primários como os feldspatos e do vidro vulcânico. Os processos intempéricos quando atuantes podem ocasionar não só trocas composicionais como também mudanças nas características das rochas vulcânicas aumentando os seus valores de permo-porosidade, em geral, extremamente reduzidos. Verifica-se que para rochas muito alteradas há um incremento nos valores de porosidade confirmando que a microporosidade tem uma

contribuição efetiva para este processo. Na figura 47 estão representadas microfraturas presentes em derrames dacíticos e basálticos

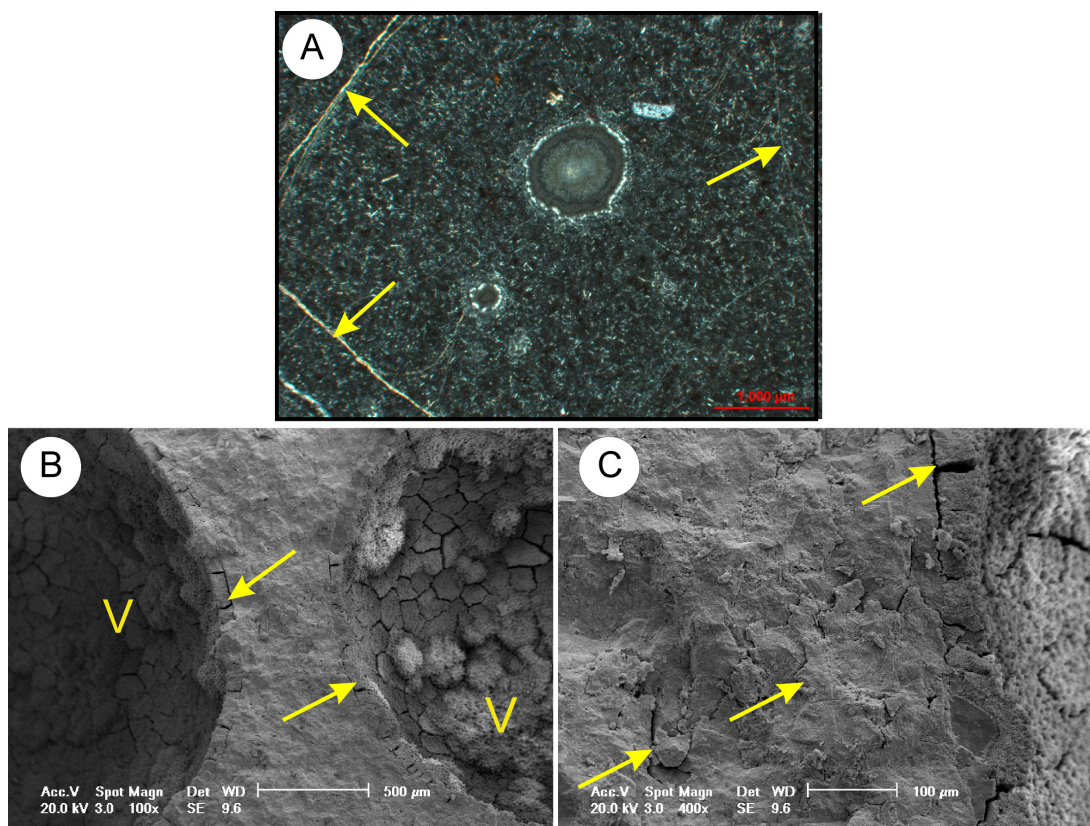


Figura 47: A).Microfraturas preenchidas por sílica no derrame dacítico (LP, 2,5 X); B) detalhe ao MEV da zona vesicular e microfraturas de derrame basáltico (100 X); C) detalhe das microfraturas (400 X).

Além do sistema vulcânico que contribui com a migração de fluidos, as feições sedimentares tais como os diques de arenito, fraturas com sedimentos, *intertraps* arenosos e brechas descritas no DMSJ também foram analisadas sobre este ponto de vista.

Os diques de arenito e as fraturas com sedimentos, em sua maioria, são preenchidos por um arenito de granulometria fina a média com excelente porosidade (até 20%, correspondente ao tipo 1). Na região do Salto do Jacuí eventualmente o arenito de preenchimento está cimentado por sílica microcristalina. Trata-se de uma cimentação precoce, pois preserva o aspecto textural original do arenito. Diques de arenito e fraturas preenchidas com sedimentos podem, no máximo, constituir-se em canais localizados para migração de fluidos silicosos.

Os *intertraps* arenosos constituem camadas de arenito com espessuras métricas granulometria variando de fina a grossa, predominantemente quartzoso, localmente observando-se um maior teor da fração argila e granulometria mais fina, constituem o tipo 2. A porosidade é mediana (<10%) e estes teriam também um papel no sentido de facilitar a migração dos fluidos silicosos.

As brechas vulcânicas, sedimentares e as autobrechas ocorrem sob a forma de bolsões, na base ou no topo dos derrames. Em termos de volume, constituem uma fração muito pequena em relação aos derrames e, quanto a porosidade, sua contribuição parece ser reduzida. A porosidade associada resulta da dissolução do cimento que origina uma porosidade secundária localizada. Já os sedimentos mais argilosos não apresentam porosidade primária ou secundária.

As heterogeneidades, em termos de distribuição das mineralizações de sílica e posicionamento dos polimorfos (opala, calcedônia, ágata e quartzo macrocristalino) (Fig. 48) no derrame portador, estão associadas à distribuição irregular da porosidade e da permeabilidade (tanto nas rochas sedimentares como nas vulcânicas). Para as rochas sedimentares, a porosidade considerada é do tipo primária intergranular. Nos basaltos e dacitos, as feições que são associadas a componentes de um sistema poroso são as fraturas, que constituem zonas de permeabilidade efetivas em uma escala maior e, em menor escala, microfaturas, ambas formadas durante o resfriamento da lava. Para o modelo proposto, a permeabilidade é um fator preponderante no processo, já que ausente ou muito reduzida influiria na circulação do fluido.

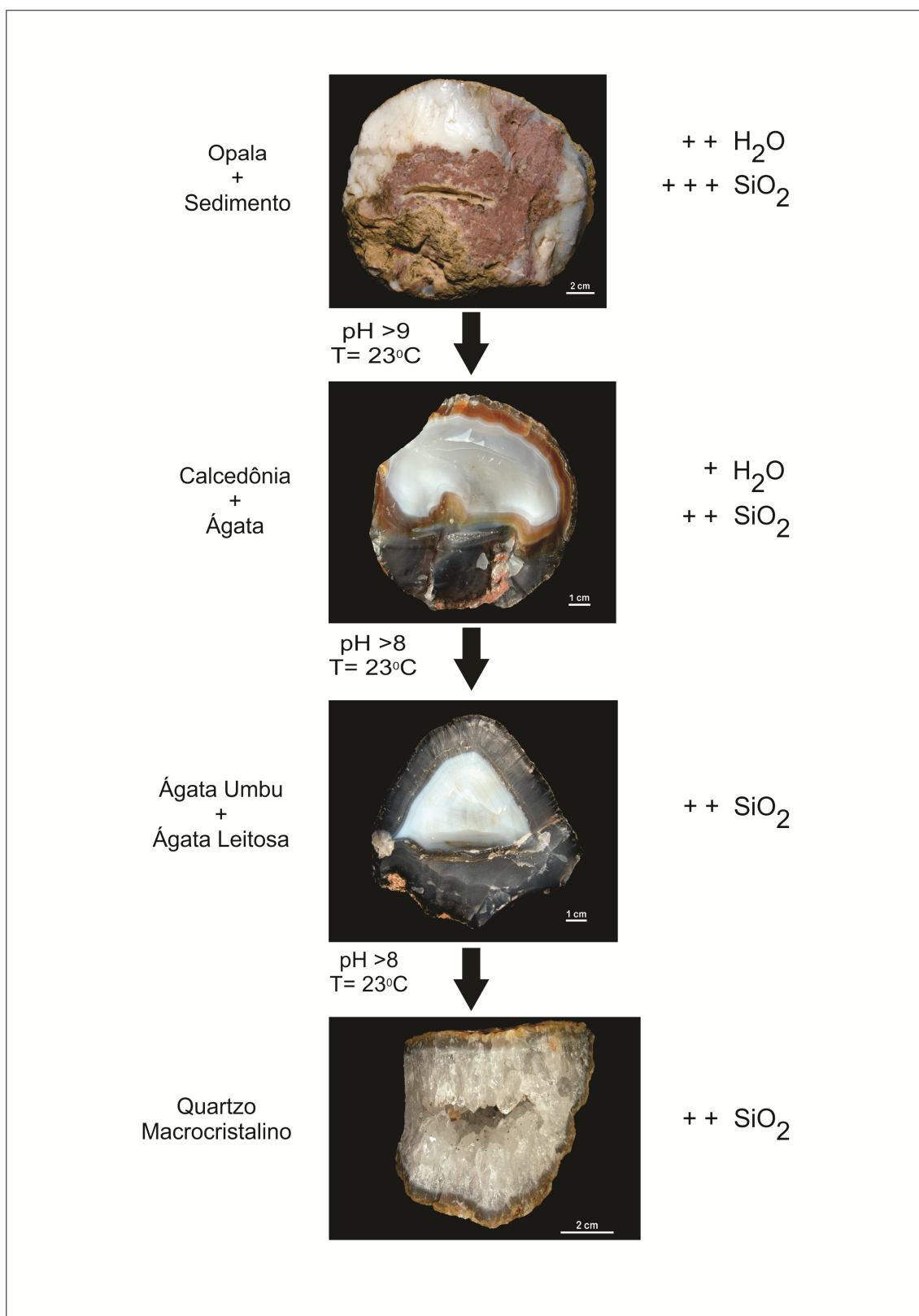


Figura 48: Sequência observada de preenchimento dos geodos.

O desenvolvimento dos cristais de um modo geral se dá a partir de uma solução, e caso do DMSJ acredita-se que esta solução seja um líquido supersaturado em sílica, caracterizado por átomos dispostos de maneira desordenada. Com a precipitação dos íons contidos neste fluido, a tendência é que os átomos se arranjam de uma maneira organizada, caracterizando então o estado sólido. Formam-se então pontos de nucleação, desencadeando o crescimento do cristal.

Sendo assim, ocorrendo a remobilização da sílica da matriz dacítica por uma água de baixa temperatura, supersaturação deste fluido e sua migração por entre o sistema permo-poroso do evento vulcano-sedimentar e consequente precipitação deste fluido, têm-se então a cristalização das fases silicosas no interior dos geodos.

O termo geodo aqui é empregado designando as cavidades preenchidas pelos minerais silicosos com dimensões que variam de 10 a 25 cm, assume-se que estas cavidades são formadas ainda durante os processos de desgaseificação da lava (Duarte, 2008) e são preenchidos posteriormente pela solução silicosa. Desta maneira, propõe-se uma sequência de cristalização para o preenchimento dos geodos do DMSJ.

Opala – Calcedônia – Ágata – Quartzo Macrocrystalino

1 – **Opala** – forma de sílica hidratada, amorfa que precede a cristalização de outras fases silicosas no interior dos geodos, sua gênese é marcada pela grande quantidade de fluido supersaturado em sílica, formando inúmeros pontos de nucleação. A opala ocorre preenchendo veios e geodos. Estas ocorrências de opala localizam-se preferencialmente nas porções de

topo do derrame basáltico portador, onde também estão localizadas as fraturas preenchidas por sedimentos, brechas e microfraturas associadas com a zona vesicular do derrame, que constituem importantes condutos na migração da água superficial;

2 – **Calcedônia** – a cristalização deste polimorfo no interior dos geodos resulta do decréscimo no conteúdo de sílica do fluido diminuindo também a quantidade de polímeros ao longo do tempo. A concentração reduzida em sílica leva à formação de menos pontos de nucleação no sistema e uma quantidade de solução também reduzida. Estes geodos estão localizados nas porções de topo e intermediárias do derrame basáltico mineralizado e geralmente ocorrem associados com um volume considerável de ágata.

3 – **Ágata** - a solução ainda saturada em sílica segue sua trajetória neste sistema de migração do fluido e incorpora na sua estrutura cristalina elementos como Al e Fe. Pode-se considerar que os valores para o Fe_2O_3 e para o Al_2O_3 na ágata são relativamente elevados quando comparados com os outros óxidos. Quanto a isto, Merino *et al.* (1995) mostra que durante o desenvolvimento das fibras, a Si^{+4} pode ser substituída em diferentes graus e em diferentes porções da ágata pelo Al^{+3} e pelo Fe^{+3} . Consequentemente há um déficit na carga e íons monovalentes como o K^{+1} e o Na^{+1} são admitidos na estrutura para compensar este desequilíbrio. Ágata do DMSJ com os maiores teores relativos de Al_2O_3 é associada aos valores mais elevados de K_2O e Na_2O . Com relação ao Fe_2O_3 na ágata, fato interessante é a atuação deste óxido como um pigmento, pois se associa com as diferentes tonalidades observadas (diversos tons de cinza e azul escuro), ou seja, quanto mais escura for a cor, maior é o valor de Fe_2O_3 . Por exemplo, uma amostra de cor branca,

aspecto leitoso tem teor em Fe de 0,91 (% peso). A amostra de cor azul escura tem 3,44 % peso de Fe e caracteriza a chamada ágata Umbu (de maior valor comercial no DMSJ). Os teores de U, quando comparados ao Th (sempre abaixo do limite de detecção < 0,2), podem ser considerados como elevados e podem indicar transporte e acumulação por fluidos. O urânio não é incorporado na estrutura da ágata e provavelmente encontra-se associado com micro-inclusões ou adsorvido sob forma de complexos (Götze *et al.*, 2001). A presença de U pode indicar a percolação de fluidos em rochas sedimentares e consequente retirada deste elemento de películas de óxido-hidróxidos de Fe/Mn ou ainda de argilominerais cauliníticos e illitas, constituintes comuns em rochas sedimentares, que poderiam adsorver parte do urânio Gamerman (1979) *apud* Pereira *et al.*, (2008). Valores elevados de U em arenitos da Formação Botucatu já foram descritos por Pereira *et al.*, (2008), e estes autores apontam que este comportamento pode estar associado a aspectos paleoclimáticos.

Distintas amostras de ágata apresentam pequenas diferenças composicionais resultando em “espécies” de ágata. A SiO₂ varia de 92,52 a 97,95 (% peso) e LOI de 0,4 a 4,9 (% peso). A relação entre os teores de SiO₂ e LOI permite inferir isto como um indício da importância do fluido aquoso quando da formação da ágata. As variedades de ágata com os menores teores em SiO₂ e os maiores valores para LOI são as que apresentam as maiores concentrações de impurezas sob a forma de elementos maiores e traços. Estas concentrações de elementos diferenciadas irão propiciar a grande variação tanto de bandamento como de coloração da ágata.

Geodos preenchidos por ágata estão associados com a zona intermediária e de base do derrame basáltico, alguns geodos também podem ser encontrados no topo do derrame dacítico sotoposto ao hospedeiro.

4 - **Quartzo Macrocrystalino** - é o último polimorfo a cristalizar no interior dos geodos, onde os pontos de nucleação são escassos e a quantidade da água é pouca, gerando espaço suficiente para o crescimento dos cristais. Como produto desta etapa de preenchimento, os cristais são bem formados, de hábito hexagonal, que permite a sua visualização macroscópica. Como inclusão contida neste polimorfo, foram identificados cristais aciculares de goethita. Estes geodos geralmente se posicionam em porções intermediárias a basais do derrame mineralizado. Também é possível encontrar geodos com este preenchimento no topo do derrame dacítico sotoposto ao portador. Não foram observados geodos com este preenchimento em associação com opala.

No DMSJ, de maneira geral, em um único geodo, é possível observar tanto repetições sistemáticas das fases anteriormente descritas como a ausência de alguma delas. Fato que pode ser explicado pela entrada de pulsos de fluidos enriquecidos em sílica em momentos diferentes de preenchimento. Em algumas ocorrências são identificados canais de saída da água, que é expulsa do interior dos geodos, já que a água não é incorporada na estrutura do SiO_2 , conforme a figura 49. Nestes mesmos geodos, são comuns as intercalações de ágata e quartzo macrocrystalino.

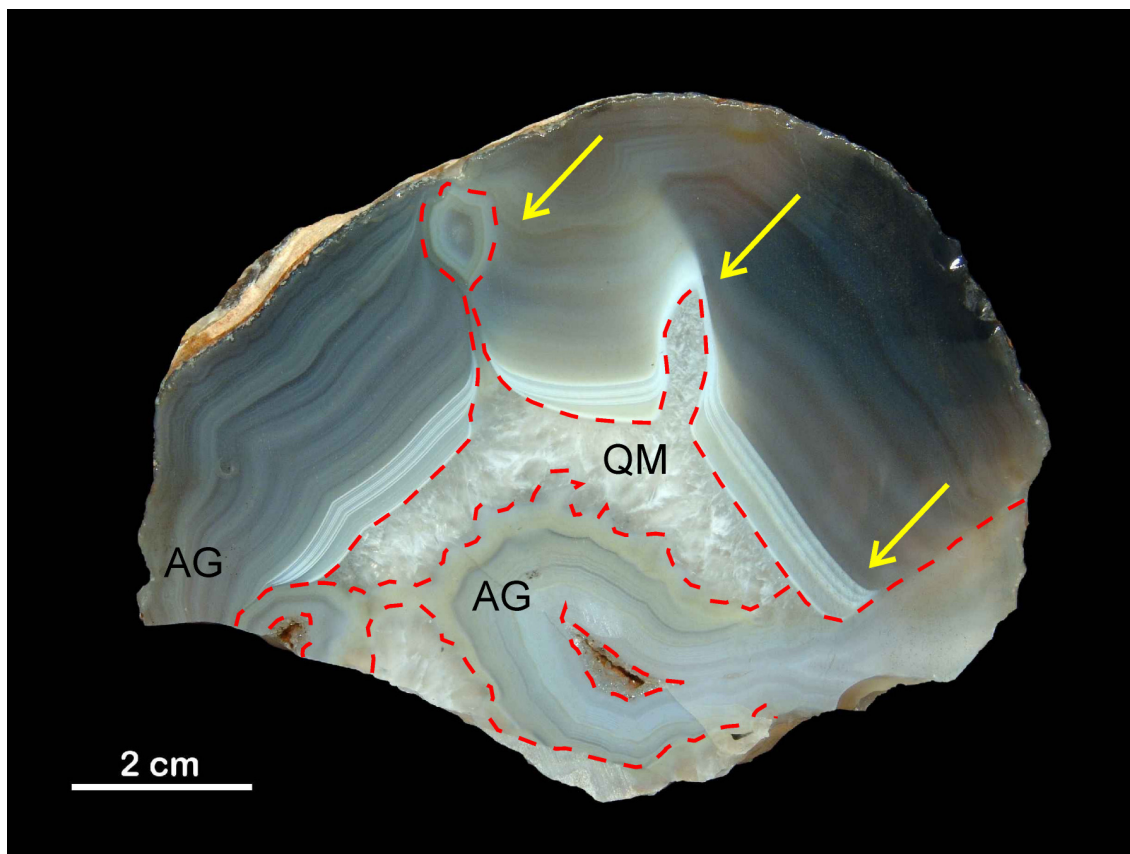


Figura 49: Canais que demonstram a saída da água durante a precipitação fases diferentes fases silicosas no interior do geodo. Também se pode observar a ocorrência de repetições das fases, intercalando a precipitação de ágata e quartzo macrocristalino. Estas fases estão representadas pelas linhas tracejadas vermelhas e as setas amarelas indicam os canais. AG = ágata; QM= quartzo macrocristalino.

Verificou-se que a diferença entre o DMSJ e outros distritos descritos por Santos *et al.*, (1998) no estado do Rio Grande do Sul consiste no predomínio de ágata se comparado a outros polimorfos (quartzo macrocristalino incluindo suas variedades ametista e citrino, calcedônia e opala).

Do exposto acima, propõe-se um modelo genético onde a fonte de sílica para a formação da mineralização de ágata está relacionada a processos desenvolvidos muito superficialmente, envolvendo a infiltração de água meteórica através das fraturas dos derrames vulcânicos, principalmente do dacito sobreposto ao basalto mineralizado, em condições de pH alcalino (>8) e temperatura baixa (até em torno dos 51°C) . Esta interação fluido-rocha leva a lixiviação da matriz vítrea dos dacitos a partir da hidrólise, processo que é

facilitado pelo caráter amorfo desta matriz, que apresenta alta taxa de solubilidade. Assume-se ainda uma contribuição por parte da água contida em rochas sedimentares evidenciada por análises isotópicas de Sr e Nd e comportamento de elementos como U na ágata. Desta forma, gera-se um fluido silicoso que vai migrar por difusão utilizando o sistema permo-poroso do ambiente (ou seja, das rochas vulcânicas, sedimentares e das interações entre lava e sedimento). Um fluido silicoso tem uma taxa de migração baixa, a migração restrita deste fluido irá ocasionar a precipitação em locais próximos aos condutos das fases silicosas nos geodos (cavidades maiores) que foram anteriormente abertas durante a desgaseificação da lava. A precipitação dos polímeros ocorre de uma forma sistemática, onde os fatores físico-químicos que governam este processo são a alcalinidade, temperatura do fluido e o teor de água e SiO₂. A primeira forma silicosa a precipitar no interior dos geodos é a opala, sob forma de sílica amorfa hidratada, evidenciando um elevado teor de polímeros de sílica em condições de saturação da solução. A tendência é a opala cristalizar próximo aos condutos, chegando por vezes a formar veios preenchidos por este mineral. Este mecanismo de precipitação causa a diminuição da sílica em solução e conseqüentemente aumento da mobilidade da sílica, devido a presença de núcleos primários indutores da cristalização. O empobrecimento resultante desse processo faz com que formas microcristalinas de sílica (calcedônia e ágata) precipitem, já que estas requerem uma quantidade menor de sílica em solução, além disso, estes polímeros não são hidratados, assim sendo a água que resta do processo de cristalização tende a sair do geodo, evidenciado pela existência de canais causando inclusive deformação no bandamento da ágata. A espécie de ágata

mais valorizada extraída no DMSJ é a ágata Umbu, que apresenta um comportamento geoquímico diferenciado, pois além de ter elevada concentração de Fe_2O_3 (3,44 % peso), o somatório dos elementos traço Ni, Co e Cu apresenta valor relativamente elevado (19,8 %). Isto pode ser interpretado como elementos presentes em micro-inclusões da ágata, responsáveis pela coloração mais escura desta espécie de ágata. Estes dados químicos apontam uma relação entre este tipo de ágata e os siltitos (tipo 3) descritos na região, devido ao comportamento geoquímico semelhante observado nestas fases, comprovando assim a associação dos sedimentos finos com a mineralização de ágata.

Já o quartzo macrocristalino que assim com a ágata não incorpora água na sua estrutura cristalina é encontrado em posições mais distantes dos condutos. Nestes locais devido à deposição já de uma parcela significativa de sílica no interior dos geodos, ocorre uma diminuição do teor de sílica em solução, gerando assim uma quantidade reduzida de polímeros e consequente poucos pontos de nucleação, desta maneira gerando cristais maiores e bem desenvolvidos.

No interior dos geodos, a tendência é que o grau de cristalinidade aumente progressivamente, da borda para o interior, marcado pelo contínuo crescimento dos cristais, evidenciando um processo contínuo, no qual o tamanho e a orientação dos cristais são controlados essencialmente pela geometria do arranjo estabelecido entre os mesmos. A figura 50 contempla o modelo genético sugerido para a mineralização de ágata do DMSJ.

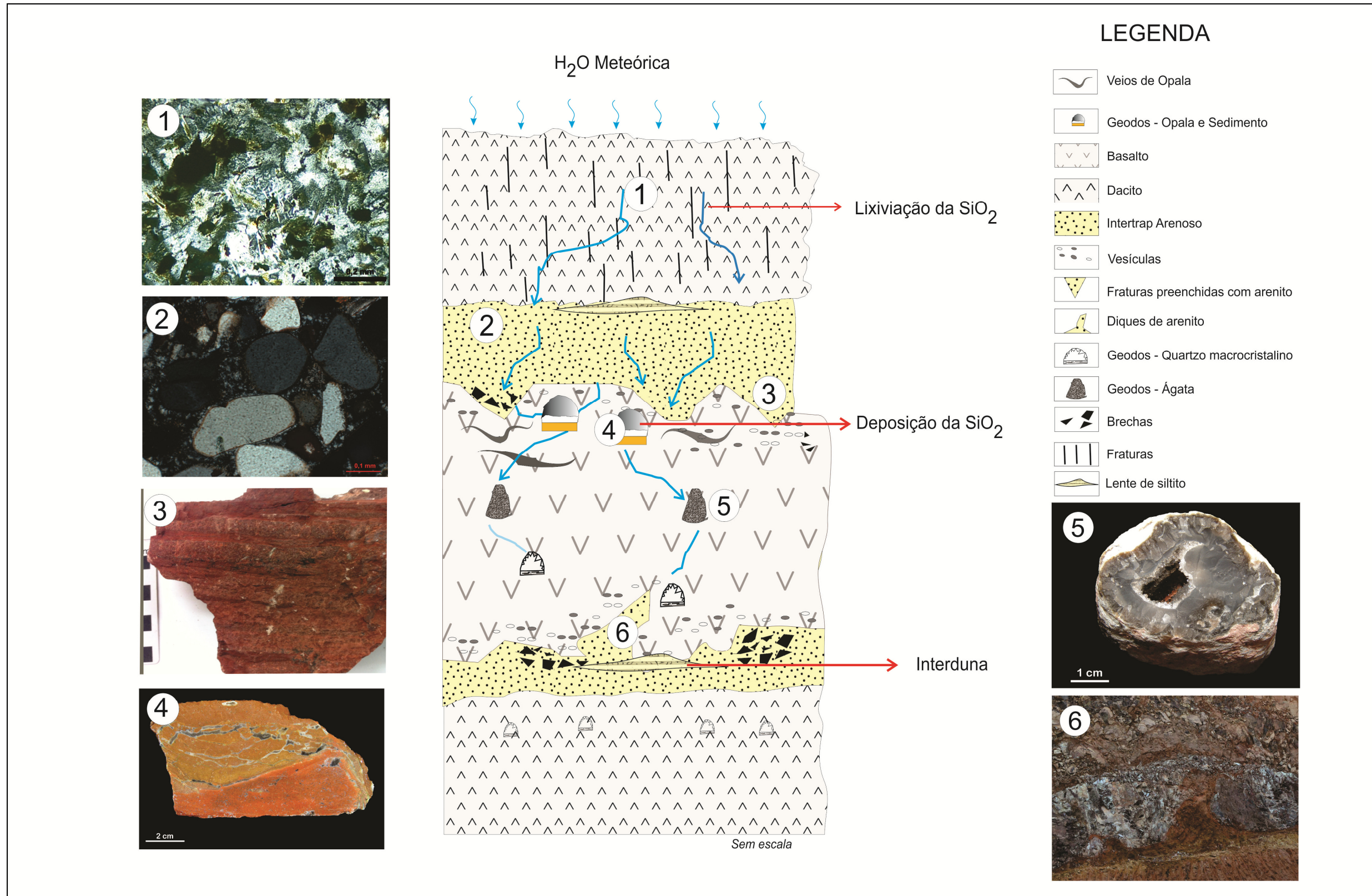


Figura 50: Modelo proposto para a mineralização de ágata, representação dos processos envolvidos bem como produtos destes procesos.

7. CONCLUSÕES

A gênese da ágata do DMSJ pôde ser reconhecida a partir do conjunto de informações estratigráficas, petrográficas, químicas e isotópicas para a região do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (DMSJ), a partir destes resultados, pode-se concluir que:

- ✓ Alternam-se derrames ácidos e básicos com *intertraps* representativos de intervalos de quiescência, compostos por sedimentos com características semelhantes aos arenitos da Formação Botucatu. Nas interfaces, são observadas feições de interação entre lava e sedimento que estão relacionadas com a mineralização de ágata. As rochas ácidas que afloram no distrito são classificadas quimicamente como subgrupo Jacuí. Em contrapartida as rochas vulcânicas básicas são basaltos do tipo Gramado. As razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas para os dacitos do DMSJ são elevadas (0,7252 e 0,7364) se comparadas a outras rochas ácidas da porção sul da Formação Serra Geral, indicando uma maior semelhança com o embasamento cristalino em termos de elementos incompatíveis do que aqueles com razões mais baixas.
- ✓ Todas as rochas vulcânicas (básicas e ácidas) apresentam feições de alteração. Como produto desta alteração são formados argilominerais do grupo da esmectita. No entanto, no derrame dacítico sobreposto ao derrame basáltico mineralizado também é intenso o processo de dissolução da matriz vítrea intersticial, facilitada pelo seu caráter amorfo.
- ✓ Como fonte de sílica para a formação da ágata sugere-se a sílica proveniente da matriz vítrea intersticial do derrame dacítico subjacente ao derrame mineralizado. Esta matriz é alterada por hidrólise, desencadeada pela infiltração de uma água meteórica, alcalina, que percola em superfície ou muito próximos a ela, envolvendo a migração de água através de fraturas, microfraturas e diques de arenito.

- ✓ Com o cálculo efetuado por meio dos resultados obtidos com aplicação de isótopos de O em amostras de ágata e quartzo macrocristalino obteve-se temperaturas de precipitação destas fases que variam de 23º excepcionalmente atingindo 65ºC (apenas uma amostra analisada) Como média de temperatura assumida para a cristalização da ágata obteve-se 51ºC. Sendo assim, assumindo-se que água que migra por entre este sistema permo-poroso de baixa temperatura.
- ✓ As rochas sedimentares descritas na área (principalmente os arenitos) contribuem de forma substancial para a circulação do fluido silicoso, dada a sua elevada porosidade e permeabilidade. As rochas vulcânicas, devido às características descritas (vesículas, microfraturas e fraturas bem desenvolvidas e conectadas) podem servir de possíveis rotas de migração para os fluidos. Somado a este sistema vulcano-sedimentar os processos de intemperismo muito atuantes nestas rochas contribuem para a formação de microporosidade.
- ✓ Pode-se dizer de forma geral que os *intertaps* arenosos que compõe este sistema permo-poroso são semelhantes ao arenito Botucatu, conforme dados petrográficos, químicos e isotópicos, sendo assim, pode-se interpretar que os *intertrapps* arenosos são recorrência do Arenito Botucatu. Estes *intertrapps* arenosos localmente têm textura mais fina e maior teor de fração argila, podendo indicar um sedimento do tipo interduna, ou porções mais úmidas, relacionados ao nível freático da região. Neste sentido, não se descarta a hipótese de que em algum momento durante o processo formador da ágata houve a contribuição de águas provenientes de um possível lençol freático existente na região neste período. Talvez a temperatura mais alta obtida para uma amostra de ágata (65º C) tenha uma contribuição desta água.
- ✓ O siltito argiloso, laminado textura mais fina e micáceo sempre está relacionado com a mineralização de ágata, sendo observado

em campo como preenchimento de diques e de geodos. Estes geodos geralmente estão preenchidos por opala e calcedônia além dos sedimentos. A idade-modelo T_{DM} deste tipo é elevada, diferente das outras rochas sedimentares siliciclásticas, indicando uma área-fonte diferenciada para o siltito.

- ✓ Nas rochas vulcânicas, as idades-modelo T_{DM} variam de 953 a 1.013 Ma, aparentemente são mais elevadas se comparadas às rochas sedimentares e a ágata analisadas.
- ✓ Nas rochas sedimentares, as idades-modelo T_{DM} apresentam dois comportamentos distintos: um grupo onde as idades são relativamente mais baixas (581 a 792Ma) que compreendem os arenitos Botucatu e *intertrap* arenoso, respectivamente. Um segundo grupo, com idades-modelo T_{DM} mais elevadas, apresentando uma variação de 1092 a 1588Ma, representado pelos diques de arenito e siltito. Este grupo de sedimentos foi coletado em áreas de mineração da ágata e demonstram que houve uma interação entre estas fases.
- ✓ Desta forma, considerando que duas das amostras de arenito também possuem idades-modelo T_{DM} relativamente baixas (581 e 792Ma), pode-se supor que, pelo menos, parte dos fluidos que deram origem a ágata da região seriam provenientes de um fluido silicoso que em algum momento interagiu com os arenitos.
- ✓ Em resposta a interação entre lava e sedimento, na base dos derrames se desenvolvem brechas vulcânicas e diques de arenitos, que no DMSJ estão cimentados por sílica (calcedônia) indicando então seu importante papel na migração dos fluidos enriquecidos em SiO_2 . Para os diques de arenito propõe-se que o processo responsável pela sua formação seja a fluidização.
- ✓ As brechas vulcânicas, sedimentares e as autobrechas ocorrem sob a forma de bolsões, na base ou no topo dos derrames, sua contribuição para a porosidade é reduzida. As brechas vulcano-sedimentares se formam a partir da contribuição de fragmentos de rochas vulcânicas originadas pela exposição e intemperismo

dos derrames formando clastos que serão imersos na matriz sedimentar. As autobrechas, assim denominadas devido a sua formação concomitante ao magmatismo e atribuídas somente a processos magmáticos.

- ✓ No interior dos geodos é observada uma alternância de polimorfos de sílica, esta mudança é interpretada como a diferença de concentração de sílica na solução percolante.
- ✓ A opala é a primeiro polimorfo a precipitar no interior dos geodos, sob forma de sílica amorfa hidratada, esta solução ainda possui um elevado teor de polímeros de sílica em condições de saturação da solução, evidenciado pela sua proximidade dos condutos e associação com geodos de sedimentos. O empobrecimento da solução resultante desse processo faz com que a forma microcristalina de sílica (ágata) precipite, já que estas requerem uma quantidade menor de sílica em solução para a sua deposição. O polimorfo macrocristalino de sílica (quartzo) representa o pulso final da cristalização no interior dos geodos.
- ✓ Sendo assim, a lixiviação da matriz do dacito envolve a dissolução da sílica e redistribuição na forma de quartzo microcristalino (opala, calcedônia e ágata) e quartzo macrocristalino no interior das cavidades e fraturas. De acordo com a taxa de percolação desta solução e a variável porosidade das rochas vulcânicas e sedimentares da sequência, estas zonas podem ser de rápida circulação onde a precipitação é menor, zonas intermediárias, onde ocorre cristalização progressiva das formas de sílica ou até mesmo zonas de baixa permeabilidade, onde a deposição é rápida, de tal forma que a ágata origina a partir da precipitação direta da sílica a partir da sílica amorfa em gel.
- ✓ Desta forma, as feições de interação entre lavas e sedimentos, associada com a presença de um derrame de composição mais ácida e com a lixiviação da matriz vítrea a partir de uma água meteórica, são fatores propícios para a formação dos polimorfos de sílica que preenchem os geodos. Considera-se como fator

importante a ocorrência de *intertrapps* arenosos onde em algumas porções se observa uma textura mais fina e maior teor de fração argila, sendo interpretado como um sedimento do tipo interduna, com umidade capaz de gerar feições de interação que necessitam de água (diques de arenito), bem como geodos preenchidos por sedimentos, que na região estão relacionados diretamente com a mineralização de ágata.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agostini, I.M. 1998. *Ágata do Rio Grande do Sul*. Brasília, DNPM, 272p.
- Almeida, F.F.M. 1954. Geologia do Centro-Leste matogrossense. *Boletim do Departamento Nacional da Produção Mineral, Divisão de Geologia e Mineralogia*, 150: 1-97.
- Almeida, F.F.M. & Melo, M.S.1981. A Bacia do Paraná e o vulcanismo mesozóico. In: Bistrichi, C.A, Carneiro, C.D.R., Dantas, A.S.L. & Ponçano, W.L. (Eds.). *Mapa Geológico do Estado de São Paulo: nota explicativa*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, p. 46-77.
- Alves, D.B. 1987. Desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras para análise difratométrica de argilominerais no Centro de Pesquisas da Petrobrás. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, 1(2): 157-175.
- Amaral, G., Cordani, U.G. & Kawashita, K. 1966. Potassium: argon data of basaltic rocks from Southern Brazil. *Geochem. Cosmochim Acta*, 31(2): 117-142.
- Artur, P.C. & Soares, P.C. 2002. Paleoestruturas e petróleo na Bacia do Paraná, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 32(4): 433-448.
- Batisti, V.S. & Tatsch, A.L. 2012. O Arranjo Produtivo Local (APL) gaúcho de gemas e joias: estruturas produtiva e comercial, arranjos institucional e educacional e relações interorganizacionais. *Ensaio FEE*, 33(2): 513-538. Disponível em: <<http://revistas.fee.tche.br/index.php/ensaios/article/download/2473/3109>>. Acesso em: 23 jun. 2014.
- Bau, M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology*, 93: 219-230.
- Bellieni, G., Comin-Chiaramonti, P., Marques, L.S., Melfi, A.J., Nardy, A.J.R.C., Piccirillo, E.M. & Roisenberg, A. 1988. High and low-TiO₂ flood basalts from the Parana Plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. *N. J. Mineral*, 150: 273-306.
- Bergamaschi, S. 1992. *Análise sedimentológica da Formação Furnas na faixa de afloramentos do flanco norte do arco estrutural de Ponta Grossa, Bacia do Paraná, Brasil*. Rio de Janeiro, 172p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
- Betiollo, L.M. 2006. *Caracterização estrutural, hidrogeológica e hidroquímica dos sistemas aquíferos Guarani e Serra Geral no nordeste do Rio Grande do Sul, Brasil*. Porto Alegre, 117p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/8516>>. Acesso em: 20 jun. 2014.

- Bigarella, J.J. & Salamuni, R. 1967. The Botucatu Formation. *In*: Bigarella, J.J., Becker, R.D. & Pinto, J.D. (Eds.). *Problems in Brazilian Gondwana geology*. Curitiba, UFPR, p. 198-206.
- Blankenburg, H.J. 1988 *Agate*. Leipzig, Dt. Verl. Grundstoffind, 321p.
- Borba, A. W. 2001. Formação Santa Bárbara (Eo-Paleozoico da região de Caçapava do Sul, RS): uma nova visão através de técnicas estratigráficas e geocronológicas. Porto Alegre, 131p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Bonaparte, J.F. 1996. Late Jurassic vertebrate communities of Eastern and Western Gondwana. *In*: JURASSIC STRATIGRAPHY AND GEOLOGY INTERNACIONAL CONGRESS, 4., 1996, Zurich, *Georesearch Forum...* Zurich, Transtec, v.1-2, p. 427-432.
- Boggs, S. Jr., 2006. *Principles of Sedimentology and Stratigraphy*, 4rd edn. Upper Saddle River, NJ, Prentice Hall 356 p.
- Bossi, J. & Caggiano, W. 1974. Contribución a la geología de los yacimientos de amatista del Departamento de Artigas (Uruguay). *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28., 1974, Porto Alegre. *Anais...* Porto Alegre, SBG, v.3, p. 301-318.
- Branco, P.M. & Gil, C.A.A. 2000. *Mapa gemológico do Estado do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre, CPRM, escala 1:1.000.000.
- Brum, T.M.M., Juchem, P.L., Agostini, I.M. & Fiorentini, J.A. 1998. Classificação da ágata. *In*: Departamento Nacional da Produção Mineral. *Ágata do Rio Grande do Sul*. Brasília, Departamento Nacional da Produção Mineral, v. 1, p. 37-63.
- Brum, T.M.M., Juchem, P.L. & Fischer, A.C. 1994. Padrões de preenchimento da ágata do Rio Grande do Sul. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38., 1994, Balneário Camboriú. Boletim de Resumos Expandidos... Balneário Camboriú, SBG, v.1, p. 201-202.
- Button, A., Tyler, N. 1981. The character and economic significance of Precambrian palaeo-weathering and erosion surfaces in southern Africa. *Econ Geol*, 75: 686–709.
- Caputo, M.V. & Cromwell, J.C. 1985. Migration of glacial centers across Gondwana during Paleozoic Era. *GSA Bull*, 96: 1012-1036.
- Carraro, C.C., Gamermann, N., Eick, N.C., Bortoluzi, C.A., Jost, H. & Pinto, J.F. 1974. *Mapa geológico do Estado do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre, Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, escala 1:1.000.000.
- 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.

- Coffin, M.F., & Eldholm, O. 2001. Large igneous provinces: progenitors of some ophiolites? *In: Ernst, R.E. & Buchan, K.L. (Eds.). Mantle plumes: their classification through time. Geological Society of America, New York, p. 59-70. (Special Paper 352).*
- Comin-Charamonti, P., Bellieni, G. & Piccirillo, E.M. 1988. Classification and petrography of continental stratoid volcanics and related intrusives from the Paraná basin (Brazil): petrogenetic and geophysical aspects. *In: Piccirillo, E.M. & Melfi, A.J. (Eds.). The Mesozoic flood volcanism of the Paraná Basin: petrogenetic and geophysical aspects. São Paulo, USP, p. 47-92.*
- Constantina, C. & Moxon, T. 2010. Agates from Gurasada, southern Apuseni Mountains Romania: an XRD and termogravimetric study. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, 5(2): 89-99.*
- Cordani, U.G., Teixeira W. & Siga Jr., O. 1980. Geocronologia do Quadrilátero Ferrífero. *In: SEMANA DE ESTUDOS GEOLÓGICOS, 21., 1980, Ouro Preto, Anais Boletim... Ouro Preto, SICEG, p.27-44.*
- Cox, K.G., Bell, J.D. & Pankhurst, R.J. 1979. *The interpretation of igneous rocks.* London, George Allen & Unwin, 450p.
- CPRM. Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais. *Mapa geológico do Rio Grande do Sul.* Porto Alegre, CPRM/MME, escala 1:750.000.
- Creer, K.M., Miller, J.A., & Smith, A.G., 1965. Radiometric age of the Serra Geral Formation. *Nature, 207: 282-283.*
- Daemon, R.F., Casaletti, P & Ciguel, J.H.G. 1991. *Biopaleogeografia da Bacia do Paraná.* Curitiba, Petrobras, 34p. (Relatório interno).
- Denalle, H.P. 2013. *Geoquímica do alogruppo Guaritas (Ordoviciano da Bacia do Camaquã, RS).* Porto Alegre, 92p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/76139>>. Acesso em: 23 jun. 2014.
- Dickson, J.A.D. 1965. A modified technique for carbonates in thin section. *Nature, 205(4971): 587.*
- Dietzel, M. 2000. Dissolution of silicates and the stability of polycyclic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta, 64: 3275-3281.*
- Duarte, L.C. 2008. Evolução geológica, geoquímica e isotópica das mineralizações de geodos com ametista, Artigas, República Oriental do Uruguai. Porto Alegre, 167 p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/12526>>. Acesso em: 20 jun. 2014.
- Ernesto, M., Pacca, I. & Hiodo, F. 1990. Palaeomagnetism of the Mesozoic Serra Geral formation, Southern Brazil. *Physics of the Earth Interior, 64(2/4): 153-175.*

- Ernst, R.E., Buchan, K.L., & Campbell, I.H. 2005. Frontiers in large igneous province research. *Lithos*, 79: 271-297.
- Fallick, A.E., Jocelyn, J., Donnelly, T., Guy, M. & Behan, C. 1985. Origin of agates in volcanic rocks from Scotland. *Nature*, 313: 672-674.
- Figueiredo, A.M.F. 1985. Geologia das bacias brasileiras. In: Viro, E.J. (Ed.). *Avaliação de formação no Brasil*. Rio de Janeiro, Schlumberger, p. 1-38.
- Fischer, A.C. 2004. *Petrografia e geoquímica das fases silicosas dos geodos mineralizados a ametista (Região do Alto Uruguai, RS, Brasil)*. Porto Alegre, 159p. Tese de doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Fischer, R.V. 1960. Classification of volcanic breccias. *Geological Society of America*, 71(7): 973-982.
- Flörke, O.W., Köhler-Herbertz, B., Langer, K. & Tönges, I. 1982. Water microcrystalline quartz of volcanic origin: agates. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 80: 324-333.
- Folk, R.L. & Weaver, C.E. 1952. Texture and composition of chert. *American Journal of Science*, 250: 498-510.
- França, A.B. & Potter, P.E. 1988. Estratigrafia, ambiente deposicional e análise de reservatório do Grupo Itararé (Permocarbonífero), Bacia do Paraná (Parte 1). *Boletim de Geociências da Petrobras*, 2: 147-191.
- Fronzel, C. 1962. *The system of mineralogy of Dana, J. D.* New York, John Wiley, 334p.
- Gamerman N. 1979. *Contribution a l'étude de la diagênese des grès: couleur rouge, argiles authigènes et induration. Formations d'Estrada Nova, De Rosário do Sul et de Botucatu (Brésil) et Buntsandstein des Vosges (France)*. Thèse Docteur-Ingénieur, Mémoire 59, Centre National de la Recherche Scientifique Université Louis Pasteur de Strasbourg Institut de Géologie, p.121 et planches XXI
- Gibbs, R.J. 1965. Error due to segregation in quantitative clay mineral X-ray diffraction mounting technique. *American mineralogist*, 50: 741-751.
- Gilg, H.A., Morteani, G., Kostitsyn, Y., Gatter, I. & Strieder, A.J. 2003. Genesis of amethyst geodes in basaltic rocks of the Serra Geral formation (Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil): a fluid inclusion, REE, oxygen, carbon, and Sr isotope study on basalt, quartz, and calcite. *Mineralium deposita: international journal of geology, mineralogy and geochemistry of mineral deposits*, 38(8): 1009-1025.
- Godovikov, A.A., Ripinen, O.I. & Motorin, S.G. 1987. *Agates*. Moscow, Nedra, 367p.
- Götze, J. 2012. Mineralogy, geochemistry and cathodoluminescence of authigenic quartz from different sedimentary rocks. In: Götze, J. & Möckel,

- R. (Eds.). *Quartz: deposits, mineralogy and analytics*. Berlin, Springer, p. 287-306.
- Götze, J., Tichomirowa, M., Fuchs, H., Pilot, J. & Sharp, Z.D. 2001. Geochemistry of agates: a trace element and stable isotope study. *Chemical Geology*, 175: 523-541.
- Hanson, G.N. 1980. Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 8: 371-406.
- Harris, C. 1989. Oxygen-isotope zonation of agates from Karoo volcanics of the Skeleton Coast, Namíbia. *American Mineralogist*, 74: 476-481.
- Hartmann, L.A. 2014. Geologia da riqueza do Rio Grande do Sul em geodos de ametista e ágata. In: Hinrichs, R. (Org.). *Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre, IG/UFRGS, p. 15-26. v.1.
- Hartmann, L.A., Silva, J.T. & Donato, M. (Orgs.). 2014. *Tecnologia e inovação em gemas, joias e mineração*. Porto Alegre, Editora da Universidade, 152p. v.1.
- Hatipoğlu, M, David, Ajò & Kırkoğlu, M.S. 2011. Cathodoluminescence (CL) features of the Anatolian agates, hydrothermally deposited in different volcanic hosts from Turkey. *Journal of Luminescence*, 131: 1131-1139.
- Heaney, P.J. & Davis, A.M. 1995. Observation and origin of self-organized textures in agates. *Science*, 269(5230): 1562-1565.
- Heaney, P.J., Veblen, D.R. & Post, J.E. 1994. Structural disparities between chalcedony and macrocrystalline quartz. *American Mineralogist*, 79: 452-460.
- Heemann, R. 1997. *Geologia, controles e guias prospectivos dos depósitos de ágata na região do Salto do Jacuí*. Porto Alegre, 107p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e dos Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Heemann, R. 2005. *Modelagem estrutural e tridimensional para a prospecção e avaliação dos depósitos de ágata do distrito mineiro de Salto do Jacuí (RS)*. Porto Alegre, 150 p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/5973>>. Acesso em: 20 jun. 2014.
- Heemann, R., Strieder, A.J. 1999. Caracterização geológica das sequências vulcânicas na região de Salto do Jacuí (RS-Brasil). In: SIMPÓSIO SOBRE VULCANISMO E AMBIENTES ASSOCIADOS, 1., 1999, Gramado. *Boletim de resumos...* Gramado, SBG, p. 7.
- Hurlbut Jr., C.S. & Switzer, G.S. 1980. *Gemologia*. Barcelona, Omega, S.A., 251p.

- Hypólito, R., Andrade, S. & Ezaki, S. 2011. *Geoquímica da interação: água/rocha/solo: estudos preliminares*. São Paulo, All Print, 454p.
- Iancu, O.G., Toda, D.P. & Iancu, G. 2009. Mineral chemistry of some agates from Gurasada (Mures Valley, Romania). *Geology*, 54(1): 37-41.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEMAS E METAIS PRECIOSOS – IBGM. Políticas e Ações para a Cadeia Produtiva de Gemas e Joias. Hécliton Santini Henriques, Marcelo Monteiro Soares (coords.). – Brasília: Brisa, 2010. 116 p.: il. Disponível em <<http://ibgm.com.br>>
- Iler, R.K. 1979. *The chemistry of sílica: solubility, polymeratization, colloid and surface properties and biochemistry*. New York, Jonh Wiley and Sons, 866p.
- Irvine, T. N. & Barager, W.R.A. 1971. A guide to chemical classification of common volcanic rocks. *Canadian J. Earth Sci.*, 8: 523–548.
- Jerram, D. & Petford, N. 2011. *The field description of igneous rocks*. New York, Wiley-Blackwell, 238p.
- Juchem, P.L. 1999. *Mineralogia, geologia e gênese dos depósitos de ametista da Região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul*. São Paulo, 225p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Juchem, P.L., Brum, T.M.M, Fischer, A.C, Liccardo, A., Chodur, N.L. 2009. *Potencial Gemológico da Região Sul do Brasil*. I Seminário sobre Design, Gemologia d e Pedras, Gemas e Joias do RS. Soledade. RS
- Kellerman, C. F. 1990. *Ágata em Salto do Jacuí: ocorrência e extração: aspectos ambientais e sócio-econômicos*. São Paulo, Sindipedras, 64p.
- Knecht, T. 1957. Coloração artificial das ágatas. *Revista da Associação Brasileira de Gemologia*, 2(7): 1-9.
- Köppen, W. 1936. Das geographische system der klimare. *In: Köppen, W. & Geiger, R. Handbuch der Klimatologie*. Berlin, Verlag von Gebrüder Borntraeger, p. 1-44. v.1, part C.
- Landmesser, M. 1988. Transport und Akkumulationsmechanismen des SiO₂ in petrologischen Systemen: Achat. *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, 36(3/4): 101-119.
- Langford, J.I. & Wilson, A.J.C. 1978. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of Crystallite Size. *Journal applied Crystallography*, 11: 102-113.
- Lee, D.R. 2008. *Characterisation of silica minerals in a banded agate: implications for agate genesis and growth mechanisms*. Disponível em: <<http://www.geos.ed.ac.uk/homes/50789516/agate.pdf>>. Acesso em: 21 ago. 2011.

- Leinz, V. 1949. Contribuição à geologia dos derrames basálticos do Sul do Brasil. *Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo*, 103: 1-61.
- Mantovani, M.S.M., Cordani, U.G. & Roisenberg, A. 1985. Geoquímica isotópica em vulcânicas ácidas da Bacia do Paraná e implicações genéticas associadas. *Revista Brasileira de Geociências*, 15: 61-65.
- Marques, L.S., Duprè, B. & Piccirillo E.M. 1999. Mantle source compositions of the Paraná Magmatic Suíte (southern Brazil): evidence from trace element and Sr-Nd-Pb isotope geochemistry. *J. Geod.*, 28: 439-458.
- Matzui, E., Salati, E. & Marini, O.J. 1974. D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in waters contained in geodes from the Basaltic Province of Rio Grande do Sul, Brazil. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 85: 577-580.
- McLennan, S.M. & Taylor, S.R. 1979. Rare earth element mobility associated with uranium mineralization. *Nature*, 282: 247-250.
- McPhie, J., Doyle, M. & Allen, R. 1993. Volcanic textures: a guide to the interpretation of textures in volcanic rocks. Hobart, Centre for Ore Deposit and Exploration Studies/University of Tasmania, 198p.
- Melfi, A.J. & Formoso, M. 1967. Potassium-argon ages for core samples of basaltic rocks from southern Brazil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31: 1079-1089.
- Melfi, A.J., Piccirillo, E.M. & Nardy, A.J.R. 1988. Geological and magmatic aspects of the Paraná Basin: an introduction. In: Piccirillo, E.M. & Melfi, A.J. (Eds.). *The Mesozoic flood volcanism of the Paraná Basin: petrogenetic and geophysycal aspects*. São Paulo, USP, p 1-13.
- Merino, E., Wang, Y. & Deloule, E. 1995. Genesis of agates in flood basalts: twisting of chalcedony fibers and trace: elements geochemistry. *American Journal of Science*, 295: 1156-1176.
- Michelin C.R.L., Mizusaki, A.M.P., Ferreira, V., Brum T.M.M. & Hartmann, L.A. 2013. Ágata associada ao magmatismo do Cretáceo da Bacia do Paraná, sul do Brasil. *Pesquisas em Geociências*, 40(2): 129-139.
- Midgley, H.G. 1951. Chalcedony and flint. *Geological Magazine*, 88: 179-184.
- Milani, E.J. 1997. *Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental*. Porto Alegre, 255 p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2 v.
- Milani, E.J., Faccini, U.F., Scherer, C.M.S., Araújo, L.M. & Cupertino, J.A. 1998. Sequences and stratigraphic hierarchy of the Paraná Basin (Ordovician to Cretaceous), Southern Brazil. In: Amos, A.J., López-Gamudi, O. & Rocha-Campos, A.C. (Eds.). *Sedimentary basins of South America*, Amsterdam, Elsevier, p. 449.

- Milani, E.J., França, A.B. & Schneider, R.L. 1994. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 8(1): 69-82.
- Mizusaki, A.M.P. 1986. *Rochas igneo-básicas do Neocomiano da Bacia de Campos: caracterização e comportamento como reservatório de hidrocarbonetos*. Rio de Janeiro, 104p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Morgan, J.W. & Wandless, G.A. 1980. Rare earth element distribution in some hydrothermal minerals: evidence for crystallographic control. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 973-980.
- Moxon, T. 2002. Agate: a study of ageing. *European Journal of Mineralogy*, 14: 1109-1118.
- Moxon, T. & Reed, S.J.B. 2006. Agate and chalcedony from igneous and sedimentary hosts aged from 13 to 3480 Ma: a cathodoluminescence study. *Mineralogical Magazine*, 70(5): 485-498.
- Nardy, A.J.R., Machado, F.B. & Oliveira, M.A.F. 2008. As rochas vulcânicas mesozóicas ácidas da Bacia do Paraná: litoestratigrafia e considerações geoquímico estratigráficas. *Revista Brasileira de Geociências*, 38(1): 178-195.
- Nesbitt, H.W. and Young, G.M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 199, 715-717.
- Parali, L., Garcia Guinea, J., Kibar, R., Cetin, A. & Can, N. 2011. Luminescence behaviour and raman characterization of dendritic agate in the Dereyalak Village (Eskisehir), Turkey. *Journal of Luminescence*, 131: 2317-2324.
- Peate, D.W. 1997. The Paraná-Etendeka Province. In: Mahoney, J.J. & Coffin, M.F. (Eds.). *Large igneous provinces: continental, oceanic and planetary flood volcanism*. Washington, AGU, p. 217-245. (Geophysical Monograph 100).
- Peate, D.W, Hawkesworth, C.J. & Mantovani, M.S.M. 1992. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin of Volcanology*, 55: 119-139.
- Pereira, J. E. S.; Silverio da Silva, J. L.; Strieder, A. J.; Pires, C. A. F. 2008. Integração de dados de decaimento radiométrico de Urânio: Estudo de caso na região de Santa Maria, RS. *Revista Brasileira de Geociências* 38(3): 577-585.
- Pettijohn, F.J. *Sedimentary rocks*. 1975. New York, Harper & Row Publishers, 718p.
- Piccirillo, E.M. & Melfi, A.J. (Eds.). 1988. *The Mesozoic flood volcanism from the Paraná Basin (Brazil): petrogenetic and geophysical aspects*. São Paulo, IAG/USP, 600p.

- Piper, D.Z., 1974. Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary. *Chem. Geol.*, 14:285--304.
- Pinto, V. M. 2010. Condições de formação do cobre nativo, estratigrafia de derrames e geocronologia de basaltos da região de Vista Alegre, Província Magmática Paraná, Sul do Brasil. Porto Alegre, 185p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Pizzolato, T.M., Carissimi, E., Machado, E.L. & Schneider, I.A.H. 2002. Colour removal with NaClO of dye wastewater from an agate-processing plant in Rio Grande do Sul. *International Journal of Mineral Processing*, 65: 203-211.
- Pomerol, C. et al. 2013. *Princípios de Geologia: técnicas, modelos e teorias*. Porto Alegre, Bookman, 1017 p.
- Proust, D. & Fontaine, C. 2007. Amethyst-bearing lava flows in the Paraná basin (Rio Grande do Sul, Brazil): cooling, vesiculation and formation of the geodic cavities. *Geological Magazine*, 144: 53-65.
- Reimann, C. & Caritat, P. 1998. *Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist*. Berlin, Springer-Verlag, 398p.
- Reis, G.S. 2013. A Formação Serra Geral (Cretáceo, Bacia do Paraná) como análogo para os reservatórios ígneo-básicos da margem continental brasileira. Porto Alegre, 100p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/72233>>. Acesso em: 20 jun. 2013.
- Renne, P.R., Ernesto, M., Pacca, I.G., Coe, R.S., Glen, J., Prevot, M. & Perrin, M. 1992. The age of Paraná flood volcanism, rifting of Gondwanaland, and the Jurassic-Cretaceous boundary. *Science*, 258: 975-979.
- Rocha-Campos, A. C., Cordani, U.G., Kawashita, K., Sonoki, H.M. & Sonoki, I. K. 1989. Age of the Paraná flood volcanism. In: Piccirillo, E.M. & Meifi, A.J. (Eds.). *The Mesozoic flood volcanism from the Parana Basin: petrogenetic and geophysical aspects*. São Paulo, IAG/USP, p. 157-178.
- Roisenberg, A. 1989. Petrologia e geoquímica do vulcanismo ácido mesozóico da província meridional da Bacia do Paraná. Porto Alegre, 285p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Roser, B.P. 2000. Whole-rock geochemical studies of clastic sedimentary suites. *Mem Geol Soc Jpn* 57:73–89
- Sampaio, C.H., Tubino, L.C.B. 1999. Estudo morfológico da ágata em bruto e sua influência no processo de tingimento industrial em bruto. *Acta Geológica Leopoldense*, 20(8): 43-48.

- Santos, E.L., Maciel, L.A.C. & Zir Filho, J.A. 1998. *Distritos mineiros do Estado do Rio Grande do Sul*, Brasília, DNPM, 35p.
- Scherer, C.M.S. 2002. Preservation of eolian genetic units by lava flows in the Lower Cretaceous of the Paraná Basin, southern Brazil. *Sedimentology*, 49: 97-116.
- Scherer, C.M.S., Tomazelli, L.J. & Goldberg, K. 2007. Construção, acumulação e preservação do Paleoerg Botucatu. In: Iannuzzi, R., Frantz, J.C. (Eds.) *50 anos de Geologia: Instituto de Geociências: contribuições*. Porto Alegre, Comunicação e Identidade, 396p.
- Schneider, R.L., Mühlmann, H., Tommasi, E., Medeiros, R.A., Daemon, R.F. & Nogueira, A.A. 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28., 1974, Porto Alegre. *Anais...* Porto Alegre: SBG, v.1, p. 41-66.
- Schumann, W. 1976. *Edelsteine und Schmucksteine*. München, BLV Verlagsgesellschaft, 255 p.
- Schumann, W. 2006. *Gemas do mundo*. São Paulo, Disal, 279 p.
- Silva, R, Petter, C.O. & Schneider, I.A.H. 2007. Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas. *Revista da Escola de Minas*, 60(3): 477-482.
- Silva, D.R.A. 2006. Aplicação de métodos radiométricos (Rb-Sr e Sm-Nd) na análise de bacias sedimentares: o exemplo da Bacia do Paraná. Porto Alegre, 137 p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/6177>>. Acesso em: 20 jan. 2014.
- SINDIPEDRAS. Sindicato das Indústrias de Joalheria, Mineração, Lapidação, Beneficiamento e Transformação de Pedras Preciosas do Rio Grande do Sul. Disponível em: <<http://www.sindipedras.com.br>>acesso em 2014.
- Soares, P.C. 1975. Divisão estratigráfica do Mesozóico do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, 5(4): 229-251.
- Strieder, A.J. & Heemann, R. 2006. Structural constraints on Paraná basalt volcanism and their implications on agate geode mineralization (Salto do Jacuí, RS, Brazil). *Pesquisas em Geociências*, 33: 37-50.
- STRUGALE, M., ROSTIROLLA, S. P.; MANCINI, F., PORTELA FILHO, C. V. 2004. Compartimentação Estrutural das Formações Pirambóia e Botucatu na Região de São Jerônimo da Serra, Estado do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, vol. 34, p.303-316,
- Tanimizu, M. & Ishikawa, T. 2006. Development of rapid and precise Pb isotope analytical techniques using MC-ICP-MS and new results for GSJ rock reference samples. *Geochem. J.*, 40: 121-123.
- Thiede, D.S. & Vasconcelos, P.M. 2010. Paraná flood basalts: rapid extrusion hypothesis confirmed by new $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ results. *Geologia*, 38(8): 747-750.

- Thiry, M. & Millot, G. 1987. Mineralogical forms of silica and their sequence of formation in silcretes. *Journal of Sedimentary Petrology*, 57(2): 343-353.
- Thomaz-filho, A. 1976. Potencialidade do método Rb/Sr para datação de rochas sedimentares argilosas. São Paulo, 128 p. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo-USP.
- Tubino, L.C.B. 1998. *Tratamento industrial da ágata em bruto no estado do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre, 177 p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Turner, S., Regelous, M., Kelley, S., Hawkesworth, C. & Mantovani, M. 1994. Magmatism and continental break-up in the South Atlantic: high precision ^{40}Ar - ^{39}Ar geochronology. *Earth and Planetary Science Letters*, 1221(3/4): 333-348.
- Vail, P.R., Mitchum, R.M. & Thompson, S. 1977. Seismic stratigraphy and global changes of sea level, part 3: relative changes of sea level coastal onlap. In: Payton, C.E. (Ed.). *Seismic stratigraphy: applications to hydrocarbon exploration*. Tulsa, American Association of Petroleum Geologists, p. 63-81. (Memoir 36).
- Valley, J.W., Kitchen, N., Kohn, M.J., Niendorf, C.R. & Spicuzza, M.J. 1995. UWG-2, a garnet standard for oxygen isotope ratios: strategies for high precision and accuracy with laser heating. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 5223-5231.
- Vandouros, P., Ruegg, N.R. & Cordani, U.G. 1966. On Potassium: argon age measurements of basaltic rocks from Southern Brazil. *Earth Planetary Science Letters*, 1: 449-452.
- Webster, R. 1983. *Gems-their sources, descriptions and identification*. London, Butterworths, 1006p.
- Wildner, W. 2004. Estratigrafia do magmatismo Serra Geral na Bacia do Paraná: conceitos básicos e divisão faciológica. In: REUNIÃO ABERTA DA COMISSÃO BRASILEIRA DE ESTRATIGRAFIA, 2004, Porto Alegre *Anais...* Porto Alegre, SBG, p.62-78.
- Wildner, W., Hartmann, L.A. & Lopes, R.C. 2007. Serra Geral Magmatism in the Paraná Basin: a new stratigraphic proposal, chemical stratigraphy and geological structures. In: WORKSHOP PROBLEMS IN THE WESTERN GONDWANA GEOLOGY, 1., 2007, Gramado. *Anais...* Gramado, CIGO/RGEOTEC, v.1, p. 189-197. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/alpp/Problems_Gondwana.pdf>. Acesso em: 28 jun. 2012.
- Waichel, B.L., Lima, E.F., Sommer, C.A., Lubachesky, R. 2007. Peperite formed by lava flows over sediments: an example from the central Paraná Continental Flood basalt, Brazil. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 159: 343-354.

- Zalán, P.V., Conceição, J.C., Wolff, S., Astolfi, M.A., Vieira, I.S., Appi, V.T., Neto, E.V.S., Cerqueira, J.R., Zanotto, O.A., Paumer, M.L. & Marques, A. 1986. *Análise da Bacia do Paraná*. Rio de Janeiro, Petrobras/DEPEX/CENPES, 195p.
- Zalán, P.V., Wolff, S., Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S., Conceição, J.C.J., Appi, V.T., Neto, E.V.S., Cerqueira, J.R., Marques, A. 1990. The Paraná Basin, Brazil. *Tulsa: AAPG Memoir*, 51: 681-708.
- Zalán, P.V., Wolff, S., Conceição, J.C.J., Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S., Appi, V.T., Zanotto, O.A. 1987. Tectônica e sedimentação da Bacia do Paraná. *In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA*, 3., 1987, Porto Alegre. *Anais...* Porto Alegre, SBG, v.1, p. 441-473.
- Zalán, P.V., Wolff, S., Conceição, J.C.J., Marques, A., Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S., Appi, V.T., Zanotto, O.A. 1991. Bacia do Paraná. *In: Gabaglia, G.R. & Milani, E.J. (Eds.) Origem e evolução de bacias sedimentares*. Rio de Janeiro, Petrobrás, p.135-168.
- Zielinski, G.W. 1979. On the thermal evolution of passive continental margins, thermal depth anomalies, and the Norwegian-Greenland Sea. *Journal of Geophysical Research*, 84: 7577-7588.

Sítio da Internet:

www.legep.com.br – acesso em 12 de dezembro de 2013.

ANEXO

Michelin, C. R.L 2014. Ágata do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (Rio Grande do Sul, Brasil) uma caracterização com base em técnicas estratigráficas, petrográficas, geoquímicas e isotópicas. Tese de Doutorado - UFRGS

Título da Tese: ÁGATA DO DISTRITO MINEIRO DE SALTO DO JACUÍ (RIO GRANDE DO SUL) – UMA CARACTERIZAÇÃO COM BASE EM TÉCNICAS ESTRATIGRÁFICAS, PETROGRÁFICAS, GEOQUÍMICAS E ISOTÓPICAS

Área de Concentração: **Geoquímica**

Autora: **Cassiana Roberta Lizzoni Michelin**

Orientadora: **Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki**

Examinador: **Prof. Dr. Antonio Thomaz Filho**

Data: **29/09/2014**

Conceito: **A (EXCELENTE)**

PARECER:

A Tese está muito bem apresentada e com leitura agradável. A organização do trabalho observou a apresentação dos dados das inúmeras análises realizadas em sequência gradacional de interpretação. Este procedimento sempre procurou focar a proposição do modelo para a mineralização da ágata. O resultado disso ajuda muito o leitor a prognosticar o modelo que será apresentado e surpreender-se, positivamente, que é aquele apresentado na Fig. 50 da Tese. As inúmeras análises realizadas serão, com certeza, objetos de consultas constantes nas pesquisas futuras sobre o mesmo tema.

Parabéns pelo trabalho.



Prof. Antonio Thomaz Filho (29/09/2014)

ANEXO I

Título da Dissertação/Tese:

"Ágata do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (Rio Grande do Sul, Brasil) - uma caracterização com base em técnicas estratigráficas, petrográficas, geoquímicas e isotópicas"Área de Concentração: **Geoquímica**Autora: **Cassiana Roberta Lizzoni Michelin**Orientadora: **Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki**Examinador: **Prof. Dr. Marcus Vinicius Dorneles Remus**Data: **29/09/2014**Conceito: **B (BOM)****PARECER:**

A Tese foi apresentada e formatada no modelo convencional e contém os dados necessários e adequados para um doutorado. As ilustrações e o texto estão formatados adequadamente.

O tema AGATA é de grande relevância científica e possui interesse econômico e social.

A aluna desenvolveu o tema de modo correto com uma visão abrangente e bem estruturada.

A apresentação foi ótima onde a candidata mostrou desenvoltura e segurança nos conteúdos discutidos.

Durante a arguição a candidata respondeu a todos os questionamentos mostrando segurança e identificando os pontos que necessitam reflexões e revisão.

Alguns erros de digitação no texto e em alguns legendas de figuras não chegam a comprometer o trabalho.

A candidata levantou uma gama variada de dados de campo petrográficos, químicos e isotópicos e integrou estes resultados de forma adequada.

Alguns pontos que necessitam
verificar ou complementar: a) citação
do tipo de conssisto utilizado para
normalizar os ETR. b) plotar num
gráfico os dados de ETR da ajata, c)
discutir o significado das curvas de
ETR dos basaltos e dacitos e inclina
a hipótese de diferentes graus de fusão
de uma mesma fonte para assimi-
ção da crosta continental (granitofóbica)
Outra questão importante é a necessidade
de uma discussão sobre a susceptibi-
lidade da alteração intemperica de
basaltos x dacitos e suas mineraliza-
ções respectivas (divina, px), plagioclásio, qtz
vidua etc).

Discutir os diferentes caminhos de
pH durante o intemperismo e
inclina qual a origem de um
pH alcalino pl o intemperismo. Levantar
a possibilidade de pH ácido-normal
e de alteração também os basaltos
quintamente y dacitos. A alteração dos
basaltos explicaria a teores de Ni e
Cu das ajatas e os teores de U
podem estar nos arenitos de Botucatu.
Discutir ainda q' hipótese hidrotermal.

Assinatura:

Data: 29.09.14

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I	
Título da Dissertação/Tese:	
"Ágata do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (Rio Grande do Sul, Brasil) - uma caracterização com base em técnicas estratigráficas, petrográficas, geoquímicas e isotópicas"	
Área de Concentração: Geoquímica	
Autora: Cassiana Roberta Lizzoni Michelin	
Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki	
Examinador: Prof. Dr. Ari Roisenberg	
Data:	
Conceito: B (BE)	
PARECER:	
<p>O TRABALHO DE TESE DE CASSIANA ROBERTA LIZZONI MICHELIN TRATA DA CARACTERIZAÇÃO E GÊNESE DE JAZIGAS DE ÁGATA DO DISTRITO MINEIRO DE SALTO DO JACUÍ, RS. O TEMA É ORIGINAL E DE GRANDE RELEVÂNCIA, CONSIDERANDO QUE A ÁGATA É UMA DAS MAIORES RIQUEZAS DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL, MERECENDO ESTUDOS QUE TRAGAM INFORMAÇÕES CONSISTENTES QUE CONTRIBUAM PARA MELHORAR O CONHECIMENTO DESTA BEM MINERAL. A ESCOLHA DO TEMA, PORTANTO, MERECE DESTAQUE POSITIVO.</p>	
<p>O TRABALHO ESTÁ BEM REDIGIDO E COM UMA LINGUAGEM CLARA E ACESSÍVEL. A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA REALIZADA É EXTENSA E BEM CONDUZIDA, REPORTANDO OS PRINCIPAIS TRABALHOS JÁ ESCritos SOBRE O ASSUNTO.</p>	
<p>A METODOLOGIA UTILIZADA PARA O DESENVOLVIMENTO DO ESTUDO É ADEQUADA E ABORDA VÁRIAS TÉCNICAS INCLUSIVE ISOTÓPICAS QUE FORTALECE E SUBSINA AS CONCLUSÕES ALCANÇADAS. A DOCUMENTAÇÃO FOTOGRAFICA QUE ILUSTRA O TRABALHO É EXCELENTE QUALIDADE, CONTRIBUINDO PARA A COMPREEN- SÃO DO TEXTO.</p>	
<p>ALGUNS COMENTÁRIOS ESPECÍFICOS DEVEM SER CONSIDERADOS PARA APERFEIÇAR O TEXTO, SE FUTURAMENTE SUBMETIDO À PUBLICAÇÃO:</p> <ul style="list-style-type: none"> - O ABSTRACT, EMBORA NÃO TENHA ERROS GRAMATICAIS QUE COMPROMETAM SUA COMPREENSÃO, DEVE PASSAR POR UMA REVISÃO. - NA DESCRIÇÃO PETROGRÁFICA É IMPROPRIO DESIGNAR A COMPOSIÇÃO DOS CRISTALITOS, QUE SÃO DENOMINADOS UNICAMENTE PELA 	

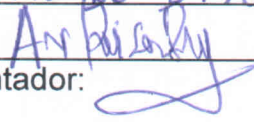
FORMA. AINDA NESTE ITEM, É DESCRITA A PRESENÇA DE FELDSPATO ALCALINO COMO MICROFENOCRISTAL. É IMPROVÁVEL A PRESENÇA DESTES MINERAIS, POIS OS DACITOS DA Fm. SERRA GERAL POSSUEM PLÁGIOCLÁSIO COMO FENOCRISTAIS E O FELDSPATO ALCALINO É RESTRITO À MATRIZ.

- NÃO É ADEQUADO DEFINIR A TEXTURA DOS DACITOS COMO EQUIGRANULAR FINA, POR SE TRATAREM DE ROCHAS VULCÂNICAS COM VIDRO ABUNDANTE.
- PARA FINS CLASSIFICATÓRIOS, DEVE SER UTILIZADA O DIAGRAMA "TAS", TAL COMO CONFIGURADO E RECOMENDADO PELO IUGS PARA AS ROCHAS VULCÂNICAS (FOI UTILIZADO O DIAGRAMA DE COX ET AL., 1979).
- TABELAS DE ANÁLISE QUÍMICA DE ELEMENTOS-TRAÇO DEVEM APRESENTAR OS LIMITES DE DETECÇÃO DE CADA ELEMENTO, PARA AVERIFICAÇÃO DA QUALIDADE DOS DADOS. NESTE PARTICULAR, É DE ESTRANHAR QUE A AMOSTRA "44 P" (BASALTO) TENHA NI ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO. TAMBÉM ESTRANHO O REGISTRO DE ATÉ 4 PPM DE OURO NO ARENITO BOTUCATU.

NO TOCANTE À DISCUSSÃO DOS RESULTADOS, ALGUMAS QUESTÕES MERECEM UMA REFLEXÃO MAIS PROFUNDA:

- A ORIGEM DA ÁGATA A PARTIR DA "DISSOLUÇÃO" DA MATRIZ VITREA, TAL COMO PROPOSTO, DEVERIA SER TRATADA COMO "ALTERAÇÃO" DA MATRIZ VITREA.
- COMO EXPLICAR A ORIGEM DO NIQUEL E COBRE EM ÁGATAS, SE ESSES ELEMENTOS SÃO ESCASSOS NOS DACITOS? OS DOIS ELEMENTOS SÃO RELATIVAMENTE ABUNDANTES EM BASALTOS.

EM RESUMO, A VAMACÃO FINAL DA Tese ELABORADA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR POR CASSIANA R.L. MICHELIN CONSTITUI UMA CONTRIBUIÇÃO RELEVANTE, ORIGINAL E DE QUALIDADE PARA O CONHECIMENTO DO DM.SJ E MERECE TOTAL APROVAÇÃO.

Assinatura: 

Data: 29/09/2014

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: