

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

CARACTERIZAÇÃO DE GOSSANS EM DEPÓSITOS DE GEODOS DE AMETISTA E
ÁGATA NOS DISTRITOS MINEIROS DE QUARAÍ E LOS CATALANES (BRASIL E
URUGUAI), COM USO DE GEOQUÍMICA DE ROCHAS E CINTILOMETRIA.

JULIANA PERTILLE DA SILVA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Léo Afraneo Hartmann

Porto Alegre 2011

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

CARACTERIZAÇÃO DE GOSSANS EM DEPÓSITOS DE GEODOS DE AMETISTA E
ÁGATA NOS DISTRITOS MINEIROS DE QUARAÍ E LOS CATALANES (BRASIL E
URUGUAI), COM USO DE GEOQUÍMICA DE ROCHAS E CINTILOMETRIA.

JULIANA PERTILLE DA SILVA

ORIENTADOR

Prof. Dr. Léo Afraneo Hartmann

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Caetano Juliani – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo

Prof. Dra. Lauren da Cunha Duarte – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Marcus Vinícius Dorneles Remus – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dissertação de Mestrado apresentada na
forma de artigo como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Geociências.

AGRADECIMENTOS

Essa dissertação foi realizada com o apoio do projeto PRONEX-FAPERGS/CNPq sobre: “Minerais Estratégicos do Sul do Brasil”, com a participação e apoio do Serviço Geológico do Brasil (CPRM).

Agradecimento ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa de estudos à autora. Ao Programa de Pós-Graduação em Geociências (UFRGS) pelo apoio.

Ao meu orientador Léo Afraneo Hartmann por todo apoio e exemplo de entusiasmo científico.

Aos meus colegas de pesquisa Karine e Manara por todo o companheirismo, especialmente ao Sandro que esteve comigo nos momentos mais difíceis do projeto.

A minha família e amigos, por tudo, por sempre.

RESUMO

Nesse estudo é relatada a descoberta de um grande número de gossans na província vulcânica Paraná, América do Sul, com base em observações de imagens de satélite e trabalho de campo associado à geoquímica e geofísica. Define-se, portanto um novo guia prospectivo para depósitos de ágata e ametista. A área de estudo está localizada na fronteira entre Brasil e Uruguai, e abrange o distrito mineiro de Quaraí e o distrito gemológico de Los Catalanes. Anomalias em imagens de satélite do Google Earth foram identificadas em pelo menos seis minas no distrito gemológico de Los Catalanes, caracterizado nos pampas da região como estruturas irregulares de cor verde intenso e por vezes com textura rugosa marrom. As anomalias ocorrem em vários níveis estratigráficos na sequência vulcânica, sendo denominadas gossans. Três seções cintilométricas realizadas sobre a mina Maurício, no distrito gemológico de Los Catalanes indicam taxas baixas emissões perto de 55 cps (DP = 4,7) no gossan em comparação com a média regional da colada Cordilheira (63 cps). Análises geoquímicas de rocha total de três amostras coletadas na mina indicam elevada perda ao fogo (4,5, 3,4, 4,5 peso%). Conteúdos de perda ao fogo acima de 2 peso% são considerados um forte indicador de alteração hidrotermal. No distrito mineiro de Quaraí, gossans foram estudados em cinco áreas, distribuídas entre as coladas Catalán, Cordillera e Muralha. Os depósitos de classe mundial de geodos de ametista e ágata estão nas coladas Catalán e Cordillera. Anomalias radiométricas negativas (superior a um desvio-padrão) ocorrem nesses gossans. O estudo detalhado de um gossan incluiu uma malha geofísica de 50 x 50 m (K, U, Th e taxa de emissão total) e análises geoquímicas de rocha total (ACME, Canadá). As análises geoquímicas de rocha total de 20 amostras coletadas dentro e fora do gossan classificam as rochas como andesitos basálticos, baixo-Ti, do tipo químico Gramado. As amostras dentro do gossan apresentam valores elevados de perda ao fogo (2,3, 2,8, 2,9, 2,8, 2,9, 2,4, 2,6, 2,6, 2,3 e 2,3 peso%), Enquanto fora do gossan os valores são mais baixos (0,8, 2,3, 0,5, 0,5, 1,6, 0,5, 0,6, 0,9, 1,3, 1,9 peso%). SiO₂, K₂O e Rb mostram correlação negativa forte com a perda ao fogo, enquanto o MgO tem um leve enriquecimento. A baixa cintilometria no gossan é definida principalmente pelo baixo K₂O da rocha alterada. É relatado, portanto, a descoberta de gossans acima geodos de ametista nos depósitos de classe mundial da província vulcânica do Paraná e é apresentada uma primeira descrição da estrutura, um guia prospectivo para depósitos se adiciona.

Palavras-chave: gossans, ametista, alteração hidrotermal.

ABSTRACT

We report the discovery of a large number of gossans in the intraplate Paraná volcanic province, South America, based on observations of satellite images and field work associated with rock geochemistry and geophysics. We thus define a straightforward prospecting guide for agate and amethyst deposits. The study area is located on the border between Brazil and Uruguay, covering the Quaraí mining district and the Los Catalanes gemological district. Anomalies in Google Earth satellite images were identified above six mines in the Los Catalanes gemological district, characterized in the pampas of the region as irregular structures of intense green color and sometimes with brownish, rough texture. The vegetation, scintillometric and geochemical anomalies occur at several stratigraphic levels in the volcanic group. Three scintillometric sections performed on the Maurício mine in the Los Catalanes gemological district indicate low emission rates near 55 cps (sd = 4.7) in the gossan compared with the regional average of colada Cordillera (63 cps). Whole rock geochemical analyses of three samples collected within the underground mine indicate high loss on ignition (4.5, 3.4, 4.5 wt.%). LOI higher than 2% is considered a strong indicator of intense hydrothermal alteration in the gossan. In the Quaraí mining district, gossans were studied in five areas, two in colada Catalán, two in colada Muralha, and one in colada Cordillera. The world-class deposits of amethyst and agate geodes are in coladas Catalán and Cordillera. Negative radiometric anomalies (higher than one standard deviation) occur in these gossans. The detailed study of one gossan included a geophysical grid spacing of 50 x 50 m (K, U, Th and total emission rate) and whole rock geochemical analyses (ACME, Canadá). The whole rock geochemical analyses of 20 samples collected within and outside the gossan classify the rocks as basaltic andesites, low-Ti, Gramado chemical type. The samples inside the gossan display high values of loss on ignition (2.3, 2.8, 2.9, 2.8, 2.9, 2.4, 2.6, 2.6, 2.3 and 2.3 wt.%), while outside the gossan the values are lower (0.8, 2.3, 0.5, 0.5, 1.6, 0.5, 0.6, 0.7, 1.1, 1.3 and 1.9 wt.%). SiO₂, K₂O and Rb show strong negative correlation with loss on ignition, while MgO has a slight enrichment. The low scintillometry in the gossan is defined primarily by the lower K₂O of the altered rock. We thus report the discovery of gossans above amethyst geodes in the world-class deposits of the Paraná volcanic province and present a first description of the structure, a straightforward prospecting guide for additional deposits.

Keywords: gossans, amethyst, hydrothermal alteration.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Mapa de localização. Área de abrangência da província vulcânica do Paraná na América do Sul, principais depósitos de ágata e ametista com ocorrência de gossans e os municípios de Quaraí e Artigas, modificado de Peate *et al.* (1992). 14
- Figura 2. Mapa geológico com a área de estudo abrangendo o distrito mineiro de Quaraí e o distrito gemológico Los Catalanes. 15
- Figura 3. Imagem de satélite GoogleEarth@ com a indicação da Mina Maurício, UY e localização das áreas com seções cintilométricas no distrito mineiro de Quaraí. 16
- Figura 4. Coluna estratigráfica com os cinco derrames aflorantes nos municípios de Quaraí e Santana do Livramento, modificado de Hartmann *et al.* (2010). 16
- Figura 5. Fotos de campo do colada Muralha. (a) clinker e núcleo maciço tipo I no derrame; (b) disjunção horizontal de base na parte superior da foto e clinker na parte inferior da foto; (c) clinker, mostrando clastos vulcânicos em matriz vulcânica; (d) brecha hidrotermal com cimento de calcita; (e) disjunção horizontal de base de derrame; (f) morfologia do platô estudado. (e)-(f) Fotos da área de estudo de detalhe. 19
- Figura 6. Modelo de seção para a colada Muralha, lava tipo aa. 20
- Figure 7. Location map showing the area covered by the Paraná volcanic province in South America. Deposits of amethyst and agate with gossans and Quaraí and Artigas towns, modified from Peate *et al.* (1992). 32
- Figure 8. Geological map with Quaraí mining district and Los Catalanes gemological district. 33
- Figure 9. Satellite image with Maurício mine in Uruguay and areas with scintillometric sections in the Quaraí mining district. 34
- Figure 10. Stratigraphy of five exposed flows in the Quaraí mining district, modified from Hartmann *et al.* (2010). 35
- Figure 11. Model section of colada Muralha, aa type. 36
- Figure 12. Field photos of colada Muralha. (a) Clinker and core type I; (b) horizontal jointing at the base of the flow in upper part of photo and clinker in the lower part; (c) clinker, displaying volcanic clasts in volcanic matrix; (d) hydrothermal breccia, calcite cement; (e) horizontal jointing at the base of flow; (f) morphology of the studied plateau. (a)-(d) photos outside the detailed region and (e)-(f) from the detailed region. 37
- Figure 13. Images with gossans in the Los Catalanes gemological district, approximate coordinates of image center; (a) (c) (d) (f) irregular spot of green hue indicated by arrow, 576049 m E, 6595847 m S, 563241 m E, 6581657 m S, 578603 m E, 6593314 m S, respectively; (b) (e) irregular spot of green hue indicated by arrow with brownish rough texture, 571865 m E, 6589358 m S, 562872 m E, 6584855 m S, respectively. 41
- Figure 14. (a) Image of Maurício mine with three scintillometric sections (A-A', B-B', C-C'), approximate coordinates of image center 564505 m E, 6582419 m S. Indication of the mineralized zone and gossan. (b) (c) (d) scintillometric results (cps = counts per second *versus* distance in meters) compared with the regional average and standard deviation (sd) measures; indication of the location of gossan with respect to the sections; the beginning of the mineralized zone (Mz). 42
- Figure 15. Test sections made in Quaraí mining district; approximate coordinates of image center. (a) E-E', 587084 m E, 6601131 m S; (b) F-F', 584414 m E, 6601314 m S; (c) G-G',

603835 m E, 6606117 m S; (d) H-H', 610262 m E, 6603370 m S; (e) I-I', 606854 m E, 6604351 m S.....	44
Figure 16. Scintillometric sections in the Quaraí mining district; regional average and standard deviation for each lava (a) (b) E-E' and F-F' sections made in gossans of colada Catalán, (c) (d) G-G' and H-H' sections made in gossans of colada Muralha, (e) I-I' section of colada Cordillera.....	45
Figure 17. Variation diagrams of several elements <i>versus</i> LOI. Samples from Maurício mine, I-I' profile and regional samples. Symbols as indicated in the (a) diagram.....	46
Figure 18. Geological map with indication of collected samples. The black contour line indicates the area defined as gossan in satellite image and the samples contained within the gossan.	50
Figure 19. Colada Muralha geochemistry, samples both from inside and outside the gossan in the Quaraí mining district. (a) TAS classification diagram, samples with LOI <2 wt.%; (b) MgO <i>versus</i> TiO ₂ indicating the affinity with low-TiO ₂ magmatic type; only samples with LOI <2 wt.%; (c) TiO ₂ <i>versus</i> P ₂ O ₅ diagram, identifying the flows from the Los Catalanes and the Quaraí districts (Hartmann et al., 2010); (d) Rare earth elements diagram, comparing regional samples (gray shade) with samples from inside the gossan (lines).....	51
Figure 20. Oxides and trace elements <i>versus</i> LOI. Gossan samples are indicated by black symbols, samples outside the gossan are in white symbols.	52
Figure 21. Geophysical maps of gossan. (a) Scintillometry map; (b), (c), (d) Gamaespectrometric maps for the channels of K, Th and U.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados de cintilometria, cps = contagens por segundo, K+U+Th para os cinco derrames da região (Hartmann <i>et al.</i> 2010).....	20
Tabela 2. Scintillometry (total cps = K + U + Th) for the five flows of the region (Hartmann et al., 2010).....	38
Tabela 3. Chemical analyses of volcanic rocks from gossan in the Quaraí mining district. (<DL) = below detection limit; Qua = Quaraí mining district; oxides in wt.%, elements in ppm; (-) not analyzed.....	48
Tabela 4. Chemical analyses of volcanic rocks from colada Muralha in the Quaraí mining district. (<DL) = below detection limit; Qua = Quaraí mining district; oxides in wt.%, elements in ppm; (-) not analyzed.	49

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1 Área de trabalho e localização	11
1.2 Objetivo	11
1.3 Metodologia	12
1.4 Geologia Regional	13
1.5 Geologia local	15
1.6 Alteração hidrotermal	21
1.7 Gossans	22
1.8 Distrito gemológico Los Catalanes e distrito mineiro de Quaraí	23
Referências	24
2. ARTIGO CIENTÍFICO	27
2.1 Introduction.....	30
2.2 Methodology	30
2.4 Local geology	33
2.5 Hydrothermal alteration.....	38
2.6 Gossans	39
2.7 Results.....	40
2.7.1 <i>Geochemistry</i>	45
2.7.2 <i>Scintillometry</i>	52
2.8 Discussions	54
2.9 Conclusions.....	57
References.....	58
3. CONSIDERAÇÕES FINAIS	62
3.1 Discussões.....	62
3.2 Conclusões	66
Referências	66

TEXTO EXPLICATIVO DA ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho consiste de uma dissertação de mestrado apresentada na forma de artigo científico e possui a seguinte estrutura:

Capítulo 1. INTRODUÇÃO: apresenta a introdução ao tema, a descrição geral dos objetivos, a metodologia utilizada, o contexto geológico regional e local os processos hidrotermais e supergênicos relacionados à gênese de geodos de ágata e ametista e as referências bibliográficas referentes ao capítulo.

Capítulo 2. ARTIGO CIENTÍFICO: constitui o corpo principal da dissertação. Artigo científico repaginado, com as tabelas e figuras renumeradas conforme a seqüência da dissertação e o e-mail de recebimento do *Journal of Geochemical Exploration*.

Capítulo 3. CONSIDERAÇÕES FINAIS: possui as discussões e conclusões finais do trabalho, assim como as referências bibliográficas deste capítulo.

1. INTRODUÇÃO

A província vulcânica Paraná na América do Sul é uma das maiores manifestações de vulcanismo de caráter continental do mundo. Conhecida por ser grande produtora de geodos de ágata e ametista, com produção aproximada de 600 ton/mês. Devido à expressividade das mineralizações diversos trabalhos foram publicados sobre a gênese dos geodos de ametista. Recentemente a definição da gênese epigenética dos geodos tornou o controle da mineralização pontual, possibilitando a definição de novos guias prospectivos, os gossans.

Sobre as mineralizações de geodos de ágata de ametista foram identificados gossans nas localidades de Patre Eterno, Ametista do Sul, BR e em Los Catalanes, UY. Embora sejam utilizados em todo o mundo como guias prospectivos, em rochas vulcânicas típicas de platô da província vulcânica do Paraná sua caracterização é inexistente. A descrição de gossans nesse ambiente será realizada pela primeira vez nesse trabalho. Devido a sua associação com geodos de ágata e ametista, a gênese desses será discutida a seguir.

O modelo mais difundido para a formação de geodos de ametista consiste na formação de proto-geodos por exsolução de voláteis da lava basáltica e coalescência das bolhas antes do completo resfriamento da lava, em temperaturas $>1150^{\circ}\text{C}$ (Gomes, 1996; Gilg *et al.*, 2003; Proust e Fontaine, 2007; Morteani *et al.*, 2010). Entretanto um novo modelo propõe que a gênese seja epigenética, em que os geodos foram formados após a solidificação da lava. Nesse modelo ocorre a dissolução do basalto depois de alterado para argilominerais do grupo da esmectita pela interação de fluidos hidrotermais (Duarte *et al.*, 2009). As temperaturas de cristalização dos minerais de sílica $<150^{\circ}$, e $<50^{\circ}\text{C}$ para a calcita, (Duarte *et al.*, 2009; Comin-Fischer *et al.*, 2010) definem a influência determinante de processos hidrotermais de baixa temperatura. A origem do aquífero Guarani como fonte dos fluídos mineralizantes foi definido através de isótopos estáveis (Gilg *et al.*, 2003; Morteani *et al.*, 2010).

Na região de Quaraí e Los Catalanes a gênese epigenética (Duarte *et al.*, 2009), assim como a seqüência de eventos hidrotermais responsáveis pela formação dos geodos é confirmada e descrita por Hartmann *et al.* (2011). No entanto não somente processos hidrotermais constituem expressivas feições geológicas na província, processos supergênicos associados à mineralizações ocorrem em grande escala. Sobre minas de geodos de ametista, ou associados à mineralizações de quartzo e ágata, muitos gossans foram identificados.

Caracterizam-se como feições circulares ou com padrões hexagonais em superfície formando estruturas de dezenas de metros que podem ser facilmente identificadas em imagens de satélite (Pertille *et al.*, 2008; Hartmann, 2008; Hartmann *et al.*, 2010; Hartmann *et al.*, 2011).

A continuidade estratigráfica entre os distritos de Quaraí e Los Catalanes (Hartmann *et al.*, 2010) foi definida com base em aspectos de campo relacionados com cintilometria e geoquímica. Essa continuidade possibilita a caracterização de áreas em que processos hidrotermais tenham ocorrido com maior intensidade e alterado os padrões geofísicos e geoquímicos das lavas localmente. A identificação e caracterização de gossans como resultado do intemperismo sobre essas áreas em ambos os distritos abre uma nova fronteira de exploração mineral de geodos de ágata e ametista, tornando a província vulcânica Paraná única entre as grandes províncias magmáticas do mundo. Para a realização desse projeto utilizamos imagens de satélite, mapeamento geológico, geoquímica de rocha total e cintilometria.

1.1 Área de trabalho e localização

Nesse trabalho optamos por estudar a fronteira oeste do estado do Rio Grande do Sul com o Uruguai, abrangendo os municípios de Quaraí, Santana do Livramento e Artigas. Essa região pertence ao domínio da província vulcânica Paraná.

O acesso à área a partir de Porto Alegre é realizado pela rodovia BR290 até o município de Rosário do Sul, seguindo pela BR153 até o município de Santana do Livramento e pela BR293 até o município de Quaraí, perfazendo um trajeto de aproximadamente 590 km.

1.2 Objetivo

O objetivo principal dessa dissertação é caracterizar gossans através de geoquímica de rocha total e cintilometria em andesitos basálticos de platô continental. O estudo visa definir nos derrames da região a origem dos contrastes observados em imagens de satélite. Para tanto foi realizada a caracterização das anomalias texturais sobre uma mina ativa no distrito gemológico de Los Catalanes, e após a definição dos padrões cintilométricos e geoquímicos de rocha total definidos, sua aplicabilidade foi testada no distrito mineiro de Quaraí.

1.3 Metodologia

A metodologia utilizada para este trabalho consistiu em várias etapas, iniciadas com o levantamento e estudo da bibliografia disponível sobre a área e o tema de trabalho, principalmente mineralizações de geodos de ágata e ametista, alteração hidrotermal e gossans.

Imagens de satélite Google Earth® do distrito gemológico de Los Catalanes foram observadas para definir padrões texturais sobre locais mineralizados. Após a identificação e caracterização dos padrões anômalos as imagens de ambos os distritos foram comparadas objetivando a definição de áreas de interesse para investigações de campo no distrito mineiro de Quaraí. Foram utilizadas imagens de satélite Google Earth® devido a necessidade de observação de feições em uma escala inferior 10 m.

Foram realizadas duas etapas de trabalho de campo totalizando 30 dias. A primeira etapa foi dividida entre duas localidades. Inicialmente sobre a mina Maurício no distrito gemológico Los Catalanes, foram realizadas três seções cintilométricas, com espaçamento de 20 m. Ao longo das seções e no interior da mina ativa foi realizada a coleta de amostras. Da mesma forma no distrito mineiro de Quaraí foram realizadas cinco seções cintilométricas em áreas definidas por imagens de satélite Google Earth®. Durante a segunda etapa de campo foi realizado o levantamento radiométrico de detalhe em uma malha de 50 x 50 m na área da seção G-G' escolhida como alvo principal. O método de radiometria possui uma penetrabilidade em torno de 30 cm e consiste na quantificação dos elementos radioativos, sendo ^{40}K e as séries do ^{238}U e do ^{232}Th , os mais abundantes. Utilizou-se de dois equipamentos, gamaespectrômetro GR-320 e o cintilômetro GR-110G, com tempos de medida respectivamente de 60 s e 10 s, ambos cedidos pelo Serviço Geológico do Brasil (CPRM). O mapas de contorno foram confeccionados através do software OasisMontaj®.

A identificação das anomalias radiométricas deu-se tomando como base a assinatura regional de cada derrame. Foram considerados anômalos valores acima de um desvio padrão em relação às médias regionais para cada derrame, obtidas com o mesmo cintilômetro GR-110G utilizado em trabalhos anteriores (Hartmann *et al.*, 2010). Na área da seção G-G' foram realizadas 603 estações de medida e para refinamento dos dados e auxílio na interpretação geoquímica, foi utilizado o gamaespectrômetro GR-320, que produz medidas para os canais de K, U e Th separadamente.

Com o objetivo de localizar as áreas estudadas na estratigrafia regional e definir aspectos de alteração hidrotermal (perda ao fogo) dentro e fora do gossan da seção G-G', 20

amostras foram enviadas ao ACME Analytical Laboratories, no Canadá. As análises foram realizadas pelo ACME utilizando procedimentos analíticos padrão para os Grupos 4A e 4B. Para o Grupo 4A, incluindo óxidos de elementos maiores e menores, as amostras foram fundidas por LiBO_2 , e posteriormente analisadas por ICP-ES. No Grupo 4B, a análise dos elementos terras raras utilizou 0,5 g de amostras, lixiviadas com 3,0 ml de 2-2-2 HCL-HNO₃-H₂O a 95° por uma hora, analisadas por ICP-MS. A perda ao fogo foi determinada por diferença de peso após aquecer a amostra a 1000°C.

O trabalho de campo na área da seção G-G' foi complementado por um perfil transversal com seis estações de medida realizado com o equipamento DGPS (Differential Global Positioning System). O equipamento é um aprimoramento do Sistema Global de Posicionamento, que utiliza uma rede de estações fixas em terra para transmitir a diferença entre posições indicadas por sistemas de satélite e por posições conhecidas. A utilização do equipamento visa obter com precisão centimétrica a espessura da fração residual do derrame que contem o gossan na sua parte superior na área da seção G-G'.

1. 4 Geologia Regional

A área de estudo insere-se no contexto geológico da Bacia Paraná no Brasil, formada por um espesso pacote de rochas sedimentares e vulcânicas, depositadas sobre o Escudo Brasileiro do Paleozóico ao Cretáceo (Zalán *et al.*, 1991). A implantação da Bacia Paraná deu-se na forma de depressões alongadas na direção NE-SW, segundo a trama do substrato pré-cambriano (Milani, 1997). Nesse período houve decréscimo dos esforços atuantes nas regiões de borda e conseqüente resfriamento crustal dando início a subsidência e deposição de sedimentos. A bacia é composta por seis supersequências delimitadas por discordâncias regionais; as três primeiras foram depositadas durante ciclos transgressivos e regressivos relativos à oscilação do nível do mar no Paleozóico, e as demais correspondem a pacotes de sedimentos continentais com rochas ígneas associadas (Milani 1997, 2007).

A província vulcânica Paraná abrange o sul do Brasil, Uruguai, Paraguai e Argentina conforme a Figura 1. Ocupa uma área de 917.000 km² e um volume aproximado de 600.000 km³ (Frank *et al.*, 2009). No Brasil sua denominação estratigráfica é Formação Serra Geral, depositada durante o Cretáceo com aproximadamente 135 Ma (Renne *et al.*, 1992; Wildner *et al.*, 2006), recobrando os arenitos eólicos da Formação Botucatu. As rochas da Formação Serra Geral possuem afinidade toleítica de caráter bimodal e incluem basaltos, andesitos basálticos, andesitos, dacitos, traquitos, riódacitos e riolitos. Os tipos mais abundantes são

basaltos e riódacitos, embora basaltos andesíticos também sejam comuns. As rochas ácidas e básicas foram separados em dois grupos de acordo com o conteúdo de Ti, com aproximadamente mais 2% de TiO_2 para alto Ti e menos de 2% de TiO_2 para baixo Ti. As rochas alto-Ti são subdivididas nos magmas tipo Pitanga, Ubirici, Paranapanema e Ribeira e ocorrem comumente na porção norte da Formação Serra Geral, enquanto que as rochas baixo Ti, tipo Gramado e Esmeralda são comuns no sul da bacia, conforme Peate *et al.* (1992). O tipo alto-Ti também ocorre em pequena escala intercalado aos tipos baixo-Ti no sul da província, e os tipos baixo-Ti ocorrem também no norte da província.



Figura 1. Mapa de localização. Área de abrangência da província vulcânica do Paraná na América do Sul, principais depósitos de ágata e ametista com ocorrência de gossans e os municípios de Quaraí e Artigas, modificado de Peate *et al.* (1992).

1.5 Geologia local

A área de estudo (Fig. 2) inclui o distrito gemológico de Los Catalanes e o distrito mineiro de Quaraí (Fig.3). Localizada em uma porção pouco espessa da Formação Serra Geral, em que o pacote de derrames varia de 30 a 300 m.

A estratigrafia da região foi definida para o Brasil e Uruguai, sendo adotada a terminologia uruguaia para os derrames, colada. Seis derrames foram individualizados e descritos por Hartmann *et al.* (2010), entre as quais cinco afloram conforme a Figura 4. Um dos derrames foi descrito através de perfis de sondagem CPRM, 1983, e não será considerado nesse trabalho. Entre os derrames encontra-se como camada guia mapeável por 100-200 km entre o Brasil e o Uruguai a colada Catalán. Todos os derrames da região de Quaraí pertencem ao fácies Alegrete, do tipo químico Gramado (Hartmann *et al.*, 2010).



Figura 2. Mapa geológico com a área de estudo abrangendo o distrito mineiro de Quaraí e o distrito gemológico Los Catalanes.

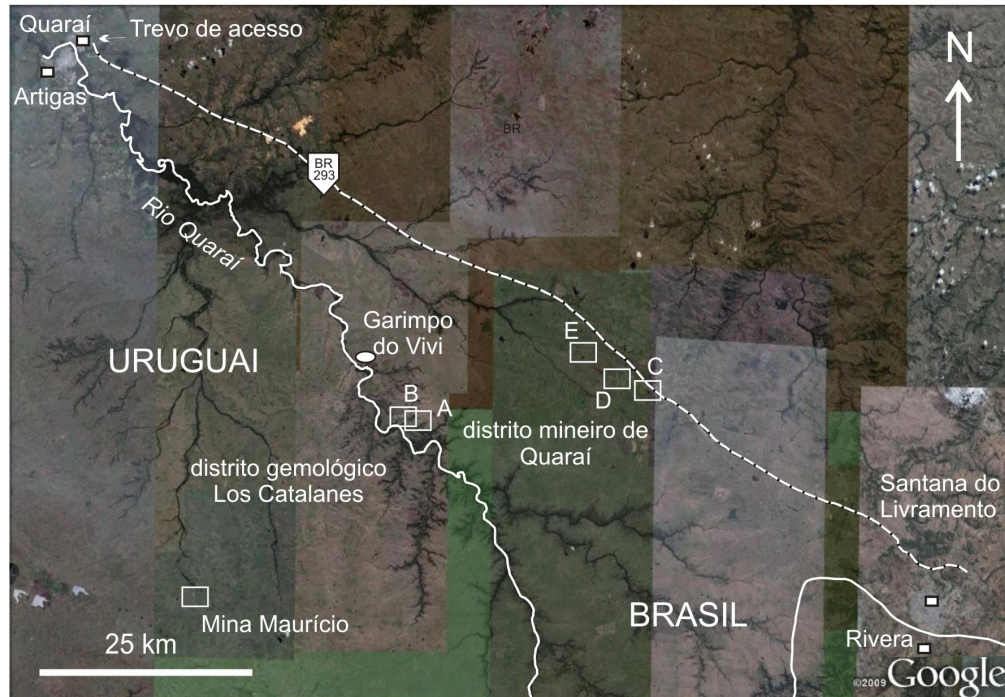


Figura 3. Imagem de satélite GoogleEarth@ com a indicação da Mina Maurício, UY e localização das áreas com seções cintilométricas no distrito mineiro de Quaraí.

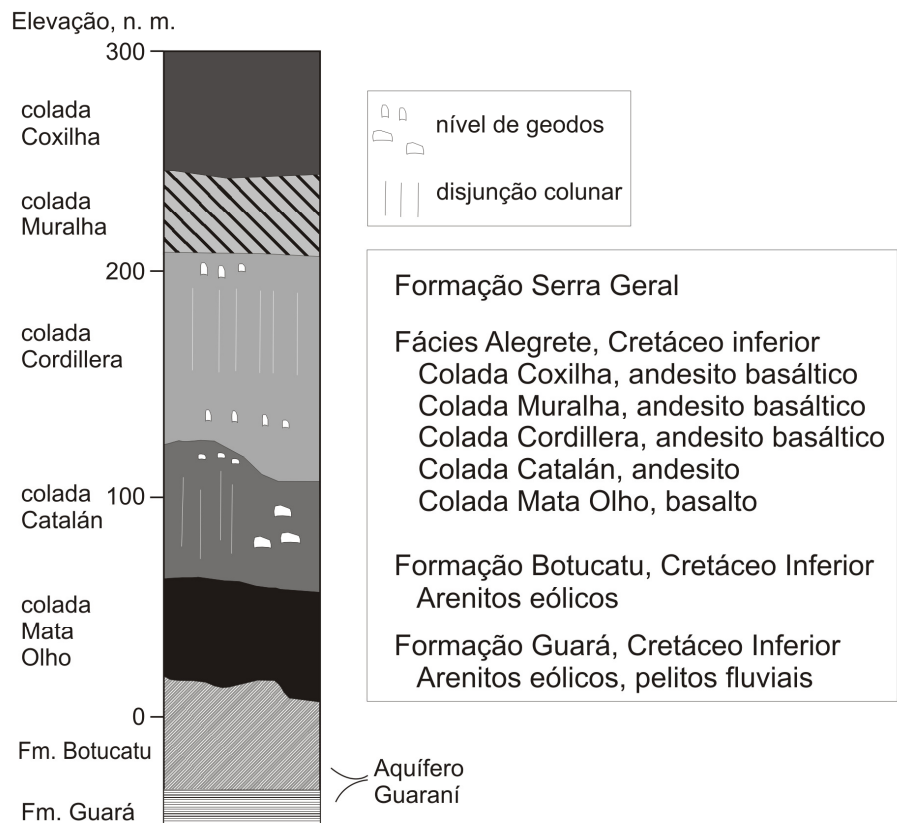


Figura 4. Coluna estratigráfica com os cinco derrames aflorantes nos municípios de Quaraí e Santana do Livramento, modificado de Hartmann *et al.* (2010).

As rochas vulcânicas recobrem as Formações Botucatu e Guará, que juntas constituem o aquífero Guarani. A Formação Botucatu é formada por arenitos quartzosos, médio a grossos, com estratificação cruzada tangencial de grande porte, cruzada acanalada e estratificação plano-paralela, típicas de depósitos de dunas eólicas (Milani, 1997 e 2007), associadas a desertificação da Bacia Paraná (Zalán *et al.*, 1991; Milani, 1997; Scherer, 2000). Formação Guará é semelhante à Formação Botucatu, somadas intercalações argilosas. O aquífero Guarani foi definido com base em isótopos estáveis (Gilg *et al.*, 2003; Morteani, *et al.*, 2010) como fonte dos fluidos hidrotermais atuantes na formação dos geodos de ametista.

Na base da estratigrafia posicionada diretamente sobre a Formação Botucatu encontra-se a colada Mata Olho com ocorrência restrita na área de estudo. Apresenta um nível inferior com amígdalas milimétricas a centimétricas preenchidas por sílica e carbonato.

A colada Catalán é uma lava aa com extensão regional de aproximadamente 50 X 50 km. Caracterizada por feições heterogêneas, esse derrame possui estruturas de fluxo ígneo marcantes associadas a um nível brechado. A espessura do nível superior brechado varia de 1 a 3 m, e consiste em uma autobrecha (*clincker*); formada por clastos vulcânicos amigdalóides suportados por matriz vulcânica afanítica, localmente afetada por brechação hidrotermal. Brechas hidrotermais ocorrem como *stockworks* de areia, com precipitação de minerais de sílica (calcedônea) associada. O derrame apresenta núcleo maciço tipo I, com ocorrência de geodos de ágata e ametista, explorados comercialmente na Mina Novo São João (Garimpo do Vivi), município de Santana do Livramento e em minas no distrito gemológico Los Catalanes. Localmente ocorrem estruturas de entablamento em afloramentos na BR293. Em muitos locais a colada Catalán recobre a Formação Botucatu.

A colada Cordillera é a segunda mais expressiva em extensão na área de estudo e é mineralizada no distrito gemológico Los Catalanes. Sua espessura é de até 70 m e em campo é possível identificar nível amigdalóide superior e inferior com núcleo maciço tipo I. Em alguns pontos também é observada a ocorrência de disjunção colunar sobreposta ao núcleo maciço tipo I (Hartmann *et al.*, 2010; Duarte *et al.*, 2011).

A colada Muralha é a quarta na estratigrafia, classificada como lava aa, apresenta características semelhantes à colada Catalán. Em afloramento em corte de estrada na BR293 é possível observar disjunção colunar métrica bem marcada, no entanto o núcleo maciço tipo I é mais comum. A colada Muralha possui autobrecha vulcânica na crosta superior e inferior, com clastos formados por fragmentos vulcânicos amigdalóides decimétricos semi-angulosos. A assinatura geoquímica dos clastos é característica do colada Muralha (Fig.5a-b), em uma matriz composta por material vulcânico afanítico (Fig. 5c).

Brechas hidrotermais são localizadas (Fig. 5c), formadas por clastos centimétricos angulosos de arenito; clastos de rochas vulcânicas tem ocorrência subordinada, sendo envolvidos por matriz arenosa, silificada ou não. A assembléia de alteração associada às brechas hidrotermais é constituída por argilominerais, calcita e zeolitas. Veios de quartzo microcristalino com aproximadamente 5 cm são disseminados. Em muitos pontos as autobrechas e brechas hidrotermais se sobrepõem, exigindo estudo detalhado para o seu entendimento.

A área em que o estudo de detalhe foi realizado pertence à uma fração residual do colada Muralha (Fig. 6). Em campo é possível observar disjunção horizontal de base (Fig. 5e) sobreposta por núcleo maciço tipo I, com espessura total de 12 m. A zona superior do derrame foi erodida, caracterizado morfologicamente como um platô de aproximadamente 1,5 km². A sustentação topográfica do platô com relação ao demais derrames ocorre por processos hidrotermais que causaram a silicificação, dificultando a erosão de parte do derrame nesse local (Fig. 5f).

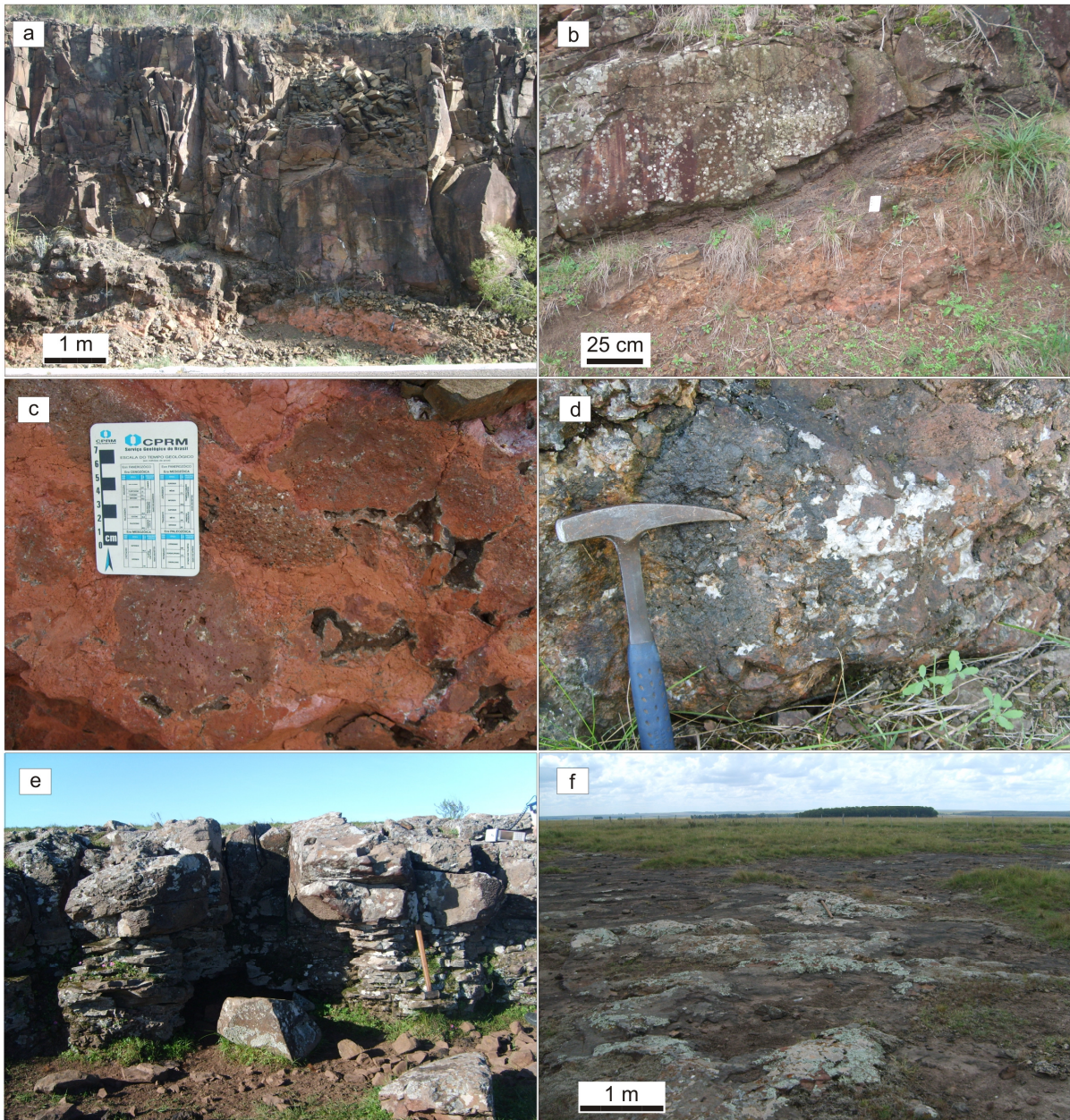


Figura 5. Fotos de campo do colada Muralha. (a) *clinker* e núcleo maciço tipo I no derrame; (b) disjunção horizontal de base na parte superior da foto e *clinker* na parte inferior da foto; (c) *clinker*, mostrando clastos vulcânicos em matriz vulcânica; (d) brecha hidrotermal com cimento de calcita; (e) disjunção horizontal de base de derrame; (f) morfologia do platô estudado. (e)-(f) Fotos da área de estudo de detalhe.

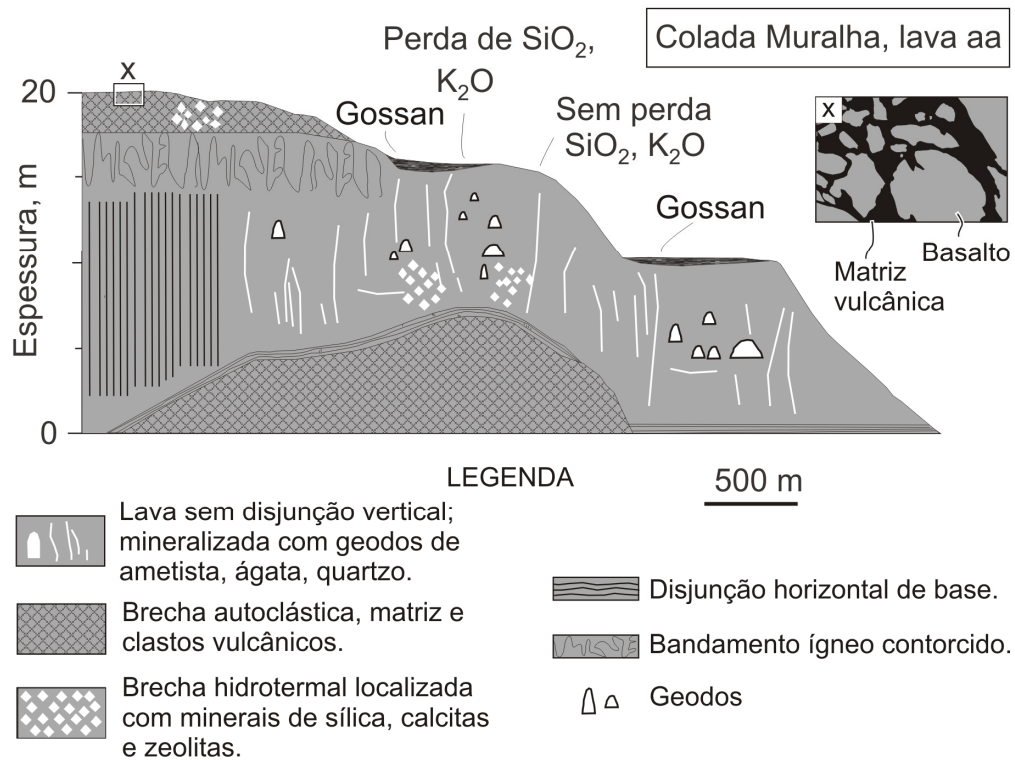


Figura 6. Modelo de seção para a colada Muralha, lava tipo aa.

A colada Coxilha é o último derrame da sequência estratigráfica e sua exposição é restrita à área norte da região. Possui uma espessura de aproximadamente 30 m, com zonas vesiculares de topo e base. Na zona central observa-se estrutura de fluxo ígneo marcante e geodos de ágata de 5 a 10 cm.

A descrição completa dos derrames e sua caracterização geoquímica e cintilométrica (Tabela 1) compõem o arcabouço de informações necessárias da área que serviram de embasamento para o estudo dos processos secundários descritos nesse trabalho.

Tabela 1. Resultados de cintilometria, cps = contagens por segundo, K+U+Th para os cinco derrames aflorantes da região (Hartmann *et al.*, 2010).

Posição estratigráfica; derrame	Classificação química	Furos de sonda n=19, cps	Afloramentos		
			n	cps	Desvio Padrão
5. Coxilha	Andesito basáltico	85			
4. Muralha	Andesito basáltico	100	16	94	4,6
3. Cordillera	Andesito basáltico	70	139	62	4,7
2. Catalán	Andesito	130	115	123	10,3
1. Mata Olho	Basalto	45	8	49	3,2

O clima da região é subtropical úmido com solos constituídos por neossolos líticos distróficos. Os neossolos são solos pouco desenvolvidos com profundidade máxima de 30 cm devido à reduzida atuação de processos pedogenéticos. Geralmente apresentam contato lítico próximo à superfície em sequência de horizontes A - C - R ou A - R (EMBRAPA, 2006; A = camada mineral superficial com atividade biológica e presença de matéria orgânica; C = rocha parcialmente decomposta; R= rocha consolidada).

1.6 Alteração hidrotermal

A caracterização dos processos hidrotermais atuantes na Formação Serra Geral é fundamental para o entendimento do controle e distribuição das mineralizações de geodos de ametista (Scopel, 1990; Gomes, 1996; Schenato *et al.*, 2003; Duarte *et al.*, 2009, 2011; Hartmann *et al.*, 2011), de cobre metálico (Pinto *et al.*, 2010) e possivelmente para outros bens minerais na província. Devido à sua relevância os produtos da alteração hidrotermal foram caracterizados através de diferentes métodos nas localidades com ocorrência de mineralização.

No distrito mineiro de Ametista do Sul, ocorrem como produtos de alteração hidrotermal em associação com o minério nas rochas e em veios, argilominerais, zeolitas, calcita e sílica na forma de quartzo, opala e calcedônia (Scopel, 1990). Os argilominerais do grupo da esmectita são os mais comuns nesse ambiente, o processo de origem da celadonita é restrito a zonas mineralizadas e está relacionado ao intenso processo de lixiviação do potássio do vidro ou na mesostases realizada pelo fluido hidrotermal. A mineralização de zeolitas ocorre muitas vezes associada à esmectitas quando os sistemas possuem baixa temperatura (Gomes, 1996; Frank, 2008 e Pinto *et al.*, 2010).

No distrito gemológico Los Catalanes a gequímica não indica variação significativa nos conteúdos de elementos maiores e traços em derrames não mineralizados. No entanto alguns elementos móveis possuem variação nas amostras coletadas em perfis nas galerias exploratórias pertencentes às coladas Catalán e Cordillera. A colada Catalán é a mais intensamente alterada e possui variação nos conteúdos de K_2O , Al_2O_3 e SiO_2 , provavelmente mobilizados e redistribuídos entre minerais secundários como esmectitas, zeolitas, quartzo, calcedônia e ametista (Duarte *et al.*, 2009). A identificação de argilominerais do grupo da esmectita é igualmente reportada em Los Catalanes, com conteúdos de até 60% em locais mineralizados.

O conteúdo de perda ao fogo é uma forte indicação de intensa percolação de fluidos e está diretamente relacionado à alteração dos derrames mineralizados nos distritos Los Catalanes e Quaraí (Duarte *et al.*, 2009; Hartmann *et al.*, 2010; 2011). A perda ao fogo elevada em amostras não intemperizadas é reflexo direto da presença de minerais hidratados. Nas rochas vulcânicas da Formação Serra Geral são praticamente inexistentes minerais ígneos hidratados, tornando a perda ao fogo reflexo da interação da rocha hospedeira com fluídos de origem hidrotermal.

1.7 Gossans

Gossans são utilizados desde a pré-história, com ênfase a partir do século 19, como importante guia prospectivo para minérios. São comumente associados a sistemas ricos em enxofre e conseqüentemente a mineralizações sulfetadas de cobre, chumbo e zinco, embora outras associações sejam possíveis. A formação de gossans é originada através de processos supergênicos quando intemperismo é superposto a sistemas hidrotermais.

Ambientes orogênicos são os mais comuns para ocorrência de gossans, como por exemplo, como resultado do intemperismo sobre depósitos tipo *volcanic massive sulphide* de cobre, chumbo e zinco, como nas rochas vulcânicas do oeste do arco Lach Fold na Austrália (Scott *et al.*, 2001). Existem em menor proporção, gossans em ambientes orogênicos sobre mineralizações não sulfetadas. A ocorrência de ouro em andesitos basálticos no norte do arco magmático orogênico de Qilian (China) é delimitada por um gossan, sem ocorrência de enxofre. Ao contrário da maioria dos gossans so mundo, apresenta relevo negativo (Jingweh *et al.*, 2000). Na região de Quaraí, os gossans apresentam relevo negativo de vários metros no topo de coxilhas.

Não houve hesito na busca pela descrição de gossans em ambientes intraplaca. Nas rochas vulcânicas da Formação Serra Geral há ocorrências em Ametista Sul (Hartmann, 2008) e Padre Eterno (Pertille *et al.*, 2008). Identificados através da escassez de vegetação e acumulação de água os gossans dessas regiões apresentam duas formas distintas. A primeira acima do lençol freático, com ausência de vegetação como resultado de solos expostos a longos períodos de saturação em água. A segunda é um gossan rico em argilas do tipo esmectita associado com banhados naturais (Hartmann, 2008).

As rochas da Formação Serra Geral possuem propriedades específicas que tornam possível a ocorrência de gossans. O fator principal é a presença do gigantesco aquífero Guarani sob as rochas vulcânicas. O aquecimento generalizado do aquífero promovido pelo

vulcanismo fez com que um volume infinito de água quente e vapor alterasse as rochas vulcânicas derrame a derrame. O volume é infinito devido à grande dimensão do aquífero fonte da água injetada na Formação Serra Geral, e também porque o aquífero foi continuamente realimentado a partir da borda leste da bacia. Como consequência desses processos hidrotermais, ocorreu a precipitação de minerais secundários, originando a abertura e formação das cavidades de geodos (Duarte *et al.*, 2009; Hartmann *et al.*, 2010) assim como a precipitação de cobre (Pinto *et al.*, 2010). Para os geodos a seqüência de eventos responsáveis pela sua formação indica que cada pulso magmático extrudido resulta em três diferentes eventos hidrotermais (Hartmann *et al.*, 2010) semelhantes aos descritos por Flóvenz e Saemundsson (1993) para basaltos da Islândia.

O evento H1 foi responsável pelo selo inicial da rocha vulcânica. Microfraturas e vesículas são seladas por uma volumosa deposição de argilas (esmectitas) e zeolitas, incluindo heulandita, clinoptilolita e mordenita indicativas de temperaturas em torno de 130°C. O evento H2 consiste na abertura de algumas cavidades e na injeção de areia fluidizada nos basaltos ou dacitos. No evento H3, as rochas são alteradas para até 60% de argilominerais, silicificação da areia, fraturamento subvertical e como o estágio final da alteração a formação de geodos gigantes de ametista.

O intemperismo sobrepõe zonas de percolação preferencial de fluídos, em que processo hidrotermais tenham causado intensa alteração argílica. A sobreposição desses processos resulta em um tipo diferente de solo sobre as mineralizações de ametista. Esses gossan foram definidos nos depósitos em Los Catalanes como padrão para uma situação similar no distrito mineiro de Quaraí, onde a presença de geodos permanece pouco conhecida.

1.8 Distrito gemológico Los Catalanes e distrito mineiro de Quaraí

O distrito gemológico de Los Catalanes está localizado à 50 km à SE da cidade de Artigas, no Uruguai. O distrito abrange uma área de aproximadamente 500 km² e concentra atualmente toda a produção de geodos de ágata e ametista do país. A extração realizada tanto por métodos á céu aberto como subterrâneos em 20 lavras ativas que produzem anualmente 800 mil kg de ametistas e 16 milhões de kg de ágatas. A estratigrafia da região é composta por 6 derrames, sendo 2, 3 e 4 mineralizado (Hartmann e Techera, 2010).

O distrito gemológico de Quaraí abrange os municípios de Quaraí e Santana de Livramento. Na região e exploração de geodos é pouco desenvolvida. A extração ocorre

basicamente na zona superior intemperizada do colada Catalán, onde os geodos são extraídos através de métodos a céu aberto.

Referências

- Duarte, L.C., Hartmann, L.A., Vasconcellos, M.A.Z., Medeiros, J.T.N. & Theye, T. 2009. Epigenetic formation of amethyst-bearing geodes from Los Catalanes gemological district, Artigas, Uruguay, southern Paraná Magmatic Province. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 184: 427-436.
- Duarte, L.C., Hartmann, L.A., Ronchi, L.H., Berner, Z., Theye, T., Massonne, H.-J. 2011. Stable isotope and mineralogical investigation of the genesis of amethyst geodes in the Los Catalanes gemological district, Uruguay, southernmost Paraná volcanic province. *Mineralium Deposita*, DOI: 10.1007/s00126-010-0323-6.
- Frank, H.T., 2008. Gênese e padrões de distribuição de minerais secundários na Formação Serra Geral (Bacia do Paraná). Porto Alegre, 322 p. Tese de Doutorado, Programa de pós - Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Frank, H.T., Gomes, M.E.B. & Formoso, M.L.L. 2009. Review of the extent and the volume of the Serra Geral Formation, Paraná Basin, South America. *Pesquisas em Geociências*, 36: 49-57.
- Flóvenz, Ó.G. e Saemundsson, K. 1993. Heat flow and geothermal processes in Iceland. *Tecnophysics*, 225: 23-138.
- EMBRAPA - CNPS.2006. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. Brasília: Embrapa-SPI; Rio de Janeiro, 306 p.
- Gilg, H.A., Morteani, G., Kostitsyn, Y., Preinfalk, C., Gatter, I. e Streieder, 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*, 38: 1009-1025.
- Gomes, M.E.B., 1996. Mecanismos de resfriamento, estruturação e processos pós-magmáticos em basaltos da Bacia do Paraná – Região de Frederico Westphalen (RS). Porto Alegre, 219 p. Tese de doutorado, Programa de Pós – graduação em geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Hartmann L.A. 2008. Amethyst geodes formed from hot water in dinosaur times. *Gráfica da UFRGS*, Porto Alegre, 57 p.
- Hartmann, L.A., Wildner, W., Duarte, L. C., Duarte, S.K., Pertille, J., Arena, K.R., Martins, L.C., Dias, N.L. 2010b. Geochemical and scintillometric characterization and correlation of amethyst-bearing Paraná lavas from the Quaraí and Los Catalanes districts, Brazil and Uruguay. *Geological Magazine*, 147: 954- 970

- Hartmann, L.A., Duarte, L.C., Massonne, H.-J., Michelin, C., Rosenstengel, L.M., Bergmann, M., Theye, T., Pertille, J., Arena, K.R., Duarte, S.K., Pinto, V.M., Barboza, E.G., Rosa, M.L.C.C., Wildner, W. 2011. Sequential opening and filling of cavities forming vesicles, amygdaloids and giant amethyst geodes in lavas from the southern Paraná volcanic province, Brazil and Uruguay. *International Geology Review*, DOI:10.1080/00206814.2010.496253.
- Hartmann, L. A. e Tejera, J. 2010. Geologia dos geodos de ametista de Quaraí, Brasil e Los Catalanes, Uruguai – uma imersão no vulcanismo, hidrotermalismo e exploração mineral no Grupo Serra Geral (Arapey). Gráfica da UFRGS, Porto Alegre, 98 p.
- Jingweh, M., Zuoheng, Z., Jianmin, Y. Zhaochong, Z. 2000. The Hanshan gold deposit in the Caledonian North Qilian orogenic belt, NW China. *Mineralium Deposita*, 35: 63-71.
- Milani, E.J., 1997. Evolução Tectono–Estratigráfica da bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana Sul ocidental. Porto Alegre 254 p. Tese de doutorado, Programa de Pós - graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Morteani, G., Kostitsyn, Y., Preinfalk, C. E Gilg, H. A. 2010. The genesis of the amethyst geodes at Artigas (Uruguay) and the paleohydrology of the Guaraní aquifer: structural, geochemical, oxygen, carbon, strontium isotope and fluid inclusion study. *International Journal of Geological Sciences*, 99: 927-947.
- Peate, D. W., Hawkesworth, C. J. e Mantovani M. S. M. 1992. Chemical stratigraphy of Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin of Volcanology*, 55: 119-139.
- Pertille, J., Rosenstengel, L. M., Santos, T. C. 2008. Gossans silicosos sobre concentrações hidrotermais de geodos de ágata e em dacitos do Grupo Serra Geral em Padre Eterno, Rio Grande do Sul. IV Simpósio de Vulcanismo e ambientes associados, Foz do Iguaçu, CD-ROM, 4p.
- Pinto, V. M., Hartmann, L. A., Wildner, W. 2010. Epigenetic hydrothermal origin of native copper and supergene enrichment in the Vista Alegre district, Parana basaltic province, southernmost Brazil. *International Geology Review*, 10.1080/00206810903464547.
- Proust, D. e 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.
- Renne, P.R., Ernesto, M. Pacca I.G., Coe, R.S., Glen, J.E., Perin, M. 1992. The age of Paraná flood volcanism, rifting of Gondwanaland, and the Jurassic-Cretaceous boundary: *Science*, 258: 975-979.
- Schenato, F., Formoso, M.L.L., Dudoignon, P., Meunier, A., Proust, D. e Mas, A. 2003. Alteration processes of a lava flow of the Paraná Basin (Brazil): petrographic and mineralogical studies. *Journal of South American Earth Sciences*, 16: 423-444.

- Scherer, C.M.S. 2000. Eolian dunes of the Botucatu Formation (Cretaceous) in southernmost Brazil: morphology and origin. *Sedimentary Geology*, 137: 63-84.
- Scopel, R.M., Formoso, M.L.L., Dudoignon, P. e Meunier, A., 1990. Hidrotermal alteration of basalts, Southern Paraná Basin – Brazil. *Chemical Geology*, 84: 249-250.
- Scott, K.M., Ashley, P. M. & Lowie D. C. 2001. The geochemistry, mineralogy and maturity of gossans derived from volcanogenic Zn-Pb-Cu deposits of the eastern Lanchlan Fold Belt, NSW, Australia. *Journal of Geochemical Exploration*, 72: 169-191.
- Wildner, W. Santos, J. O. S., Hartmann, L. A., Mcnaughton, N. J. 2006. Serra Geral volcanic climax at 135 Ma: First U-Pb isotopic results on zircon. *Congresso Brasileiro de Geologia, Sociedade Brasileira de Geologia, Aracaju, CD-ROM 1p*
- Zalán, P.V., Wolf, S., Astolfii, M.A.M., Vieira, I.S., Conceição, J.C.J., Appi, V.T., Neto, E. V.S., Cerqueira, J.R. e Marques, A. 1991. The Paraná Basin, Brazil. Interior cratonic basins. *American Association of Petroleum Geologists Memoir*, 51: 681–708.

2. ARTIGO CIENTÍFICO

----- Original Message ----- From: "J. Geochemical Exploration" <gexplo-eo@elsevier.com>

To: <leo.hartmann@ufrgs.br>

Sent: Friday, February 04, 2011 8:13 AM

Subject: GEXPLO2483 - Notice of manuscript number

Dear Professor Hartmann,

Your submission entitled "Gossan characterization in the Quaraí and Los Catalanes amethyst geode districts (Brazil and Uruguay), Paraná volcanic province, with use of rock geochemistry and scintillometry" has been assigned the following manuscript number: GEXPLO2483.

You will be able to check on the progress of your paper by logging on

<http://ees.elsevier.com/gexplo/> as Author.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Ruud Koole

Journal Manager

Journal of Geochemical Exploration

To: Journal of Geochemical Exploration

Title: Gossan characterization in the Quaraí and Los Catalanes amethyst geode districts (Brazil and Uruguay), Paraná volcanic province, with use of rock geochemistry and scintillometry

Authors: Pertille, J., Hartmann, L.A., Duarte, S.K., Arena, K., Rosa, M. L. C. C., Barboza, E.G.

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves, 9500; 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil

ABSTRACT

We report the discovery of a large number (probably thousands) of gossans in the intraplate Paraná volcanic province, South America, based on observations of satellite images and field work associated with rock geochemistry and geophysics. We thus define a straightforward prospecting guide for agate and amethyst deposits. The study area is located on the border between Brazil and Uruguay, covering the Quaraí mining district and the Los Catalanes gemological district. Anomalies in Google Earth satellite images were identified above six underground mines in the Los Catalanes gemological district, characterized in the pampas of the region as irregular structures of intense green color and sometimes with brownish, rough texture. The vegetation, scintillometric and geochemical anomalies occur at several stratigraphic levels in the volcanic group. Three scintillometric sections performed on the Maurício mine in the Los Catalanes gemological district indicate low emission rates near 55 cps (sd = 4.7) in the gossan compared with the regional average of colada Cordillera (63 cps). Whole rock geochemical analyses of three samples collected within the underground mine indicate high loss on ignition (4.5, 3.4, 4.5 wt.%). LOI higher than 2% is considered a strong indicator of intense hydrothermal alteration in the gossan. In the Quaraí mining district, gossans were studied in five areas, two in colada Catalán, two in colada Muralha, and one in colada Cordillera. The world-class deposits of amethyst and agate geodes are in coladas Catalán and Cordillera. Negative radiometric anomalies (higher than one standard deviation) occur in these gossans. The detailed study of one gossan included a geophysical grid spacing of 50 x 50 m (K, U, Th and total emission rate) and whole rock geochemical analyses (ACME, Canadá). The whole rock geochemical analyses of 20 samples collected within and outside the gossan classify the rocks as basaltic andesites, low-Ti, Gramado chemical type. The samples inside the gossan display high values of loss on ignition (2.3, 2.8, 2.9, 2.8, 2.9, 2.4, 2.6, 2.6, 2.3 and 2.3 wt.%), while outside the gossan the values are lower (0.8, 2.3, 0.5, 0.5, 1.6, 0.5, 0.6, 0.7, 1.1, 1.3 and 1.9 wt.%). SiO₂, K₂O and Rb show strong negative correlation with loss on ignition, while MgO has a slight enrichment. The low scintillometry in the gossan is defined primarily by the lower K₂O of the altered rock. We thus report the discovery of gossans above amethyst geodes in the world-class deposits of the Paraná volcanic province and present a first description of the structure, a straightforward prospecting guide for additional deposits.

Keywords: gossans, amethyst, hydrothermal alteration

2.1 Introduction

The Paraná volcanic province of South America is one of the largest intraplate associations of volcanic and subvolcanic rocks in the continents. It is the world's largest producer of amethyst and agate geodes (600 ton/month, mostly from Brazil (Ametista do Sul) and Uruguay (Los Catalanes) and some from Argentina (Wanda) and Paraguay. This most significant ore has been considered of syngenetic, magmatic origin (Gilg et al., 2003; Proust and Fontaine, 2007), but the demonstration that the opening of the cavities occurred during hydrothermal alteration processes in an epigenetic environment (Duarte et al., 2009; Hartmann et al., 2011) has now shed light onto the interaction of the underlying Guarani aquifer and the volcanic rocks. Not only the hydrothermal processes are now recognized as a major geological feature in the province, but weathering of the hydrothermal ore deposits (amethyst geodes) is here reported to form numerous gossans near the surface.

The geology of the Paraná volcanic province has been recently reviewed by Hartmann et al. (2010), so we focus on the description of gossans from the amethyst-geode mineralized Quaraí and Los Catalanes districts, Brazil and Uruguay. We used satellite images, geological field mapping, rock geochemistry and field gamma scintillometry to characterize the gossans.

This is the first report on the presence of gossans in the Paraná volcanic province, making this province unique among other continental basalt flood provinces in the world and opening a new frontier in mineral exploration for amethyst geodes and metals.

2.2 Methodology

This study includes the observation of Google Earth satellite images of the Los Catalanes gemological district and the Quaraí mining district. The satellite images were used to define textural anomalies on the ground surface above the amethyst geode mines. Two field trip seasons were undertaken, summing 30 days. The first was divided between the two districts; in Los Catalanes, the radiometric standards were established in the mines and in Quaraí the radiometric response in areas defined by satellite images Google Earth. During the second stage of fieldwork, the radiometric survey was conducted in detail in one selected area containing a gossan. A large number of stations ($n = 603$) were measured distributed in a mesh density of 50 x 50 m. The radiometric method is the measurement of radioactive emission by several isotopes, the most abundant being ^{40}K and the series of ^{238}U and ^{232}Th . We used the gamma spectrometer GR-320 and scintillometer GR-110G, with measurement

times of 60 s and 10 s respectively, both from the Geological Survey of Brazil (CPRM). The contour maps were made using the software Oasis Montaj.

The identification of radiometric anomalies was based on the regional signature of the flows. Were considered anomalies measured values above one standard deviation from the regional averages for each flow, obtained with the same GR-110G scintillometer used in previous works (Hartmann et al., 2010). In the area of G-G' section were 603 measuring stations and for refinement of data and aid in the interpretation of geochemistry the gamma spectrometry was used the GR-320, which produces both channels for K, Th and U separately.

Chemical analyses of 20 bulk rock samples were performed for this study by ACME Analytical Laboratories, Vancouver, Canada. Total abundances of major and trace elements were analyzed by ICP-emission spectrometry following a Lithium metaborate/tetraborate fusion and dilute nitric digestion. Loss on ignition (LOI) was determined by weight difference after ignition at 1000 °C. Rare earth and refractory elements were analyzed by ICP mass spectrometry and were submitted to the same decomposition as the major and trace elements. In addition, the precious and base metals were analyzed by ICP mass spectrometry, after digestion in aqua regia.

The field work was complemented by a cross-section with six measuring stations carried out with the equipment DGPS (Differential Global Positioning System), in order to obtain centimeter accuracy the thickness of the flow residual fraction that containing the gossan in top.

2.3 Regional Geology

The study area is part of the Paraná Basin in Brazil and Uruguay, formed by a thick package of sedimentary and volcanic rocks, about 7500 m, deposited on the Brazilian Shield in the Paleozoic and Cretaceous (Zalán et al., 1991). The implementation of the Paraná Basin occurred in the form of elongated depressions in the NE-SW in a Precambrian substrate (Milani, 1997). During this period, there was a decrease of stresses within the border regions and consequent crustal cooling initiating subsidence and deposition of sediments. The Paraná volcanic province in South America covers southern Brazil, Uruguay, Paraguay and Argentina (Fig. 7). The volcanic province occupies an area of 917,000 km² and an approximate volume of 600,000 km³ (Frank et al., 2009). In Brazil, its stratigraphic name is

Serra Geral Formation, deposited during the Cretaceous, approximately 135 Ma (Renne et al., 1992; Wildner et al., 2006).

The rocks of the Serra Geral Formation have tholeiitic affinity of bimodal character and include basalts, basaltic andesites, andesites, dacites, trachytes, rhyodacites and rhyolites. The acidic and basic rocks were divided into two groups according to the contents of Ti, with approximately $<2\%$ TiO_2 for high Ti and $>2\%$ TiO_2 . High Ti rocks are subdivided into the magma types Pitanga, Ubirici, Paranapanema and Ribeira and commonly occur in the northern portion of the Serra Geral Formation, while the low-Ti rocks, Gramado and Esmeralda types are common in the southern part of the basin (Peate et al., 1992).



Figure 7. Location map showing the area covered by the Paraná volcanic province in South America. Deposits of amethyst and agate with gossans and Quaraí and Artigas towns, modified from Peate et al. (1992).

2.4 Local geology

The study area (Fig. 8) includes the Los Catalanes gemological district and the Quaraí mining district (Fig.9), located on a portion of the Serra Geral Formation where the total thickness of flows ranges from 30 to 300 m. The volcanic rocks cover the desert dunes of the Botucatu Formation and the mixed desert-fluvial sandstones of the Guará Formation, which constitute the Guarani aquifer. The Botucatu Formation is composed of quartz sandstones with large tangential, cross bedding typical of eolian dune deposits associated with the desertification of the Paraná Basin (Scherer et al., 2000) while the Guará Formation is similar but has intercalated claystone.

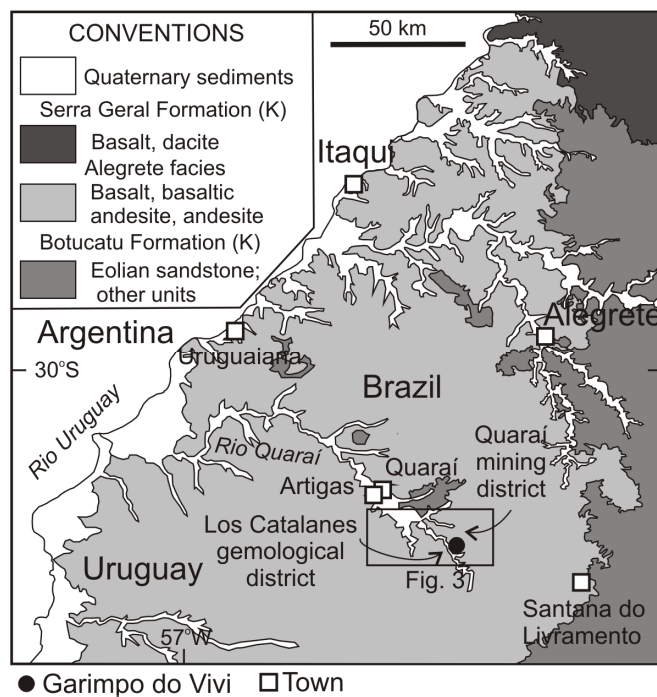


Figure 8. Geological map with Quaraí mining district and Los Catalanes gemological district.

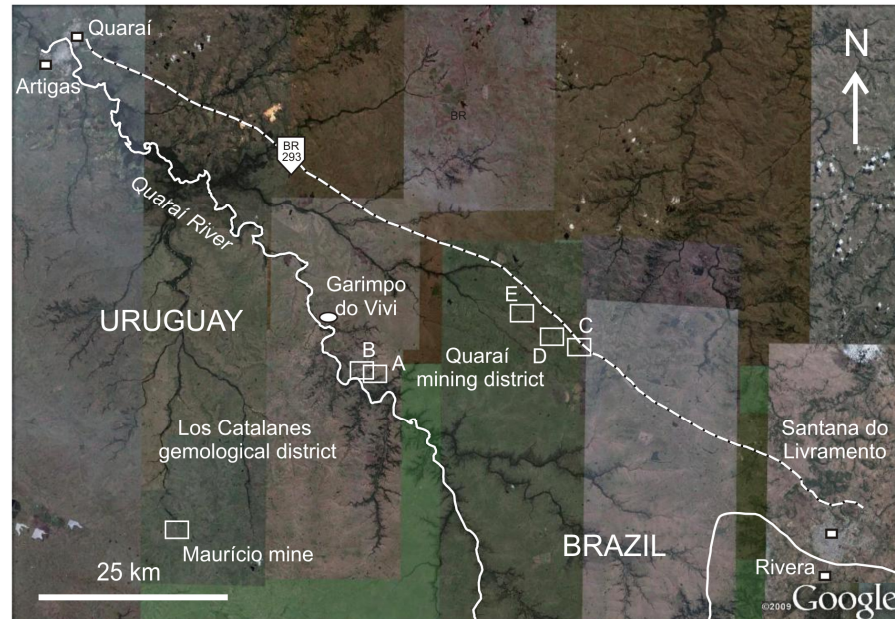


Figure 9. Satellite image with Maurício mine in Uruguay and areas with scintillometric sections in the Quaraí mining district.

The Quaraí stratigraphic sequence consists of six lava flows (Hartmann et al., 2010), each with characteristic chemical composition and geophysical signature (Table 2). Five of the flows were described in the field (Fig. 10), (1) Mata Olho, (2) Catalán, (3) Cordillera, 4 (Muralha), (5) Coxilha. In Los Catalanes only the first four flows are identified (Hartmann et al., 2010). Among these flows, colada Catalán is a stratigraphic guide horizon, mappable for a distance of 100-200 km between Brazil and Uruguay. All flows in the region are Alegrete facies (Serra Geral Formation) and classified as Gramado chemical type in Quaraí (Hartmann et al., 2010) and Los Catalanes (Peate et al., 1992; Turner et al., 1999; Morteani et al., 2010 and Hartmann et al., 2010).

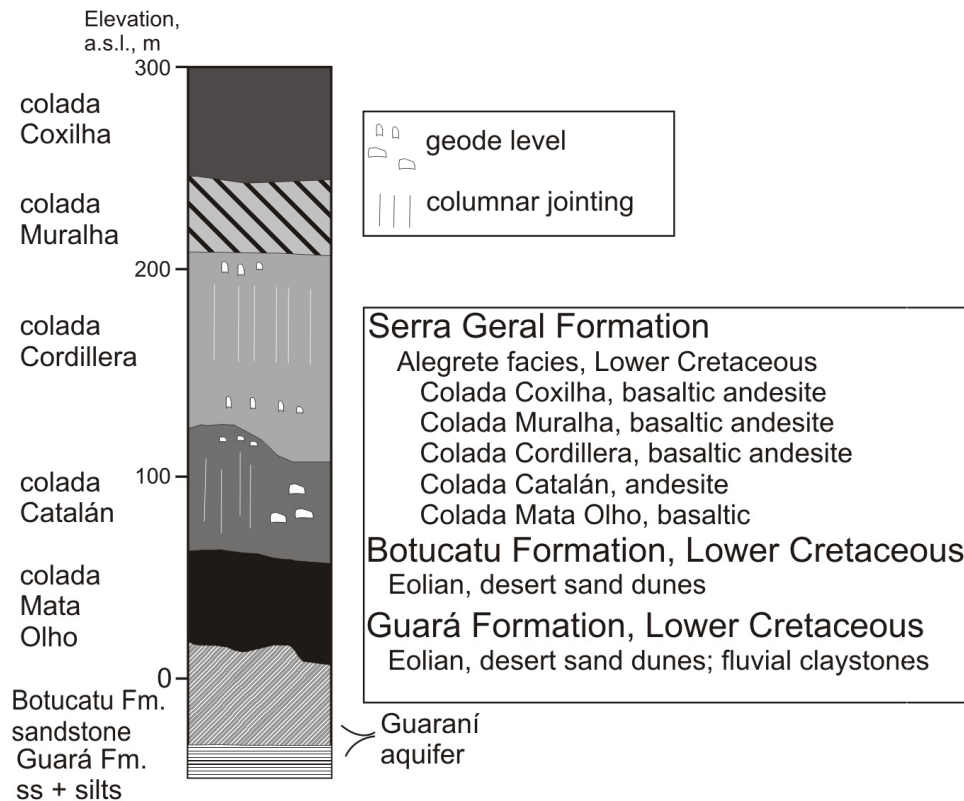


Figure 10. Stratigraphy of five exposed lava flows in the Quaraí mining district, modified from Hartmann et al. (2010).

The stratigraphy begins with the Mata Olho flow directly over the Botucatu Formation; outcrops of this flow are restricted in the region. The Catalán flow has regional extension of approximately 50 x 50 km. This lava has characteristics of aa flow with clincker in the upper and lower crusts and massive core (Duarte et al., 2011). The clincker is formed by amygdaloidal volcanic clasts supported by aphanitic volcanic cement, overlain by hydrothermal breccias. Hydrothermal breccias are stockworks of sand, silicified or not, with precipitation of silica minerals (chalcedony) associated. There is a predominance of massive cores in the Catalán flow, with the local occurrence of entablature in some outcrops. Agate and amethyst geodes occur in the core of the massive flow, exploited commercially in the Garimpo do Vivi mine in Santana do Livramento and several mines in the Los Catalanes district gemological. The flow is approximately 40 m thick and in many places covers the Botucatu Formation, overlapping the colada Mata Olho.

Colada Cordillera is pahoehoe lava, the second most extensive in the region. The type I core can be mineralized in Los Catalanes and in some places a core type II overlies it and has columnar jointing (Duarte et al., 2011).

Colada Muralha is fourth in the stratigraphy and similar to the aa Catalán flow. The internal structure of the flow is varied along its extension; e.g, metric columnar is well

displayed in an outcrop by BR293, where no structures typical of aa flow are observed like the Fig. 11. However, a clinker structure is present in many outcrops, formed by angular to rounded, amygdaloidal volcanic rock fragments, with sizes 10-50 c, in aphanitic volcanic cement. The clinker originated during the cooling of the moving flow and is observed in the entire thickness of the flow, particularly in the top and bottom (Figs. 12a, b, c). Hydrothermal breccias occur in a few places and consist of angular, centimetric clasts of sandstone and volcanic rocks in subordinate quantity, being surrounded by a sandstone matrix, either silicified or not (Fig. 12d). The assemblage of hydrothermal alteration minerals associated with the breccias is made up of clay minerals, calcite and zeolites. Microcrystalline quartz veins about 5 cm thick are disseminated. Ouvir

The area where the detailed study was conducted belongs to colada Muralha. In the field, horizontal jointing can be observed in the basal portion (Fig. 12e) covered by the central portion with a total thickness of 12 m. The upper part of the flow was eroded in this area, including the upper crust and core type II, so the remaining portion of the flow is a plateau about 1.5 km² (Fig. 12f). The presence of this thin lava portion (now a plateau) is different from the other flows because of hydrothermal processes that caused the silicification of the basaltic andesite and consequent support of plateau. The outcrops are composed largely of rocky, with vegetation consisting predominantly of grasses.

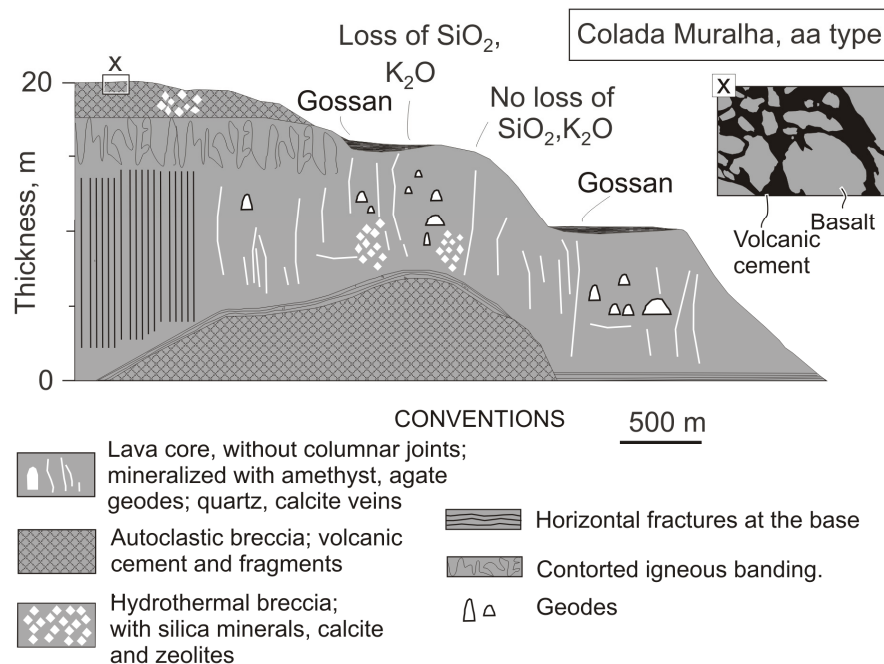


Figure 11. Model section of colada Muralha, aa type.

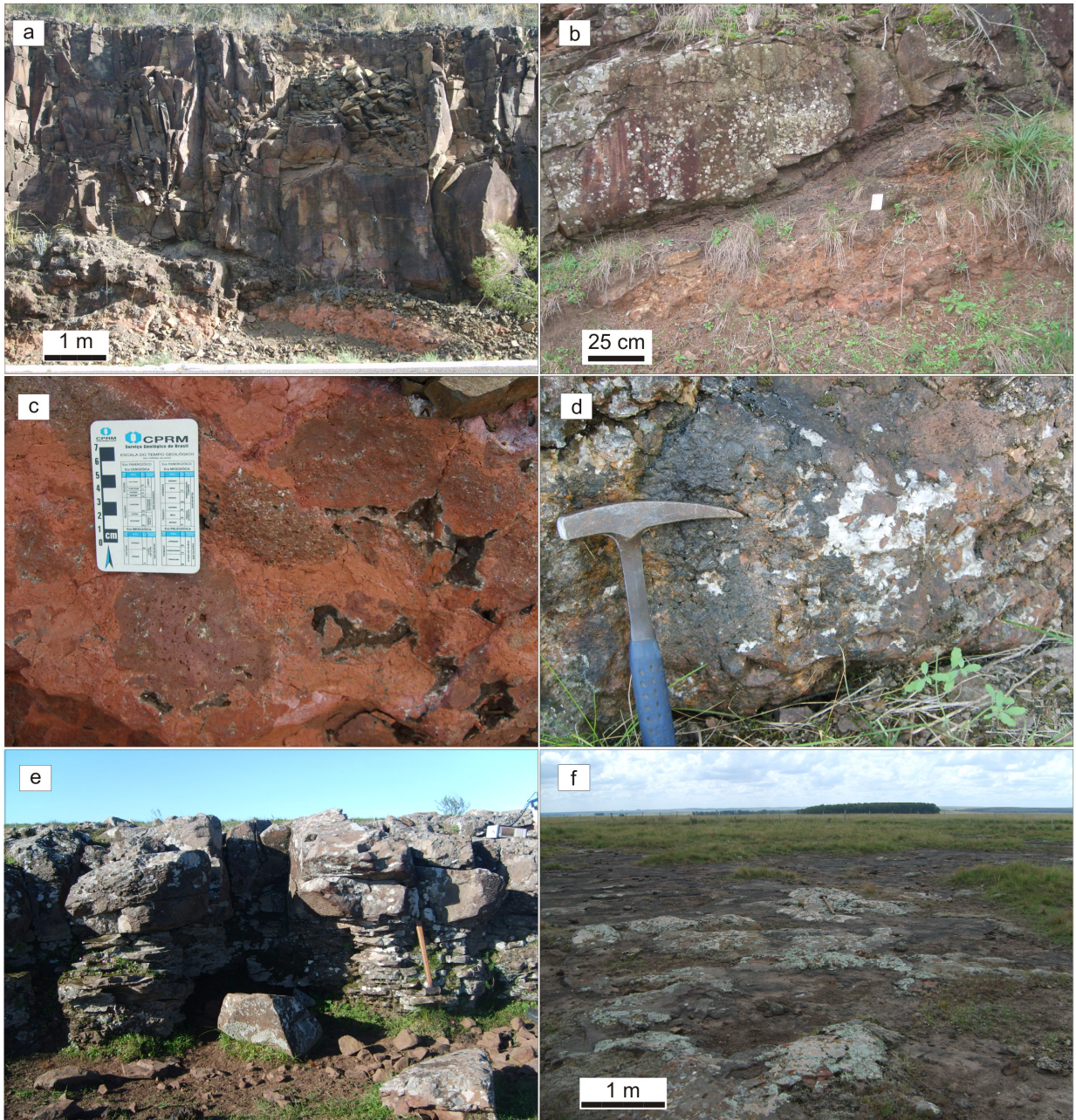


Figure 12. Field photos of colada Muralha. (a) Clinker and core type I; (b) horizontal jointing at the base of the flow in upper part of photo and clinker in the lower part; (c) clinker, displaying volcanic clasts in volcanic matrix; (d) hydrothermal breccia, calcite cement; (e) horizontal jointing at the base of flow; (f) morphology of the studied plateau. (a)-(d) photos outside the detailed region and (e)-(f) from the detailed region.

Colada Coxilha is restricted in the studied area and was only observed to the north of BR293.

The complete description of the flows and their geochemical and radiometric characterization (Table 2) constitutes the main information of the area as a basis for the understanding of secondary processes described in this work.

Tabela 2. Scintillometry (total cps = K + U + Th) for the five flows of the region (Hartmann et al., 2010)

colada name	Chemical composition classification	Boreholes n=19, cps	Outcrops		
			n	cps	av (sd)
5, coxilha	Basaltic andesite	85			
4, Muralha	Basaltic andesite	100	16	94	4.6
3, Cordillera	Basaltic andesite	70	139	62	4.7
2, Catalán	Andesite	130	115	123	10.3
1, Mata Olho	Basalt	45	8	49	3.2

(-) – not measured; n – number of measurements; av – average; sd – standard deviation; cps – counts per second. Borehole cps estimated from continuous profiling.

The climate is subtropical humid with soils consisting of dystrophic lithic entisols. The Entisols are weakly developed soils with a maximum depth of 30 cm due to the reduced role of pedogenic processes. Usually have lithic contact near the surface in a sequence of horizons A-C-R or- R (EMBRAPA, 2006; A = surface mineral layer with biological activity and presence of organic matter, C = partially decomposed rock; R = consolidated rock).

2.5 Hydrothermal alteration

The characterization of hydrothermal processes active in the Serra Geral Formation is fundamental to understanding the control and distribution of mineralization of amethyst geodes (Scopel et al., 1990; Gomes, 1996; Schenato et al., 2003; Duarte et al., 2009 and Hartmann et al., 2011), native copper (Pinto et al., 2010) and possibly other minerals in the province. These authors also characterized the alteration minerals because of their importance in the hydrothermal processes, as reviewed below for several locations.

In the Ametista do Sul mining district, the hydrothermal alteration minerals occur associated with the igneous minerals in the rock and also in veins, and they include clay minerals, zeolites, calcite and silica as quartz, chalcedony and opal (Scopel, 1990). Smectites are the most common clay minerals in this environment; celadonite is restricted to mineralized zones and is related to the intense process of leaching by hydrothermal fluids of the potassium

present in the glass and mesostasis. Zeolites are often associated with smectite in the low temperature system (Gomes, 1996; Frank, 2008 and Pinto et al., 2011).

In the Los Catalanes gemological district, the same mineralized flow has similar composition of major and trace elements both in altered and unaltered portions. However, some elements display variable contents in samples collected in the mines located in the Catalán and Cordillera flows. The colada Catalán is most intensely altered and has variation in the contents of K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 which were probably mobilized and redistributed among secondary minerals such as smectite, zeolites, quartz, chalcedony and amethyst (Duarte et al., 2009). The identification of smectite is also reported in the Los Catalanes gemological district, with contents up to 60 vol. % in the deposits. This large volume of hydrated minerals yields corresponding high contents of loss on ignition.

The value of loss on ignition is a strong indication of intense percolation of fluids and is a direct indication of mineralized portions of the rocks in the Los Catalanes and Quaraí districts (Duarte et al., 2009; Hartmann et al., 2010, 2011). The high loss on ignition is also observed in fresh samples from the mines, so it was not caused by weathering. No hydrated igneous minerals are known in the volcanic rocks of the Serra Geral Formation, making the loss on ignition a reflection of the host rock interaction with fluids of epigenetic origin.

2.6 Gossans

The identification of gossans has been used from pre-historic times and markedly in the 19th century as an important guide for prospecting for minerals and associated systems. These are commonly rich in sulfur, as exemplified by the sulphide mineralizations of copper, lead and zinc, although other combinations are possible. The formation of gossans is due to supergene processes; in which weathering is superimposed upon hydrothermal systems.

Orogenic environments are the most common for gossans, for example as result of weathering of volcanic massive sulphide deposits of copper, lead and zinc. One example are the volcanic rocks in the western arc of the Lachland fold belt in Australia according to Scott et al. (2001). To a lesser extent, there are gossans orogenic environments over low-sulfidation mineralization. This can be seen in the occurrence of gold in basaltic andesites in the northern Qilian magmatic arc, where the ore is surrounded by a gossan in spite of absence of sulfur. Unlike most gossans in the world, it has a negative relief (Jingweh et al., 2000). A careful study of the literature was unsuccessful in the search for described gossans in intraplate, continental environments. Volcanic rocks in the Serra Geral Formation have a specific set of properties that made possible the occurrence of gossans. The main factor is the existence of

the huge Guarani aquifer below the volcanic rocks. General warming of the crust and the aquifer promoted by volcanism generated a large volume of hot water and vapor. This led to the intense flow by flow alteration of the volcanic rocks. Secondary minerals formed as a consequence of these processes, resulting in the opening and formation of cavities (proto-geodes) (Duarte et al., 2009; Hartmann et al., 2011) and the precipitation of native copper (Pinto et al., 2011). The sequence of events responsible for the formation of geodes indicates that each extruded magmatic pulse resulted in three different hydrothermal events (Hartmann et al., 2011), possibly similar to those described by Flóvenz and Saemundsson (1993) for Iceland.

The H1 event caused the initial sealing of the volcanic rock. Microfractures and vesicles are filled by a large amount of smectite and zeolites, including heulandite, clinoptilolite and mordenite indicative of temperatures around 130 °C. The following event consists of the H₂ opening of some cavities and injecting fluidized sand into the basalts and rhyodacites. H3 was the last event, during which the rocks were altered to 60% smectite; sand silicification also occurred, producing in the final stage of geode formation.

Weathering superposed the zones of preferential hydrothermal fluid percolation, where the hydrothermal processes have previously caused intense argilic alteration. The result of the overlapping of these processes is a differential type of soil formed over the amethyst geode deposit. In satellite images, these different soils can be identified and set standards for geochemical and geophysical anomalies associated with the mineralization. Thus, gossans were defined and characterized in the Los Catalanes deposits so as to set standards for similar situation in the Quaraí mining district, where the presence of geodes is still poorly known.

2.7 Results

The results are significant for the description of gossan and include observations from satellite images, whole rock geochemistry and scintillometry. From the observation of Google Earth satellite images, a recurrent change of color and texture was identified in the hills. This variation occurs in many places in the Los Catalanes gemological district, including those associated with active amethyst geode mines. The variation is characterized by an irregular region of more intense green hue in the grass over 10-500 m, in contrast with the surroundings and in places with brownish rough texture. The word gossan is here used for these anomalous rock-soil portions, because of the association with the mineralization.

In the Los Catalanes gemological district, the satellite images (Fig. 13) show gossans with more intense green color, starting some 100 m from the edge of the hills; underground

mines are present below the gossans. This aspect varies in intensity, hue and texture, but was observed in six mines (Figs. 13a-f).

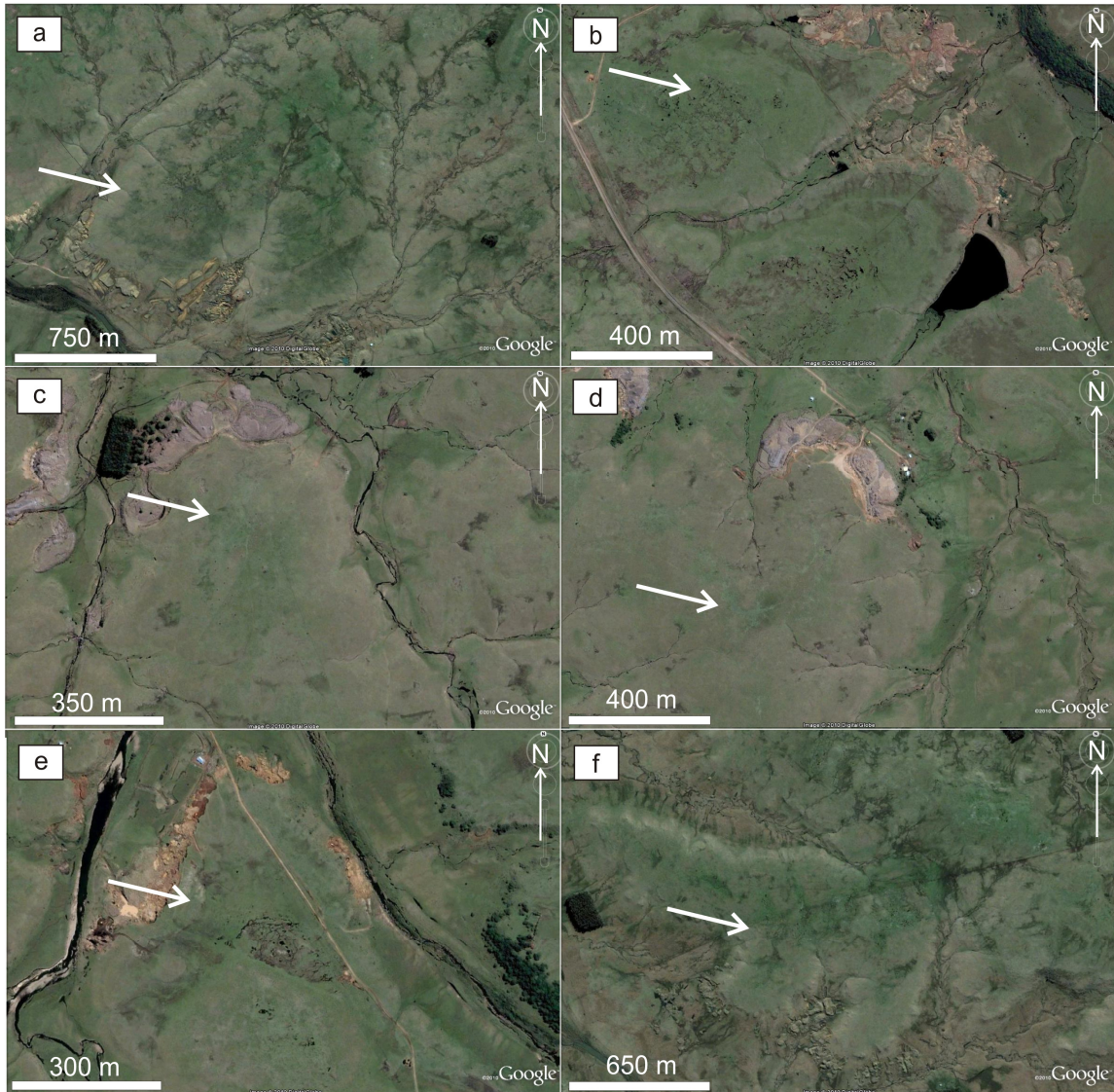


Figure 13. Images with gossans in the Los Catalanes geological district, approximate coordinates of image center; (a) (c) (d) (f) irregular spot of green hue indicated by arrow, 576049 m E, 6595847 m S, 563241 m E, 6581657 m S, 578603 m E, 6593314 m S, respectively; (b) (e) irregular spot of green hue indicated by arrow with brownish rough texture, 571865 m E, 6589358 m S, 562872 m E, 6584855 m S, respectively.

With the purpose of discovering the geological significance of the anomalous regions in the images, three scintillometric sections were performed in the Maurício mine, spaced 20 m (Fig. 14a). The scintillometric measurement is significant because previous work defined the regional signature of the lavas, making possible the statistical analysis of the results. These sections were run over the anomalies in the images, but also show the beginning of the mineralized zone (Mz) inside the hill (Fig. 14a).

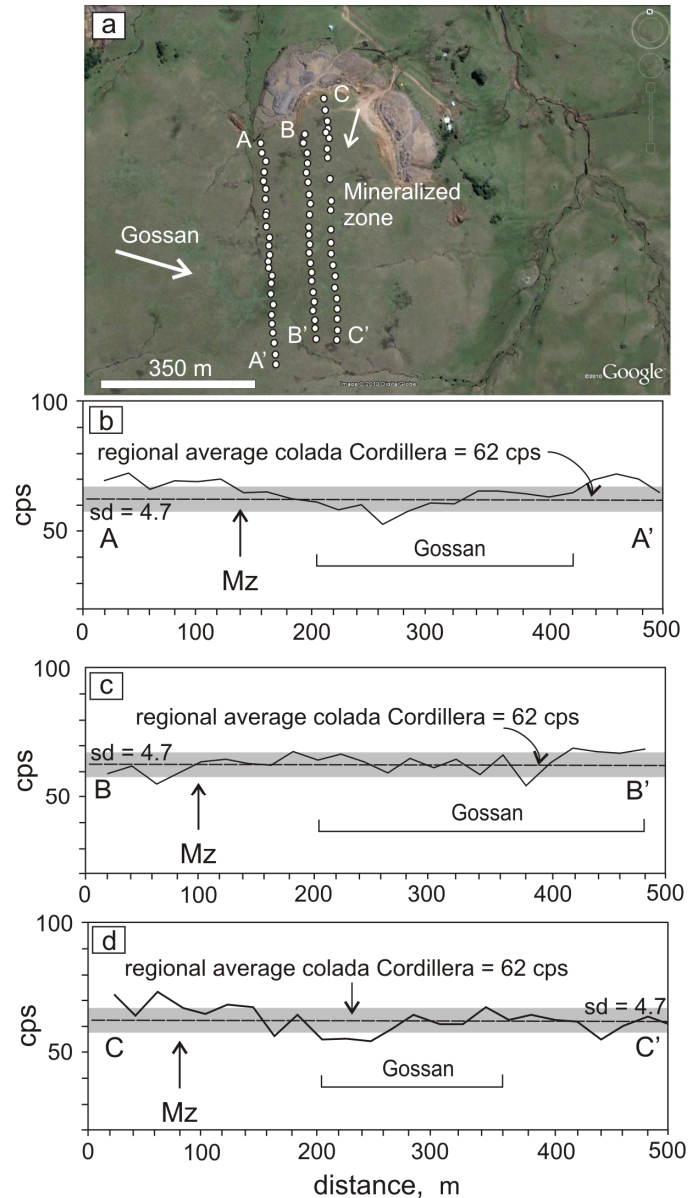


Figure 14. (a) Image of Maurício mine with three scintillometric sections (A-A', B-B', C-C'), approximate coordinates of image center 564505 m E, 6582419 m S. Indication of the mineralized zone and gossan. (b) (c) (d) scintillometric results (cps = counts per second *versus* distance in meters) compared with the regional average and standard deviation (sd) measures; indication of the location of gossan with respect to the sections; the beginning of the mineralized zone (Mz).

The mineralized lava flow consists of two cores, core type I (massive, without columnar jointing) occurs below core type II (massive, with columnar jointing). The total thickness of the lava flow at that location is about 30 m.

In the Maurício mine (Fig. 14a), the gossan occurs between the distances 200 and 420 m of the A-A' profile; the anomalous region continues to the west in a subdued anomaly. Between 200 and 320 m in the A-A' profile (Fig.14b), there is a decrease in scintillometry of

one or more standard deviations ($sd = 4.7$) compared with the average regional scintillometry ($cps = 62$) of colada Cordillera, with the lowest count at 52.1 cps.

The B-B' section (Fig.14c) crosses the gossan in a portion where the variation of the image is less sharp; the section does not indicate significant change in scintillometry, except the point at 380 m (54.5 cps). The diagram of the C-C' section (Fig. 14d) crosses the gossan distances between 200 and 360 m, with a decrease of scintillometry higher than one standard deviation between the distances 200 and 280 and a minimum of 54.5 cps. The A-A' and C-C' sections indicate that lower cps coincides with the gossans in the satellite image at the beginning of the mineralized zone, while for section B-B' is not possible to correlate the mineralized zone with decrease in scintillometry.

These observations over active mines in the Los Catalanes gemological district were used to characterize gossans on the Brazilian side of the border. Scintillometers sections were performed in five anomalous areas positioned in three different lavas. The images of the areas have anomalies similar to those in the Los Catalanes gemological district. There are many anomalies (possibly 100) characterized by irregular regions of green hue accentuated with tens of meters in many cases associated with rough brownish texture. As in the Los Catalanes gemological district, the anomalies in Quaraí and Santana do Livramento also occur in the center of hills. The tested sections in each area were projected to cross each field anomaly observed in the images (Figs. 15a-e).

The areas E-E' and F-F' sections (Figs. 15a, b) belong to the locally colada Catalán, being the first lava flow of stratigraphy in contact with the Botucatu Formation. The thickness of the lava flow in these areas is approximately 15 m. Internal structures were not observed at these sites; however in the surface of the gossan are circles metric undergrowth still less developed than that of the surroundings.

The areas G-G' and H-H' sections (Fig. 15c, d) belong to colada Muralha and each section was conducted in a separate level of the lava flow. The G-G' section is located on the central outcrop due to erosion in the core type I. The H-H' profile is located in the upper portion of the flow formed by cores type I and II; the geology is similar to the Maurício mine. The I-I' section (Fig. 15e) belongs to colada Cordillera with mineralization of agate with up to 10 cm. Field observation shows that the rough texture of the images G-G' and I-I' is due to differential erosion exposing rocks in the central portion of the flow core .



Figure 15. Test sections made in Quarai mining district; approximate coordinates of image center. (a) E-E', 587084 m E, 6601131 m S; (b) F-F', 584414 m E, 6601314 m S; (c) G-G', 603835 m E, 6606117 m S; (d) H-H', 610262 m E, 6603370 m S; (e) I-I', 606854 m E, 6604351 m S.

The radiometric responses for each section are similar. There is a decrease in radioactive elements in all sections in comparison to the regional parameters of each flow (Table 1). The E-E' and F-F' (Figs.16a, b) sections (colada Catalán) reach a minimum of 92.8 and 87.1 cps respectively, the difference between these measures and the regional average for that lava is at least three times the standard deviation of 10.3 cps. Likewise G-G' and H-H' (Figs.16c, d) sections (colada Muralha) have minimum 81 and 71.3 cps, a decrease of approximately 5 and 3 times the standard deviation of 4.6 cps. The I-I' (Fig. 16e) section (colada Cordillera) shows a decrease of 4 times the regional standard deviation of 4.7 cps.

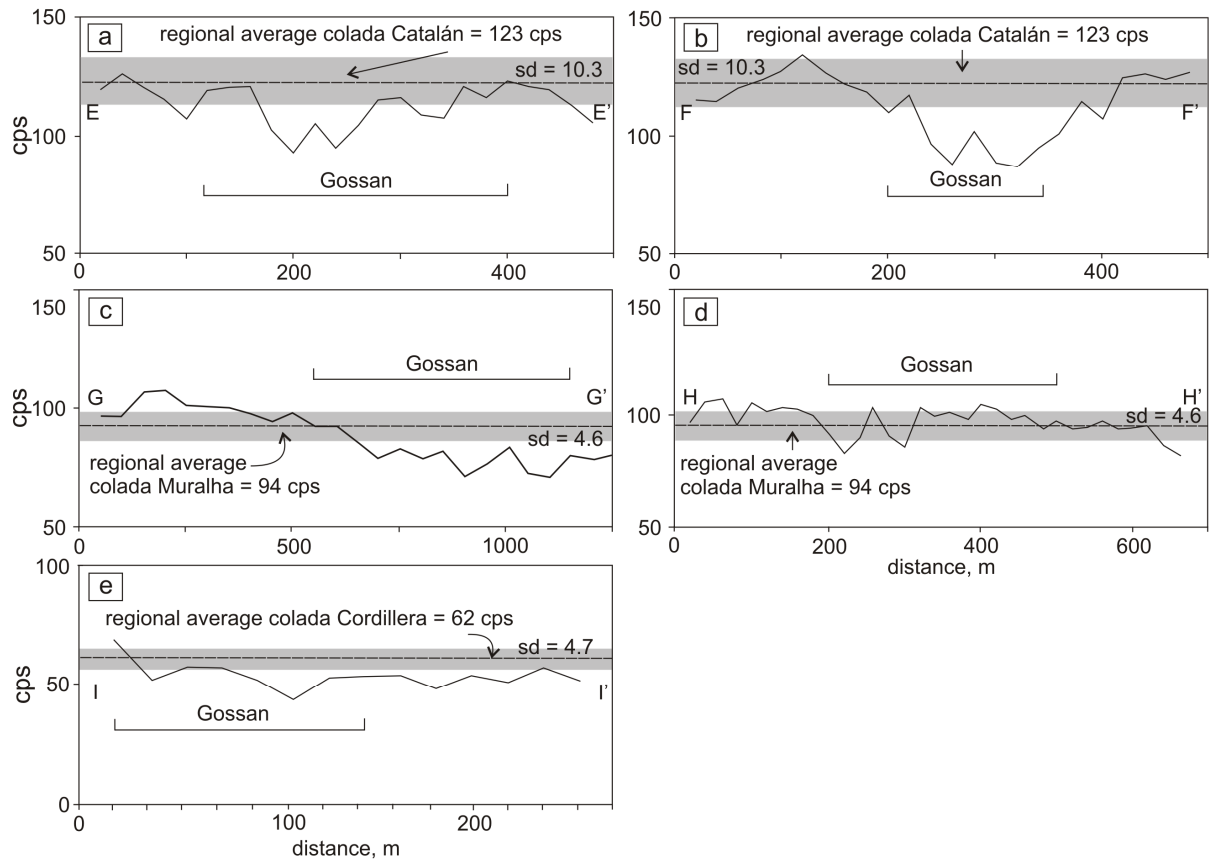


Figure 16. Scintillometric sections in the Quaraí mining district; regional average and standard deviation for each lava flow. (a) (b) E-E' and F-F' sections made in gossans of colada Catalán, (c) (d) G-G' and H-H' sections made in gossans of colada Muralha, (e) I-I' section of colada Cordillera.

2.7.1 Geochemistry

The geochemical data (Fig. 17) show the comparison between the samples of the Los Catalanes gemological district and samples of the Quaraí mining district. The evaluation of samples from the same flow either mineralized or not, makes it possible to evaluate the change in contents of some elements in the same flow. All samples in Fig. 17 belong to colada Cordillera, highly producing lava in Los Catalanes with significant regional extension in Quaraí.

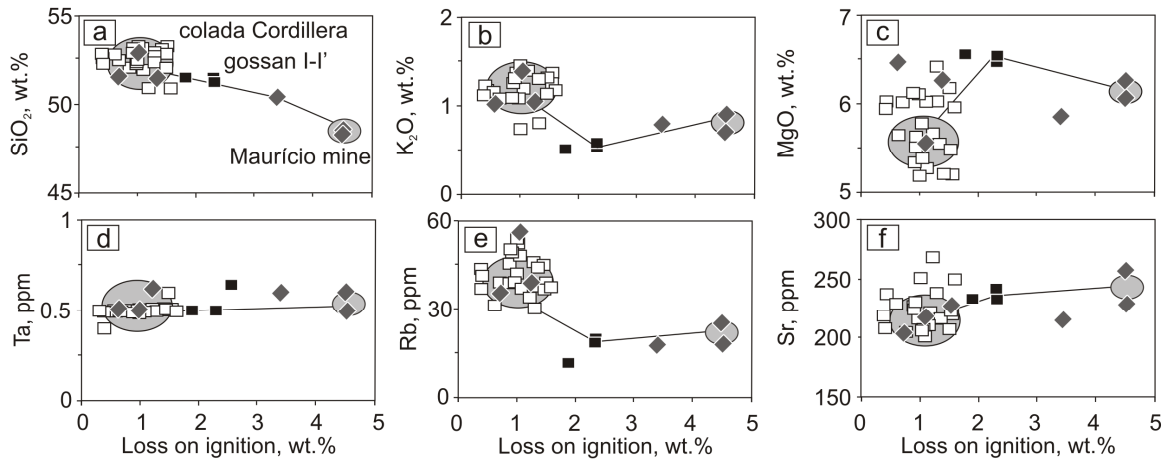


Figure 17. Variation diagrams of several elements *versus* LOI. Samples from Maurício mine, I-I' profile and regional samples. Symbols as indicated in the (a) diagram.

The comparison between samples (Fig. 17) indicates variable modification in chemical composition with respect to LOI between the groups. The samples plotted with white symbols belong to earlier work (Hartmann et al., 2010), collected regionally along colada Cordillera without association with mineralized environments. These samples have very specific chemical composition, with restricted variation in the content of elements for LOI with values up to 2 wt. %.

The duality of the results pertaining to geochemical samples collected in the Maurício mine (Los Catalanes gemological district) reflects the geochemical difference between the two distinct cores that make up the lava at this site. The three samples belonging to core type I were collected inside the mine and have LOI values higher than 3 wt. %, a percentage typical of mineralized zones. Samples with LOI around 1 wt. % belong to core type II and are located above the mine. The samples plotted with black symbols belong to the profile I-I' (Quaraí) with LOI content significantly higher than the regional samples.

The contents of SiO_2 , K_2O and Rb follow a negative trend related to the increment of LOI. The behavior of MgO is not consistent, however none of the samples with LOI values greater than 2 wt. % have significant decrease in MgO; same behavior can be observed for Sr. Ta remains unchanged.

The selection of an anomalous (gossan) area of colada Muralha, and not colada Cordillera, for detailed studies was the high radiometric anomaly encountered in the G-G' section. The unique morphology of the area as a plateau and its aa flow nature were also important in the selection. The possibility of identifying a new mineralized flow (in addition to coladas Catalán and Cordillera) was also considered. The plateau area consists of the lower portion of a single flow (colada Muralha), positioned above colada Cordillera. All data (Table 3, 4) are plotted in Fig. 18, including the radiometric geophysics grid and the collected samples each location was carefully controlled in the field. This was done with the purpose of comparing the gossan (G-G' section) and the surrounding non-anomalous area. The sparse vegetation of grasses and poorly developed soils (~10cm) of this plateau makes it a favourable environment for the development of a little penetrative, geophysical method such as scintillometry

Tabela 3. Chemical analyses of volcanic rocks from gossan in the Quaraí mining district. (<DL) = below detection limit; Qua = Quaraí mining district; oxides in wt.%, elements in ppm; (-) not analyzed

Lava 4 – colada Muralha										
Gossan										
Sample	M4	M5	M6	M7	M12	M13	M14	EG10	EG11	EG12
SiO ₂	54.14	54.13	54.01	53.74	54.30	54.20	54.09	53.92	54.34	54.88
TiO ₂	1.47	1.46	1.46	1.48	1.43	1.47	1.46	1.46	1.47	1.44
Al ₂ O ₃	13.04	13.04	13.15	13.18	13.03	13.22	13.24	13.26	13.08	13.16
Fe ₂ O ₃	12.84	12.73	12.62	12.87	12.71	12.76	12.75	12.87	12.90	12.68
MgO	4.00	4.06	3.96	4.05	3.95	4.02	3.99	4.02	4.04	3.93
CaO	7.64	7.70	7.67	7.73	7.51	7.70	7.61	7.67	7.55	7.48
Na ₂ O	2.46	2.34	2.38	2.35	2.30	2.40	2.39	2.41	2.36	2.29
K ₂ O	1.37	1.18	1.24	1.19	1.21	1.21	1.25	1.12	1.32	1.19
P ₂ O ₅	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.20	0.22	0.20
MnO	0.18	0.18	0.18	0.18	0.19	0.18	0.18	0.18	0.18	0.17
Cr ₂ O ₃	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.003	0.002	0.002
LOI	2.3	2.8	2.9	2.8	2.9	2.4	2.6	2.6	2.3	2.3
Total	99.65	99.83	99.78	99.78	99.74	99.77	99.77	99.71	99.76	99.72
Ni	26	23	26	25	24	23	26	38	33	40
Sc	36	36	35	36	35	35	35	37	38	38
Ba	423	382	414	392	382	398	416	482	446	375
Co	38.6	37.7	39.5	40.2	39.8	39.9	39.6	39.8	41.2	40.8
Cs	1.7	1.6	1.8	1.5	2.0	1.9	2.0	2.0	1.6	2.1
Ga	19.7	20.2	19.9	19.4	19.9	21.0	19.9	18.9	19.2	20.0
Hf	4.7	4.9	5.0	4.7	5.0	4.5	4.6	4.4	4.5	4.8
Nb	13.2	13.1	12.7	13.5	13.2	13.0	13.2	13.2	13.0	13.6
Rb	46.2	47.5	53.4	41.8	56.1	50.4	57.2	48.4	50.5	56.2
Sr	223	232	223	239	233	229	225	241	223	237
Ta	0.9	0.9	1.0	0.9	0.9	1.0	1.0	0.9	0.9	0.8
Th	7.1	6.9	7.2	6.7	6.8	6.8	7.5	7.0	6.5	6.8
U	1.6	1.3	1.4	1.3	1.5	1.4	1.4	1.6	1.5	1.5
V	386	380	377	369	377	377	381	370	373	377
Zr	166	1.61	163	167	167	164	164	160	160	167
Y	31.7	33.0	34.6	34.5	33.4	33.2	35.7	33.9	31.5	33.9
La	24.2	24.7	25.7	25.2	25.0	25.3	27.2	24.1	24.1	25.8
Ce	53.3	52.7	54.4	53.9	53.6	52.7	56.0	52.0	51.6	56.6
Pr	6.49	6.51	6.80	6.58	6.68	6.67	7.10	6.53	6.45	7.00
Nd	28.4	27.3	29.2	28.4	28.8	28.6	30.7	27.2	26.9	29.4
Sm	5.66	5.70	6.17	5.91	6.03	5.92	6.35	5.72	5.55	6.23
Eu	1.50	1.49	1.52	1.51	1.55	1.56	1.60	1.42	1.48	1.58
Gd	5.95	5.89	6.16	6.03	6.12	6.14	6.59	5.99	5.71	6.19
Tb	1.01	1.02	1.07	1.06	1.03	1.05	1.14	1.05	1.02	1.09
Dy	6.13	5.85	6.35	6.18	5.99	6.35	6.39	5.72	5.92	6.28
Ho	1.18	1.20	1.24	1.23	1.20	1.27	1.30	1.20	1.18	1.21
Er	3.40	3.46	3.51	3.60	3.54	3.68	3.83	3.46	3.47	3.78
Tm	0.49	0.49	0.52	0.54	0.52	0.53	0.53	0.53	0.50	0.56
Yb	3.14	3.07	3.18	3.40	3.22	3.32	3.54	3.03	2.98	3.14
Lu	0.46	0.46	0.49	0.50	0.49	0.50	0.51	0.47	0.47	0.49

Tabela 4. Chemical analyses of volcanic rocks from colada Muralha in the Quaraí mining district. (<DL) = below detection limit; Qua = Quaraí mining district; oxides in wt.%, elements in ppm; (-) not analyzed.

Sample	M1	M8	M10	M15	M16	M18	M19	LV12	E29A	E23
SiO ₂	56.18	55.47	56.95	56.95	55.27	57.05	56.44	55.64	55.63	54.95
TiO ₂	1.43	1.51	1.49	1.50	1.51	1.47	1.47	1.52	1.48	1.47
Al ₂ O ₃	13.08	13.01	12.90	12.89	13.09	12.88	13.02	13.09	13.04	13.03
Fe ₂ O ₃	12.78	12.78	12.82	12.73	12.74	12.69	12.68	12.92	12.72	12.97
MgO	3.43	3.16	3.01	3.18	3.31	3.04	3.33	3.24	3.43	3.31
CaO	7.16	6.28	7.00	6.98	6.97	7.02	6.95	7.05	6.83	6.69
Na ₂ O	2.63	2.60	2.69	2.69	2.78	2.75	2.66	2.69	2.68	2.75
K ₂ O	1.95	2.33	2.07	2.03	2.16	2.05	2.29	2.22	2.27	2.30
P ₂ O ₅	0.21	0.23	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.21	0.22	0.25
MnO	0.17	0.17	0.17	0.17	0.16	0.16	0.18	0.19	0.16	0.16
Cr ₂ O ₃	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.002	<DL	<DL
LOI	0.8	2.3	0.5	0.5	1.6	0.5	0.6	0.9	1.3	1.9
Total	99.82	99.84	99.82	99.84	99.81	99.83	99.84	99.67	99.76	99.78
Ni	21	25	22	23	21	22	24	34	24	21
Sc	35	35	34	35	35	34	35	37	36	35
Ba	474	502	397	413	413	399	438	431	390	432
Co	37.9	37.4	39.0	37.9	38.3	37.9	37.1	40	39.2	40.0
Cs	2.1	1.2	2.6	1.9	2.8	2.1	2.1	2.2	2	2.6
Ga	20.1	20.5	20.7	20.8	19.9	20.2	20.4	18.9	20.7	20.2
Hf	4.8	4.6	5.0	4.8	4.8	4.9	4.9	5.1	4.9	4.9
Nb	13.1	13.7	13.7	13.8	14.0	13.4	12.9	14.1	14.6	14.5
Rb	71.4	71.3	75.9	73	83.1	74.1	78.6	84.8	79.9	80.8
Sr	204.5	186.9	199.9	194.1	201.9	197.3	190.4	205.7	200.9	194.2
Ta	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	0.9	0.9
Th	7.0	7.2	6.6	6.8	7.7	6.6	7.2	6.9	7.1	7.4
U	1.9	2.2	2.2	2.0	2.1	2.3	2.1	2.2	1.9	2.1
V	378	386	381	400	387	404	372	382	379	368
Zr	167.5	171.3	168.3	166.6	169.1	164.5	163.0	174.7	192.3	189.0
Y	34.4	35.5	34.1	34.4	35.0	34.1	33.8	36.1	34.1	37.5
La	26.4	28.4	26.0	26.6	26.7	26.1	27.3	26	26.5	28.7
Ce	56.2	57.6	56.4	55.7	57.1	53.5	53.0	54.8	53.5	56.6
Pr	6.85	7.29	6.76	6.98	6.91	6.77	6.82	6.84	7.10	7.55
Nd	28.7	31.2	29.7	29.1	29.9	29.2	28.4	29.1	28.9	32.2
Sm	6.0	6.37	5.99	6.25	6.03	5.91	6.12	6.6	6.46	6.69
Eu	1.59	1.61	1.56	1.56	1.55	1.56	1.57	1.5	1.62	1.72
Gd	6.26	6.64	6.03	6.36	6.25	6.24	6.23	6.35	6.54	7.04
Tb	1.07	1.11	1.05	1.09	1.08	1.05	1.08	1.12	1.11	1.20
Dy	6.18	6.45	5.99	6.24	6.31	6.16	6.12	6.21	6.47	6.89
Ho	1.20	1.25	1.22	1.27	1.27	1.27	1.26	1.29	1.33	1.41
Er	3.45	3.64	3.42	3.63	3.67	3.74	3.69	3.82	3.65	4.02
Tm	0.52	0.52	0.53	0.52	0.53	0.52	0.52	0.5	0.54	0.6
Yb	3.30	3.40	3.21	3.38	3.51	3.39	3.40	3.34	3.47	3.62
Lu	0.49	0.50	0.48	0.50	0.50	0.49	0.48	0.53	0.5	0.52

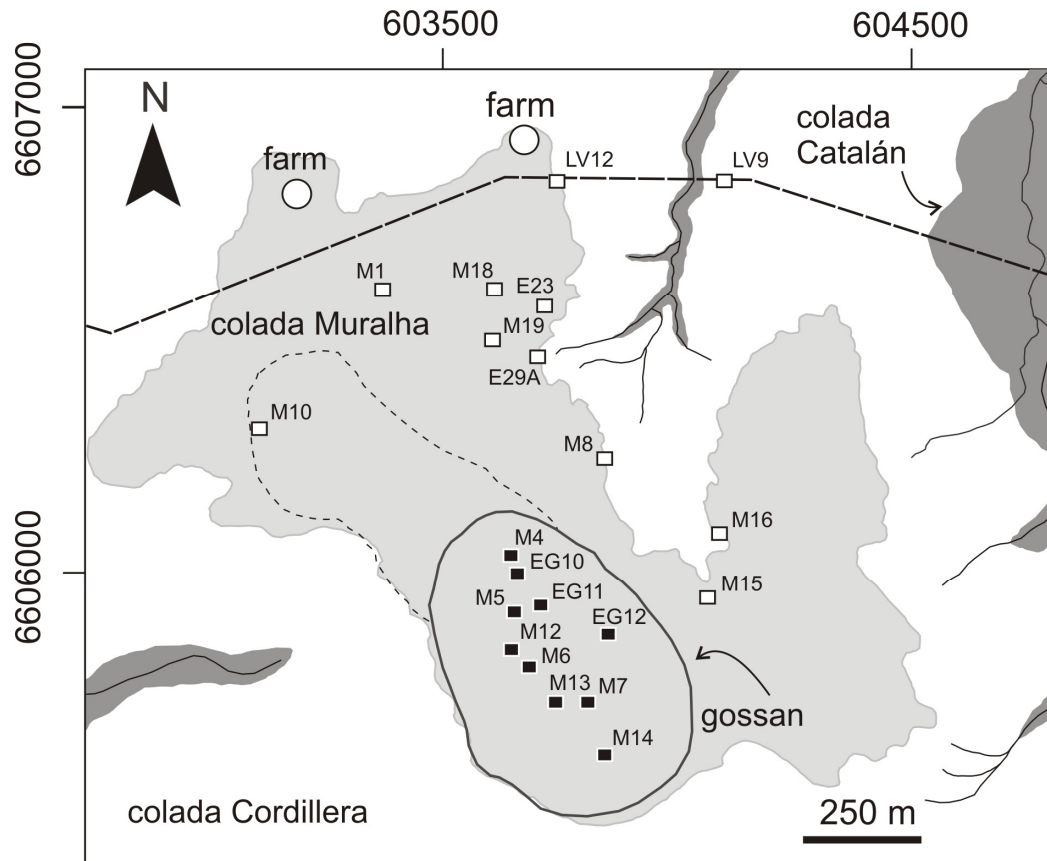


Figure 18. Geological map with indication of collected samples. The black contour line indicates the area defined as gossan in satellite image and the samples contained within the gossan.

The stratigraphy of Los Catalanes and Quaraí districts includes five exposed flows. Each flow from the region has a distinct geochemical signature (Fig. 19a) and all samples collected at the plateau (Fig. 18) belong to colada Muralha. Colada Muralha is a basaltic andesite (56% SiO₂), based in contents of SiO₂ (Fig. 19b) in rocks with < 2% LOI. We used these samples because of the strong influence of LOI in some elements such as Si. All samples are of the low-Ti, Gramado-type (Fig 19c), based on Peate et al. (1992).

Samples from inside and outside the gossan are compared in this study. The rare earth elements diagram (Fig 19d) shows no significant change, including the presence of Eu anomalies.

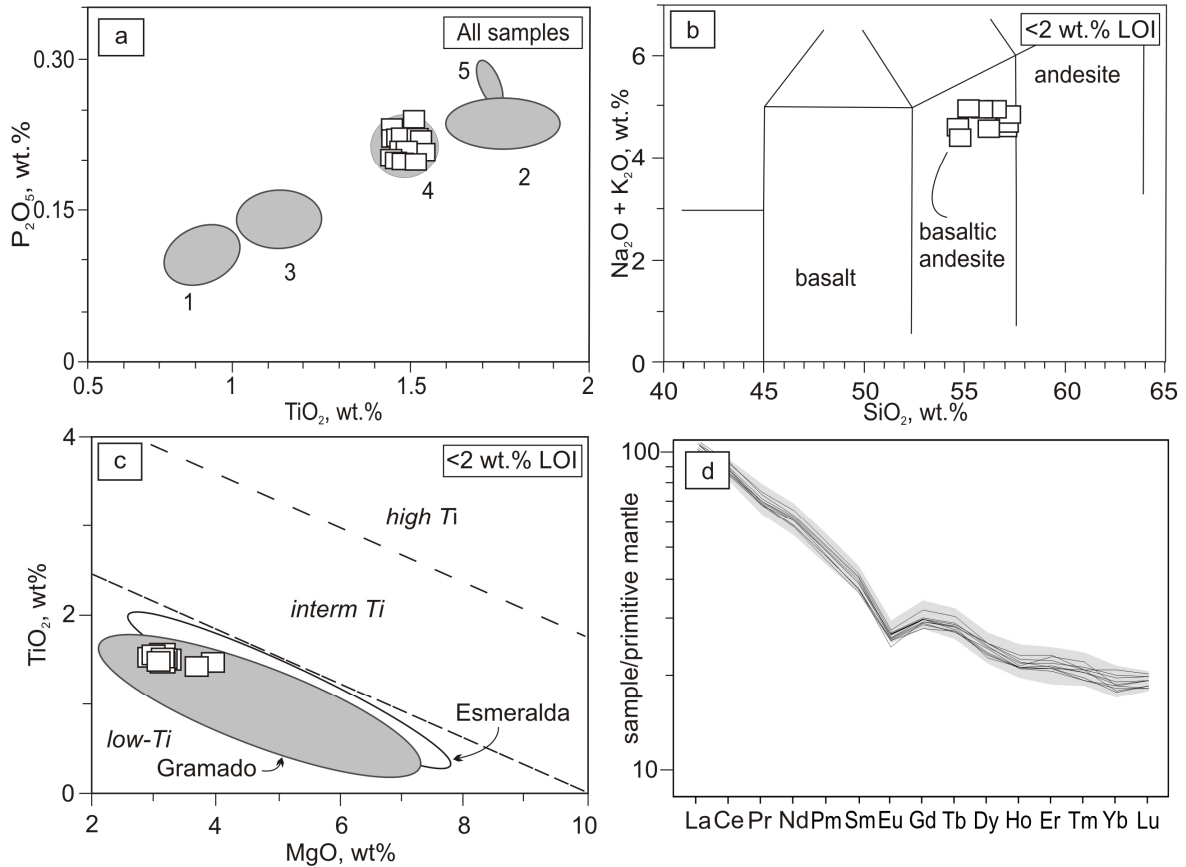


Figure 19 Colada Muralha geochemistry, samples both from inside and outside the gossan in the Quarai mining district. (a) TAS classification diagram, samples with LOI < 2 wt.%; (b) MgO versus TiO₂ indicating the affinity with low-TiO₂ magmatic type; only samples with LOI < 2 wt.%; (c) TiO₂ versus P₂O₅ diagram, identifying the flows from the Los Catalanes and the Quarai districts (Hartmann et al., 2010); (d) Rare earth elements diagram, comparing regional samples (gray shade) with samples from inside the gossan (lines).

Gossan samples are considered only those that are inside the anomaly in the satellite image, the other samples collected on the plateau are considered regional colada Muralha. Other oxides and elements were plotted versus LOI, but no significant changes are observed.

A first observation to be made in the set of diagrams (Fig.20) is the large increase in LOI of samples collected inside the gossan. The diagrams for oxides versus LOI indicate significant losses of SiO₂ and K₂O, Rb and U. MgO shows a slight increase, while a negative correlation of Rb/Sr with LOI is observed and due to the decrease in Rb, because Sr remains constant.

There seems to be a limit in LOI content for the remobilization of elements, because no significant modification is seen below 2 wt.%; above this LOI content, the modification is readily apparent but not linear. The radioactive elements U and Th were plotted for comparison with the measurements of gammaespectrometry. In the diagrams, the loss of U is observed, whereas Th remains almost unchanged. Ta remains unmodified.

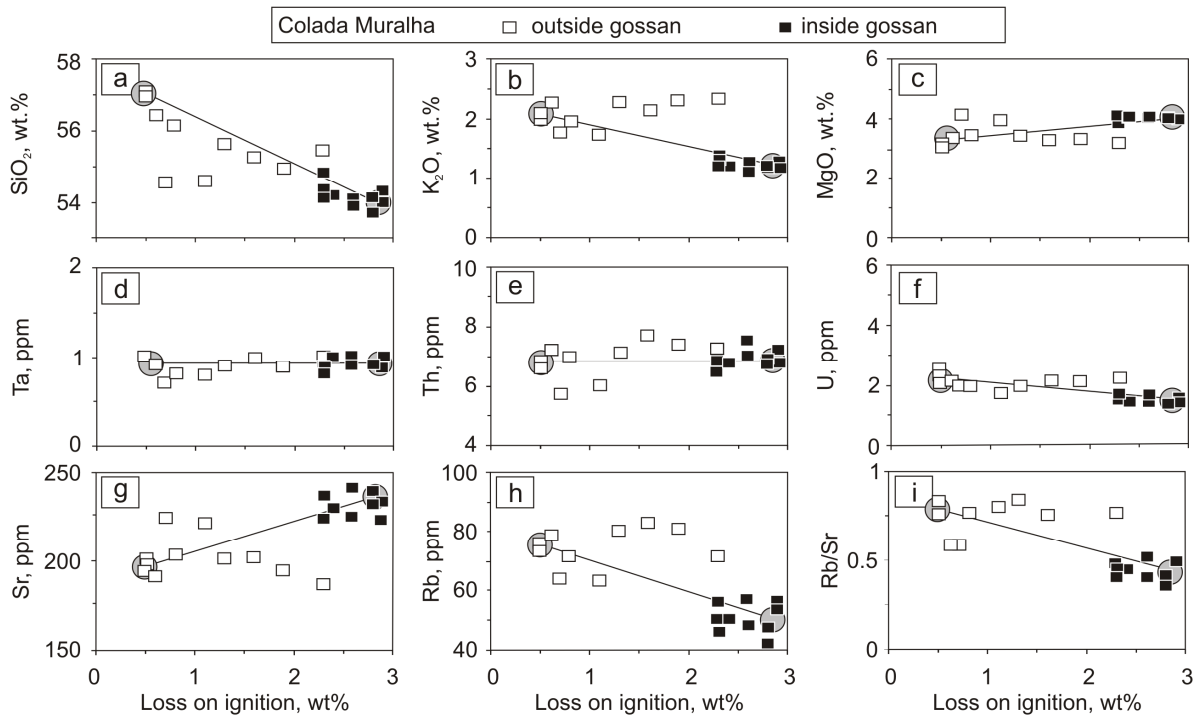


Figure 20. Oxides and trace elements *versus* LOI. Gossan samples are indicated by black symbols, samples outside the gossan are in white symbols.

2.7.2 Scintillometry

The regular spaced grid of geophysics at 50 x 50 m was conducted on the anomaly based on a previously surveyed continuous line (Fig 11). After the completion of the survey, the radiometric anomaly was identified in a larger area of the plateau and then enveloped by a dotted line (Fig. 11). The size of the anomaly was confirmed by the geochemical results. This strong anomaly was based on the average signal obtained in the regional flow. The identification of the anomaly was only possible because of extensive regional work, using the same scintillometer under the same conditions. This analysis is not possible for the channel maps of K, U and Th because a scintillometry was used for the regional survey.

The scintillometry countour map (Fig. 21a) for the G-G' section area shows a strong variation in colada Muralha (73-104 cps). The anomalous area (gossan) selected from the satellite image displays a strong negative anomaly (73-85 cps) with a standard deviation of 4.63 cps, corresponding to a decrease of up to five times the standard deviation of the regional values. The anomaly extends over the initial target and is also identified for the radiometric maps (Figs. 21b; c; d) of K, U and Th which indicate a strong variation.

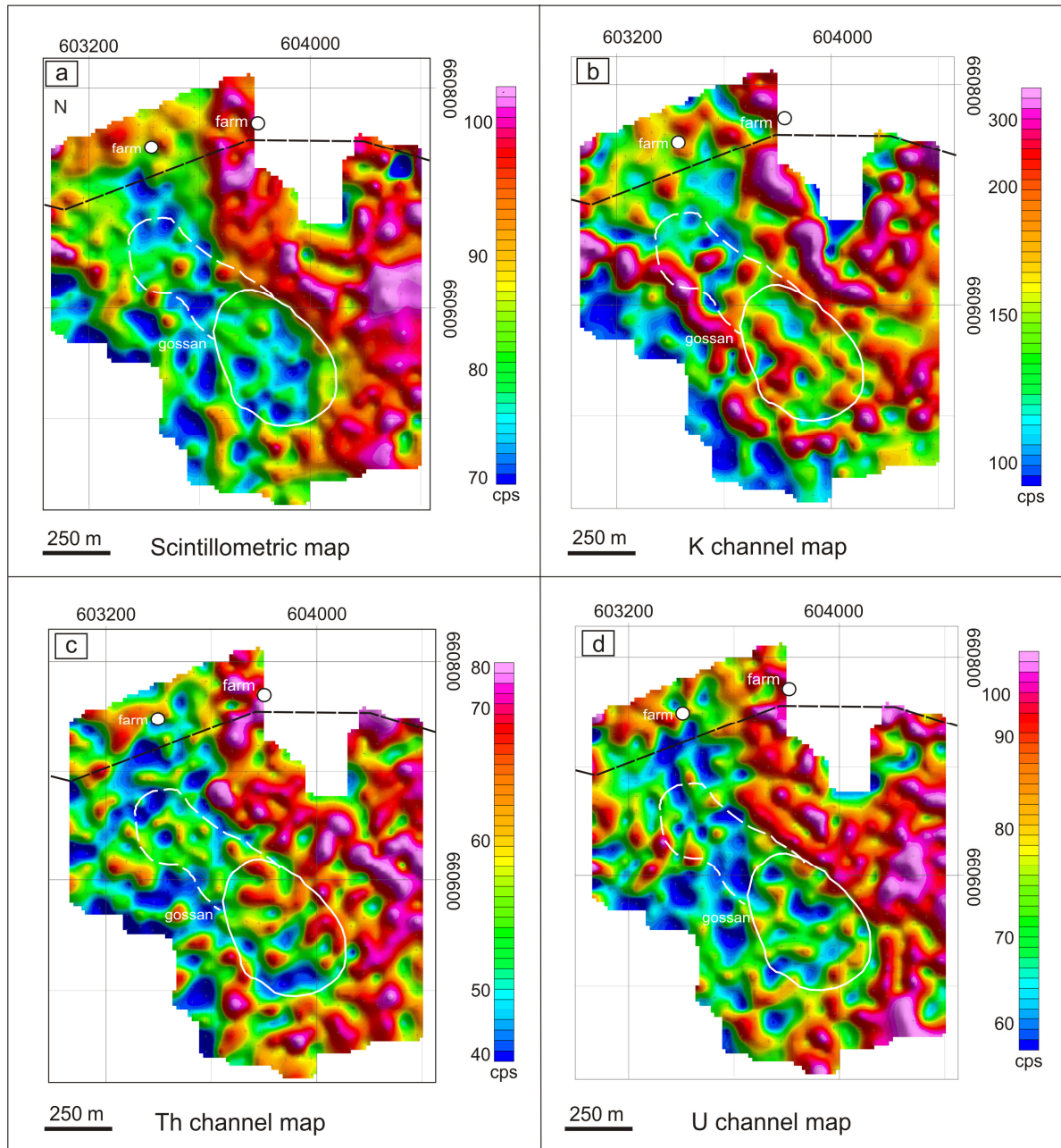


Figure 21. Geophysical maps of gossan. (a) Scintillometry map; (b), (c), (d) Gamaespectrometric maps for the channels of K, Th and U.

2.8 Discussions

Weathering of flows which were previously locally altered by hydrothermal processes generates different changes in the flow. This differential change can be observed in satellite images and overlaps in many cases the mineralized zone (Fig. 14). For these anomalous areas, the radiometric response is coincident with low scintillometry and a strong increase in LOI of analyzed samples. These features, including the anomalous area in satellite image, the low scintillometry and high LOI, are characteristic of many gossans in the volcanic rocks of the Serra Geral Formation.

The occurrence of this supergene process generated gossans, as reported for active mines in Ametista do Sul and Los Catalanes and mineralization of quartz and agate in Padre Eterno (Hartmann, 2008; Hartmann et al., 2010 and Pertille et al., 2008). All gossans were identified through satellite imagery as sharp green decameter-large anomalies, lack of vegetation, accumulation of humidity and sometimes rough textural pattern.

The stratigraphic continuity in the studied region and the districts of Los Catalanes and Quaraí was established recently in a sequence of six aa and pahoehoe flows. The stratigraphy defined by field, geochemical and geophysical data is the regional reference for the present study (Hartmann et al., 2010).

After solidification of the flow, it was altered by a large amount of fluid that ascended from the Guarani aquifer (Krüger et al. 2009; Morteani et al., 2010) because of heating by volcanism. Fluid was nearly pure water, and the rocks were modified in preferential zones during three distinct hydrothermal events (H1, H2 and H3). During H3, there was the formation of amethyst geodes (Duarte et al. 2009, 2011; Hartmann et al., 2011).

The hydrothermal processes generated interaction between the sands of the Botucatu Formation and volcanic rocks of the Serra Geral Formation, the resulting features to be seen in many places. The small number of flows in the region of Quaraí favors the observation and characterization of these features each flow. The most frequent features are extremely altered rocks associated with hydrothermal breccias, flows and dikes filled with sand which is either silicified or not.

The interaction between the Botucatu and Serra Geral Formations was well-developed in the Garimpo do Vivi. Much of the extraction of geodes in the mining district of Quaraí comes from that mining. The mineralization in this garimpo occurs in two distinct ways; banded agate geodes in the upper zone of colada Catalán, intensely weathered and overlain by silicified sandstones; and giant amethyst geodes similar to Los Catalanes within the solid type I core. In addition to the specific features of aa lava, colada Catalán is overlain by silicified

sandstones that hinder the observation of gossans over mineralization. These sandstones are guides to the mineralization at this stratigraphic level, but this occurrence is not described in this study.

The Maurício mine is a good example of the amethyst geode mineralization in colada Cordillera. The geomorphology of the area consists of plateaus and low-lying hills (coxilhas) and the mineralization occurs systematically inside the hill, approximately 100 m in a horizontal line from the surface. The location of the mineralization can be inferred by gossans observed on satellite images.

The gossan present above the Maurício mine was studied and the sections indicate a low scintillometric response coincident with the area of gossan at the surface. This scintillometric low begins after the mineralized zone is reached. In the satellite image, a pronounced anomaly is present in the SW portion of the studied area (indicated by arrow in Fig.14), possibly indicating additional mineralization in the surroundings of the mine.

In the Quaraí mining district, many gossans were observed similar to those from the Los Catalanes gemological district. The scintillometric sections across the gossans display a striking anomaly in all gossans (Fig.15). Anomalies are defined by comparison with the regional scintillometric signature of each flow, and can be used to characterize sites in Quaraí similar to mineralization in Uruguay.

Two sections were made in the gossans of colada Catalán in Quaraí (Figs. 16a;b). Both have a low coincident with the radiometric gossans. In These places there as occurs in silicified sandstone Garimpo Vivi, then it is possible to observe the gossans.

In the gossans of colada Muralha, the two sections were in different parts of the flow; section G-G' is in the central part of the flow, because the top has been eroded. Section H-H' is on the top of the flow. In G-G', the massive core type I underlies the surface, whereas in H-H' a core type II is present and covers a possibly mineralized core type I. This explains the different intensity of scintillometric anomaly registered in the two cases (Figs. 16c; d), because the anomaly is more intense in section G-G'. But it must be noted that the flow structure under the H-H' section is similar to the Maurício mine. The I-I' section show a low scintillometric response as the others gossans (Fig. 16e).

The geochemical identification of hydrothermal processes and their products related to are central to their characterization of the gossans. Clay minerals are formed abundantly in basic volcanic rocks, but some species like celadonite, smectite occur in proportions around 60% in the district gemological of Los Catalanes, and are characteristic of the interaction of fluid around 130 ° C or lower. The content of LOI is a reflection of hydrothermal alteration

intensity of the rock; contents above 2 wt. % are considered anomalous and result from the hydrothermal event. This makes possible, through geochemical data indicate the occurrence of hydrothermal processes.

Figure 17 shows the comparison between samples collected at different sites of colada Cordillera. The variation among the LOI content of the samples is remarkable. Samples collected at the Maurício mine show high contents of LOI, particularly with respect to samples taken from the surface. The flow has a massive core type I where the geodes were formed, overlain by a massive, barren core type II. Columnar joints present in core type II allowed the fluid to make contact with the atmosphere and thus preventing the formation of an initial seal, which is required for the severe alteration of the flow to be efficient (Hartmann et al., 2011). These structural characteristics of the lava also reflect in varying scintillometric response.

In the same diagram (Fig.17), samples of section I-I' from the mining district of Quaraí have LOI content exceeding all other regional samples, including those collected at the surface of the Maurício mine. This indicates that colada Cordillera has variably altered portions. The LOI values are not as high as those of the mineralized zone itself, but this high LOI associated with the low values in the scintillometry can serve as a prospective guide for the mineralization of amethyst and agate.

To test the possibility of a new producer flow of amethyst geodes in the region, colada Muralha is a good candidate, because it is present in both countries, has aa lava structure, variable intensity of hydrothermal alteration and anomalous features in satellite images. This is similar to colada Catalán, however there is no known deposit in colada Muralha, so this detailed study was conducted in the gossan in this flow to demonstrate its potential.

The G-G' section was performed on a plateau with dimensions of 1.5 km² (Fig 18). The portion of the lava plateau (core type I) is similar along its length, the plateau has a thickness of 12 m. Horizontal fractures are present at the base of the flow. The thickness of lava at this location still makes possible the occurrence of mineralization below the surface, in a similar situation to the Maurício mine. This thickness is sufficient to host geodes up to 2 m.

In a satellite image, the gossan shows a typical brownish rough texture where the flow was partly eroded; and the central zone of the anomalous region, the gossan outcrops in the form of continuous rock exposure. This is a common occurrence considering that the upper amygdaloidal crust is more eroded than the rest of the flow.

The gossan area has rounded portions with incipient vegetation, and in these places the soil thickness is less than 10 cm and constituted by hard clay. The area of the plateau where

these rounded portions occur agglomerated; there is moisture concentration and a negative relief on top of the plateau. This observation is relevant to many gossans observed in the Serra Geral Formation.

Figure 20 indicates a significant increase of LOI in rocks inside the gossan. The geochemical variation for samples collected in a small area is remarkable and indicates localized processes of change. As a consequence of an increase in LOI, gossan samples display mobility of some elements. The sharp decrease of SiO_2 , K_2O and Rb confirms that the hydrothermal alteration of rocks initially dissolves the volcanic glass and pyroxene, while plagioclase remains unchanged. Sr remains constant even in much altered rocks, because there is little alteration of plagioclase. The small increase of MgO with increase of LOI is probably due to the formation of magnesium-rich clays (e.g, smectites). This mobility of elements caused by the increase of LOI is characteristic of volcanic rocks that have undergone hydrothermal processes (Wood et al., 1976; Duarte et al., 2009; Hartmann et al., 2010).

All maps (Figs. 21a-d) show negative radiometric anomaly coincident with the gossan. The scintillometry measurements were performed with the same equipment (GR-110G) under the same conditions of the regional geophysical survey (Duarte et al., 2009; Hartmann et al. 2010).

Because of the geological homogeneity of the plateau (only colada Muralha exposed), the geophysical response reflects the modification in composition of the rocks and their identification by satellite image. The anomaly in the scintillometric map delimits the extent and shape of the gossan. The negative anomaly is a consequence of lower K_2O , U and Th contents in the altered and possibly mineralized portion of the rock. The maps for the channels of K, U and Th confirms the extent of anomalies; it is not possible to compare the results with other studies in the region, because only total gamma was registered.

2.9 Conclusions

The main conclusion of this investigation is the characterization of gossans for the first time in the large continental Paraná volcanic province. Similar gossans seem to be present over the entire extent of exposure of the lavas, possibly thousands of gossans. The gossans are associated with amethyst and agate geode deposits, but other valuable minerals may be discovered, including copper. Some additional conclusions are:

1. The presence of gossans can be observed in satellite images.
2. The gossans previously seen on satellite images display low radiometric readings, constituting an anomaly coincident with mineralization of amethyst geodes.

3. Samples collected in the rocks inside gossans have high LOI content, and a decrease in SiO₂, K₂O and Rb.
4. The extent of the radiometric anomaly is coincident with the anomaly of satellite image and the increase of LOI.
5. The combination of satellite image, geochemical and geophysical tools is effective for the characterization of gossans.

Acknowledgements

The investigation was supported by project of excellence PRONEX-FAPERGS/CNPq on “Strategic minerals from southern Brazil”, coordinated by LAH. JP acknowledges receipt of scholarship from the Conselho Nacional do Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) of Brazil for her MS studies.

References

- Duarte, L.C., Hartmann, L.A., Vasconcellos, M.A.Z., Medeiros, J.T.N. & Theye, T. 2009a. Epigenetic formation of amethyst-bearing geodes from Los Catalanes gemological district, Artigas, Uruguay, southern Paraná Magmatic Province. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 184, 427- 436.
- Duarte, L C., Hartmann, L.A., Ronchi, L.H., Berner, Z. Theye, T. & Massoni, H. J. 2011. Stable isotope and mineralogical investigation of the genesis of amethyst geodes in the Los Catalanes gemological district, Uruguay, southernmost Paraná volcanic province. *Mineralium Deposita* DOI: 10.1007/s00126-010-0323-6.
- EMBRAPA–CNPS, 2006. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, Ed. Embrapa-SPI, Rio de Janeiro.
- Flóvenz, O.G. and Saemundsson, K. 1993. Heat flow and geothermal processes in Iceland. *Tectonophysics* 225, 23-138.
- Frank, H.T., 2008. Gênese e padrões de distribuição de minerais secundários na Formação Serra Geral (Bacia do Paraná). PhD Thesis, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil, 322 p.
- Frank, H.T., Gomes, M.E.B. & Formoso, M.L.L. 2009. Review of the extent and the volume of the Serra Geral Formation, Paraná Basin, South America. *Pesquisas em Geociências* 36, 49-57.
- Gilg, H.A., Morteani, G., Kostitsyn, Y., Preinfalk, C., Gatter, I. & Streieder, 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* 38, 1009-1025.
- Gomes, M.E.B., 1996 Mecanismos de resfriamento, estruturação e processos pós-magmáticos em basaltos da Bacia do Paraná – Região de Frederico Westphalen (RS). PhD Thesis, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil, 219 p.
- Hartmann, L.A., Wildner, W., Duarte, L.C., Duarte, S.K., Pertille, J., Arena, K.R., Martins, L.C., & Dias, N.L. 2010. Geochemical and scintillometric characterization and correlation of amethyst-bearing Paraná lavas from the Quaraí and Los Catalanes districts, Brazil and Uruguay. *Geological Magazine* 147, 954- 970.
- Hartmann L.A., 2008. Amethyst geodes formed from hot water in dinosaur times. Ed. Gráfica da UFRGS, Porto Alegre.
- Hartmann, L.A., Duarte, L.C., Massonne, H.-J., Michelin, C., Rosenstengel, L.M., Bergmann, M., Theye, T., Pertille, J., Arena, K.R., Duarte, S.K., Pinto, V.M., Barboza, E.G., Rosa, M.L.C.C. & Wildner, W. 2011. Sequential opening and filling of cavities forming vesicles, amygdalae and giant amethyst geodes in lavas from the southern Paraná volcanic province, Brazil and Uruguay. *International Geology Review* DOI:10.1080/00206814.2010.496253.
- Jingweh, M., Zuoheng, Z., Jianmin, Y. & Zhaochong, Z. 2000. The Hanshan gold deposit in the Caledonian North Qilian orogenic belt, NW China. *Mineralium Deposita* 35, 63-71.
- Krüger, Y., Gilg, H.A., Taubald, H. & Frenz, M. 2009. Microthermometry of monophasic inclusions and stable isotopes: new insights in the genesis of amethyst geodes from Brazil. *European Current Research on Fluid Inclusions*, abs, 2 p.
- Milani, E.J., 1997. Evolução Tectono – Estratigráfica da bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozoica do Gondwana Sul ocidental. PhD Thesis, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil, 254 p
- Morteani, G., Kostitsyn, Y., Preinfalk, C.E. & Gilg, H.A. 2009 . The genesis of the amethyst geodes at Artigas (Uruguay) and the paleohydrology of the Guaraní aquifer: structural, geochemical, oxygen, carbon, strontium isotope and fluid inclusion study. *International Journal of Geological Sciences* 99, 927-947.
- Peate, D.W., Hawkesworth, C.J. & Mantovani, M.S.M. 1992. Chemical stratigraphy of Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin of Volcanology* 55, 119-139.

- Pertille, J., Rosenstengel, L.M. & Santos, T. C. 2008 Gossans silicosos sobre concentrações hidrotermais de geodos de ágata e em dacitos do Grupo Serra Geral em Padre Eterno, Rio Grande do Sul. IV Simpósio de Vulcanismo e ambientes associados, Foz do Iguaçu, CD-ROM, 4 p.
- Pinto, V.M., Hartmann, L.A. & Wildner, W. 2010. Epigenetic hydrothermal origin of native copper and supergene enrichment in the Vista Alegre district, Parana basaltic province, southernmost Brazil. *International Geology Review* DOI: 10.1080/00206810903464547.
- 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.
- Renne, P.R., Ernesto, M., Pacca, I.G., Coe, R.S., Glen, J.M., Prévot, M. & Perin, M. 1992. The age of Paraná flood volcanism, rifting of Gondwanaland and the Jurassic-Cretaceous boundary. *Science* 258, 975–979.
- Schenato, F., Formoso, M.L.L., Dudoignon, P., Meunier, A., Proust, D. & Mas, A. 2003. Alteration processes of a lava flow of the Paraná Basin (Brazil): petrographic and mineralogical studies. *Journal of South American Earth Sciences* 16, 423-444.
- Scherer, C.M.S. 2000. Eolian dunes of the Botucatu Formation (Cretaceous) in southernmost Brazil: morphology and origin. *Sedimentary Geology* 137, 63-84.
- Scopel, R.M., Formoso, M.L.L., Dudoignon, P. & Meunier, A., 1990. Hidrotermal alteration of basalts, Southern Paraná Basin – Brazil. *Chemical Geology* 84, 249-250.
- Scott, K.M., Ashley, P.M. & Lowie D.C. 2001. The geochemistry, mineralogy and maturity of gossans derived from volcanogenic Zn-Pb-Cu deposits of the eastern Lanchlan Fold Belt, NSW, Australia. *Journal of Geochemical Exploration* 72, 169-191.
- Turner, S.P., Peate, D.W. Hawkesworth, C.J. & Mantovani, M.S.M. 1999. Chemical stratigraphy of the Paraná basalt succession in western Uruguay: further evidence for the diachronous nature of the Paraná magma types. *Journal of Geodynamics* 28, 459-469.
- Wildner, W., Santos, J.O.S., Hartmann, L.A. & McNaughton, N.J. 2006. Clímax final do vulcanismo Serra Geral em 135 Ma: primeiras idades U-Pb em Zircão. In.: Anais do 43° Congresso Brasileiro de Geologia, núcleo Bahia-Sergipe, Extended abstract, Aracaju-SE, Brazil, p.126-131.
- Wood, D.A., Gibson, I.L. & Thompson, R.N. 1976. Element mobility during zeolite-facies metamorphism of the Tertiary basalts of eastern Iceland. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 55, 241–255.

Zalán, P.V., Wolf, S., Astolfii, M.A.M., Vieira, I.S., Conceição, J.C.J., Appi, V.T., Neto, E. V.S., Cerqueira, J.R. & Marques, A. 1991. The Paraná Basin, Brazil. Interior cratonic basins. American Association of Petroleum Geologists Memoir 51, 681 – 708.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

3.1 Discussões

O intemperismo age sobre lavas localmente hidrotermalizadas e gera diversas alterações, tanto na composição química como nas características físicas. Essa alteração diferencial pode ser observada nas imagens de satélite e em muitos casos sobrepostas a zonas mineralizadas. Para estas áreas anômalas, a resposta radiométrica é um baixo cintilométrico coincidente com aumento do conteúdo perda ao fogo em amostras analisadas por geoquímica de rocha total. Esses resultados, incluindo a área anômala na imagem de satélite, a baixa cintilometria e a alta perda ao fogo, são característicos em muitos gossans nas rochas vulcânicas da Formação Serra Geral.

A ocorrência de processos supergênicos gera gossans, conforme relatado em minas ativas na região de Ametista do Sul e Los Catalanes e sobre mineralização de quartzo e ágata em Padre Eterno (Hartmann, 2008; Hartmann et al., 2010 e Pertille et al., 2008). Todos os gossans foram identificados através de imagens de satélite como anomalias métricas de verde acentuado, falta de vegetação, acúmulo de umidade e por vezes padrão textural rugoso.

Nos distritos de Los Catalanes e Quaraí a continuidade estratigráfica da região foi definida recentemente em uma seqüência de seis lavas aa e pahoehoe. Cada derrame da estratigrafia foi caracterizado por feições de campo, geoquímica e cintilometria, é a referência regional para o presente estudo (Hartmann et al., 2010). Esse fator é diferencial para estudo de gossans nessa região, com a aplicação de geoquímica e cintilometria em detrimento de outras.

A origem dos gossans está relacionada a processos hidrotermais posteriores a solidificação das lavas da Formação Serra Geral. Após o resfriamento as lavas foram alteradas por uma grande quantidade de fluídos do aquífero Guarani (Krüger et al., 2009; Morteani et al., 2010). A ascensão dos fluídos é promovida pelo aquecimento generalizado do vulcanismo e através de zonas preferenciais percolação as rochas são alteradas durante três diferentes eventos (H1, H2 e H3). Durante esses eventos ocorre interação entre as areias da Formação Botucatu e rochas vulcânicas da Formação Serra Geral. O pequeno número de lavas na região de Quaraí favorece a observação e caracterização das feições de interação entre as duas

formações em cada lava. As feições mais freqüentes são rochas extremamente alteradas como nos gossans associadas a brechas hidrotermais, fluxos e diques preenchidos com areia silicificados ou não.

No garimpo do Vivi a interação entre o Botucatu e Formação Serra Geral facilmente observada devido à exposição das rochas. Nesse garimpo é realizada grande parte da extração de geodos de ágata e ametista do distrito mineiro de Quaraí e as mineralizações ocorrem de duas maneiras distintas. Geodos bandados de ágata na zona superior do derrame, intensamente intemperizada, coberta por arenitos silicificados, e geodos gigantes de ametista semelhantes aos de Los Catalanes no núcleo maciço tipo I. A colada Catalán é em muitos pontos recoberta por arenitos silicificados e derrames de areia injetada. Estes arenitos são utilizados como guias prospectivos de geodos na região, mas esta ocorrência não será descrita neste estudo. Essas feições sobrepostas as mineralizações dificultam a observação de gossans, no entanto é possível observar gossans na colada Catalán em outros locais.

No distrito mineiro de Los Catalanes a mina Maurício é um bom exemplo da mineralização de geodos de ametista na colada na Cordilheira. A geomorfologia da área é constituída de planaltos e coxilhas e as mineralizações ocorrem sistematicamente no interior das coxilhas, cerca de 100 m em uma linha horizontal a partir da superfície. A localização da mineralização pode ser inferida pela gossans observados em imagens de satélite.

O gossan presente acima da mina Mauricio foi estudado. As respostas das seções cintilométricas (A-A' e C-C') indicam uma baixo coincidente com a área do gossan na superfície. A anomalia negativa começa após a zona mineralizada indicada na imagem de satélite. Uma anomalia pronunciada está presente na porção SW da área estudada (indicado pela seta na Fig. 14), indicando possivelmente mineralizações adicionais no entorno da mina.

No distrito mineiro de Quaraí, muitos gossans semelhantes aos do distrito gemológico de Los Catalanes foram observados. Nos cinco gossans em que seções cintilométricas foram realizadas a resposta foi uma anomalia negativa. Essas anomalias foram definidas por comparação com a assinatura cintilométrica regional de cada derrame, e podem ser utilizadas para caracterizar gossans semelhantes em Quaraí aos gossans sobre locais mineralizados conhecidos no Uruguai.

Duas das cinco seções foram feitas em gossans da colada Catalán em Quaraí. Ambas apresentam um baixo radiométrico coincidente com os gossans. Nesses locais, não há ocorrência de arenitos silicificados, como no Garimpo Vivi, tornando possível a observação de gossans e a aplicação do método de cintilometria.

As duas seções nos gossans da colada Muralha foram realizadas em diferentes partes do derrame; a secção G-G' na parte central do derrame, pois a parte superior foi erodida ea secção H-H' no topo do derrame. Na área da seção G-G', aflora o núcleo maciço tipo I, enquanto que no H-H' o núcleo do tipo II está presente. Isso explica a diferentes intensidades de anomalia cintilométrica nos dois casos, e porque a anomalia da seção G-G' é mais intensa do que a da seção H-H'.

A identificação de processos hidrotermais e produtos relacionados aos gossans são essenciais para sua caracterização. Os minerais da argila são formados abundantemente em rochas vulcânicas básicas; mas algumas espécies como celadonita, esmectita quando ocorrem em proporções em torno de 60% como no distrito gemológico de Los Catalanes, são características da interação de fluidos em torno de 130 ° C ou menos. O conteúdo de perda ao fogo de uma amostra é reflexo da intensidade de alteração hidrotermal da rocha. Teores superiores a 2 peso % são considerados anômalos resultantes de eventos hidrotermais, que causaram intensa argilização da rocha.

A Figura 17. mostra a comparação entre amostras coletadas em diferentes locais da colada Cordilheira. A variação entre o conteúdo LOI das amostras é notável. As amostras coletadas na mina de Maurício revelam altos teores de LOI, particularmente com relação às amostras coletadas em superfície. No local da mina Maurício o derrame tem um núcleo maciço tipo I, coberto por um enorme estéril, núcleo do tipo II. A disjunção colunar presente no núcleo do tipo II permitiu o líquido para fazer contato com a atmosfera e, assim, impedindo a formação de um selo inicial, que é necessário para a alteração grave do fluxo para ser eficiente (Hartmann et al., 2011). Estas características estruturais do derrame também refletem em diferentes respostas cintilométricas.

No mesmo diagrama (Fig. 17), amostras da seção I-I' do distrito mineiro de Quaraí tem conteúdo perda ao fogo superior a todas as outras amostras regionais, incluindo aquelas coletadas na superfície da mina de Maurício. Os valores de perda ao fogo não são tão elevados quanto os da zona mineralizada em si. No entanto altos conteúdos de perda ao fogo associados com os baixos valores cintilométricos podem servir como um guia prospectivo para a mineralização de ametista e ágata.

Para testar a possibilidade de um novo derrame produtor de geodos de ametista na região, a colada Muralha é um bom candidato, porque ele está presente em ambos os países, possui estrutura de lava aa, e características anômalas em imagens de satélite. Portanto o estudo de detalhe foi realizado no gossan da seção G-G' na colada Muralha.

A secção G-G' foi realizada em um patamar com dimensões de 1,5 km² (Fig. 18). O platô é semelhante em todo seu comprimento com espessura de 12 m. A espessura do derrame neste local torna possível a ocorrência de mineralização abaixo da superfície, em uma situação semelhante à mina de Maurício. Esta espessura é suficiente para hospedar geodos até 2 m.

Em uma imagem de satélite, o gossan mostra uma textura rugosa marrom típica de locais em que o derrame foi parcialmente erodido. Na zona central da região anômala (gossan), os afloramentos são formados por lajeados.

A vegetação no gossan é insipiente e a espessura de solo argiloso é inferior a 10 cm, ainda menos espesso que os neossolos característicos da região. Nessa área há concentração de umidade e um relevo negativo no platô. Esta observação é válida para muitas gossans na Formação Serra Geral.

A Figura 20. indica um aumento significativo de perda ao fogo nas rochas no interior da gossan. A variação geoquímica para as amostras coletadas em uma área pequena é notável e indica processos localizados de alteração. Como consequência do aumento da perda ao fogo, as amostras do gossan mostram mobilidade de alguns elementos. A queda de SiO₂, K₂O e Rb confirma que a alteração hidrotermal nas rochas inicialmente dissolve o vidro vulcânico e piroxênio, enquanto o plagioclásio mantém-se inalterado. Sr permanece constante, mesmo em rochas muito alteradas, justamente porque há pouca alteração do plagioclásio. O pequeno aumento de MgO com o aumento da perda ao fogo ocorre provavelmente devido à formação de argilas ricas em magnésio (por exemplo, esmectitas). Esta mobilidade de elementos causada pelo aumento da perda ao fogo é característica de rochas vulcânicas que foram submetidos a processos hidrotermais (Wood et al., 1976; Duarte et al., 2009; Hartmann et al., 2010).

Todos os mapas (Fig.21) mostram anomalias negativas radiométricas coincidentes com os gossans. As medições foram realizadas com o mesmo equipamento (GR-110G), nas mesmas condições de trabalhos anteriores (Hartmann et al., 2010).

Devido à homogeneidade geológica do platô (apenas colada Muralha exposta), a resposta geofísica reflete a alteração na composição das rochas e sua identificação por imagem de satélite. A anomalia no mapa cintilométrico (Fig.21a) delimita a extensão e o formato do gossan em consequência a menor contagem dos elementos radioativos mais abundantes, incluindo o K, U e Th, na parte alterada e possivelmente mineralizada. Para esses elementos as respostas foram concordantes com o mapa cintilométrico com pequenas variações. A anomalia do mapa para o canal do U (Fig. 21d) é coincidente com o mapa

cintilométrico, enquanto o mapa para o canal do K (Fig.21b) apresenta uma anomalia fraca no mesmo local dos anteriores. O mapa para o canal do K ainda indica a quebra de relevo com alto alinhado a sudoeste em relação ao resto do platô. O Th (Fig. 21c) confirma a extensão da anomalia do mapa cintilométrico, com uma resposta menos evidente da anomalia. Para os mapas dos canais de K, U e Th não é possível comparar os resultados com outros estudos, pois não há outros registros de gamaespectrometria na região.

3.2 Conclusões

A principal conclusão deste estudo é a caracterização de gossans pela primeira vez na grande província vulcânica continental Paraná. Gossans semelhantes parecem estar presentes em toda a extensão da exposição das lavas, possivelmente milhares de gossans. Os gossans estão associados a depósitos de geodos de ágata e ametista, mas outros minerais valiosos podem ser descobertos, incluindo o cobre. Algumas conclusões adicionais são:

1. A presença de gossans pode ser observada nas imagens de satélite.
2. Os gossans observados previamente em imagens de satélite apresentam baixas leituras radiométricas, constituindo uma anomalia coincidente com mineralizações de geodos de ametista.
3. Amostras coletadas nas rochas dentro gossans possuem conteúdo perda ao fogo alto, e uma diminuição de SiO_2 , K_2O e Rb.
4. A extensão da anomalia radiométrica coincide com a anomalia de imagem de satélite e ao aumento da perda ao fogo.
5. Associações de imagens de satélite, dados geoquímicos e geofísicos é eficaz para a caracterização de gossans.

Referências

- Duarte, L.C., Hartmann, L.A., Vasconcellos, M.A.Z., Medeiros, J.T.N. e Theye, T. 2009a. Epigenetic formation of amethyst-bearing geodes from Los Catalanes gemological district, Artigas, Uruguay, southern Paraná Magmatic Province. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 184: 427- 436.
- Duarte, L C., Hartmann, L.A., Ronchi, L.H., Berner, Z. Theye, T. e Massoni, H. J. 2011. Stable isotope and mineralogical investigation of the genesis of amethyst geodes in the Los Catalanes gemological district, Uruguay, southernmost Paraná volcanic province. *Mineralium Deposita* DOI: 10.1007/s00126-010-0323-6.

- Hartmann, L.A., Wildner, W., Duarte, L.C., Duarte, S.K., Pertille, J., Arena, K.R., Martins, L.C., e Dias, N.L. 2010. Geochemical and scintillometric characterization and correlation of amethyst-bearing Paraná lavas from the Quaraí and Los Catalanes districts, Brazil and Uruguay. *Geological Magazine* 147: 954- 970.
- Hartmann L.A., 2008. Amethyst geodes formed from hot water in dinosaur times. Ed. Gráfica da UFRGS, Porto Alegre. 57p.
- Hartmann, L.A., Duarte, L.C., Massonne, H.-J., Michelin, C., Rosenstengel, L.M., Bergmann, M., Theye, T., Pertille, J., Arena, K.R., Duarte, S.K., Pinto, V.M., Barboza, E.G., Rosa, M.L.C.C. e Wildner, W. 2011. Sequential opening and filling of cavities forming vesicles, amygdalae and giant amethyst geodes in lavas from the southern Paraná volcanic province, Brazil and Uruguay. *International Geology Review* DOI:10.1080/00206814.2010.496253.
- Krüger, Y., Gilg, H.A., Taubald, H. e Frenz, M. 2009. Microthermometry of monophasic inclusions and stable isotopes: new insights in the genesis of amethyst geodes from Brazil. *European Current Research on Fluid Inclusions*, abs, 2 p.
- Morteani, G., Kostitsyn, Y., Preinfalk, C.E. e Gilg, H.A. 2009 . The genesis of the amethyst geodes at Artigas (Uruguay) and the paleohydrology of the Guaraní aquifer: structural, geochemical, oxygen, carbon, strontium isotope and fluid inclusion study. *International Journal of Geological Sciences*. 99: 927-947.
- Pertille, J., Rosenstengel, L.M. e Santos, T. C. 2008 Gossans silicosos sobre concentrações hidrotermais de geodos de ágata e em dacitos do Grupo Serra Geral em Padre Eterno, Rio Grande do Sul. IV Simpósio de Vulcanismo e ambientes associados, Foz do Iguaçu, CD-ROM: 4 p.
- Pinto, V.M., Hartmann, L.A. e Wildner, W. 2010. Epigenetic hydrothermal origin of native copper and supergene enrichment in the Vista Alegre district, Paraná basaltic province, southernmost Brazil. *International Geology Review*. DOI: 10.1080/00206810903464547.
- Wood, D.A., Gibson, I.L. e Thompson, R.N. 1976. Element mobility during zeolite-facies metamorphism of the Tertiary basalts of eastern Iceland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 55: 241–255.