UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

ISADORA PINTO LISBOA

ESTUDO DA MINERALIZAÇÃO DO DEPÓSITO ANDRADAS, CAÇAPAVA DO SUL-RS

Caçapava do Sul 2018

ISADORA PINTO LISBOA

ESTUDO DA MINERALIZAÇÃO DO DEPÓSITO ANDRADAS, CAÇAPAVA DO SUL-RS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Geologia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Geologia.

Orientadora: Prof. Dr.^a. Délia Del Pilar Montecinos de Almeida

Caçapava do Sul 2018 Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

L769e Lisboa, Isadora Pinto ESTUDO DA MINERALIZAÇÃO DO DEPÓSITO ANDRADAS, CAÇAPAVA DO SUL-RS / Isadora Pinto Lisboa. 57 p. Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)--Universidade Federal do Pampa, GEOLOGIA, 2018. "Orientação: Delia Del Pilar Montecinos de Almeida". 1. mineralização. 2. cobre. 3. paragênese mineral. 4. Andradas. I. Título.

ISADORA PINTO LISBOA

ESTUDO DA MINERALIZAÇÃO DO DEPÓSITO ANDRADAS, CAÇAPAVA DO SUL-RS.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Geologia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Geologia.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 10 de julho de 2018.

BANCA EXAMINADORA:

o ()a

Prof. Dr.ª. Delia del Pilar Montecinos de Almeida Orientadora UNIPAMPA

Prof. Dr. Tiago Rafael Gregory UNIPAMPA

Prof. MSc. Luiz Delfino Teixeira Albarnaz. UNIPAMPA

Dedico este trabalho ao meu pai Valter e meu namorado Thiago, os geólogos da família, e à minha mãe Darlene. Amo vocês!

"Loyalty is a two-way street. If I'm asking for it from you, then you're getting it from me."

Harvey Specter

RESUMO

Os indícios de mineralização de cobre no Cerro dos Andradas, localizado no município de Cacapava do Sul, pertencem à Província Cuprífera do Escudo Sul-rio-As rochas hospedeiras são metavulcânicas grandense. de composição principalmente intermediária do Complexo Metamórfico Passo Feio. Este trabalho tem como objetivo a definição dos principais sulfetos de cobre e das alterações presentes, determinando assim a paragênese mineral da área. A metodologia consistiu na descrição de testemunhos de sondagem, estudo microscópico de lâminas delgadas e de química mineral com o sistema de EDS (Energy Dispersive System) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. A ordem dos eventos que afetaram a região do Depósito Andradas foi a seguinte: carbonatação, silificação, cloritização, formação de sulfetos e posteriormente alteração supergênica com formação de óxidos de Fe-Cr-Ni. A paragênese metálica da área é composta principalmente pelos sulfetos de cobre calcosita e bornita, na maioria dentro de veios associados a carbonato e quartzo. O que é uma característica de depósitos formados através de processos metamórficos, que tendem somente a formar veios de minério em espaços abertos e fissurais existentes na rocha.

Palavras-Chave: mineralização, cobre, paragênese mineral, Depósito Andradas.

ABSTRACT

The evidence of copper mineralization in Cerro dos Andradas, located in Caçapava do Sul, belongs to the Província Cuprífera do Escudo Sul-rio-grandense. The host rocks are metavulcanic of mainly intermediate composition of the Passo Feio Metamorphic Complex. This work has as objective the definition of the main copper sulphides and the present alterations, thus determining the mineral paragenesis of the area. The methodology consisted of field activities to recognize the area and study of two drill holes, as well as a microscopic study of thin sections and mineral chemistry with the EDS (Energy Dispersive System) coupled to the scanning electron microscope. The order of events that affected the region of the Andradas Deposit was the following: carbonation, silification, chloritization, sulphide formation and subsequent supergenic alteration with formation of Fe-Cr-Ni oxides. The metallic paragenesis of the area is composed mainly of the sulfides of copper calcosite and bornite, mostly inside veins associated to carbonate and quartz. What is a feature of deposits formed through metamorphic processes, which tend only to form ore veins in open and fissural spaces in the rock.

Keywords: mineralization, copper, mineral paragenesis, Andradas Deposit.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por toda a confiança, patrocínio e amor. Obrigada por sempre colocarem a minha educação em primeiro lugar e fazer de tudo para que ela fosse de qualidade. É um privilégio ser filha de vocês! Mano, vô e vó, por sempre vibrarem a cada conquista minha, obrigada, o apoio de vocês é fundamental.

Ao meu namorado Thiago, amigo, conselheiro e agora, colega de profissão, pelo carinho e amor nesses quase cinco anos. Obrigada por me fazer feliz e principalmente pela paciência nessa etapa final da graduação.

Aos amigos, de Cachoeira do Sul, que sempre estiveram ao meu lado torcendo pelo meu sucesso. Aos amigos conquistados em Caçapava do Sul, por aguentarem o meu mau humor diário e por toda a ajuda nesses anos de geologia. Um agradecimento especial aos colegas Aline, Beatriz, João Pedro e Yuri pela ajuda nas etapas de produção desse trabalho.

À minha orientadora, Dra. Delia Del Pilar, pelos ensinamentos, confiança e respeito. Sou grata também a todos os professores que tive na vida, do colégio à faculdade.

Ao geólogo Nilson Dorneles da *Mining Ventures Brasil* pela disposição dos testemunhos de sondagem para este estudo. Ao Prof. Dr. Edinei Koester e Dra. Carla Porcher, do Laboratório de Isotopia da UFRGS, pelo espaço disponibilizado para as análises no MEV. E ao técnico Lenon Ilha, da UNIPAMPA, pela confecção das lâminas petrográficas e pela parceria de sempre.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Mapa de localização da área de estudo	19
Figura 2 – Mapa Geológico evidenciando as unidades geotectônicas do ESRG	20
Figura 3 – Mapa Geológico da Província Cuprífera de Caçapava do Sul	22
Figura 4 – Mapa geológico da área de estudo	23
Figura 5 – Representação esquemática de uma montagem em lâmina de um mineral	
granulado	34
Figura 6 – Representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feix	е
de elétrons com a superfície da gema.	35
Figura 7 – Rocha cloritizada (tons esverdeados) com veios de carbonato dobrados	37
Figura 8 – Rocha cloritizada, de coloração cinza esverdeado com (A) sulfetos de cobre	
distribuídos pontualmente na rocha e (B) sulfetos de cobre concentrados em veios	38
Figura 9 – Intercalação da coloração com veio de quartzo cortando a rocha	39
Figura 10: Zona silicificada com provável presença de óxido de ferro e manganês com (A)	
sulfetos concentrados em forma de veios e (B) sulfetos associados a veios de carbonatos.	39
Figura 11 – Fotomicrografias, lâmina An-01-C, (A) de muscovita associada aos opacos e (E	3)
sericita associada aos opacos	41
Figura 12 – (A) Fotomicrografia evidenciando veio de calcita (vermelho) cortando a rocha.	
Lâmina An-02-C (B) Fotomicrografia de minerais opacos seguindo direção preferencial dad	la
pela cloritização. Lâmina An-02-F	42
Figura 13: - Fotomicrografia de minerais opacos distribuídos pontualmente. Lâmina An-02-	-
C	43
Figura 14 – Fotomicrografia do veio de calcita que corta verticalmente toda a rocha. Lâmin	a
An-02-A	44
Figura 15 – Imagem de BSB, ilustrando a disposição da calcosita, e análise de EDS. Cc =	
Calcosita	45
Figura 16 – Imagem BSB e comparativo entre calcosita pura com calcosita com tântalo.	
Cl=Clorita Cb=Carbonatos Cc=Calcosita	46
Figura 17 – Imagem BSB e análise de EDS de bornita	47
Figura 18 – Imagem BSB de óxido de ferro análise de EDS de óxidos de Fe-Ni-Cr	48
Figura 19 – Imagem BSB e analise de EDS de oxidos de Fe-Cr seguindo certa orientação	e
associados a silicificação(cinza escuro). Cb= Carbonato	48
Figura 20 – (A) Imagem BSB de rutilo; (B) Fotomicrografia de rutilo em luz natural; (C)	40
Analise de EDS de rutilo	49
Figura 21 – Imagem BSB de apatita (vermeino) e apatita fluoridrica (azul) e suas	-0
respectivas composições	50

LISTA DE TABELAS

 Tabela 1: Sulfetos de cobre encontrados na natureza.

Tabela 2: Comparação das principais características das minas.

Tabela 3: Valores de média e amplitude para 21 análises de MEV-EDS realizadas em calcositas.

Tabela 4: Valores de média e amplitude para 7 análises de MEV-EDS realizadas em bornitas.

Tabela 5: Valores de média e amplitude para 16 análises de MEV-EDS realizadasem óxidos de ferro.

Tabela 6: Valores de média e amplitude para 9 análises de MEV-EDS realizadas em apatitas.

LISTA DE ABREVIATURAS

- Ag Prata
- Au Ouro
- Bn Bornita
- Ca Calcita
- Cb Carbonato
- Cc Calcosita
- CI Clorita
- Cr-Cromo
- Cu Cobre
- Fe Ferro
- Hg –Mercúrio
- Mo Molibdênio
- Ms Muscovita
- Ni Níquel
- Op Opacos
- Pb Chumbo
- Qtz Quartzo
- S Enxofre
- Ser Sericita
- Ti Titânio
- Zn Zinco

LISTA DE SIGLAS

- BSB Backscattered Electrons
- CMPF Complexo Metamórfico Passo Feio
- CNPQ Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- EDS Energy Dispersive System
- ESRG Escudo Sul-rio-grandense
- IAG Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
- IOCG Iron Oxide Copper Cold
- MEV Microscópio Eletrônico de Varredura
- MVB Mining Ventures Brasil
- PPGCF Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas.
- PPGQ Programa de Pós-Graduação em Química
- PPGTM Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Mineral
- TSG Terreno São Gabriel
- UFRGS Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- UFSM Universidade Federal de Santa Maria
- UNIPAMPA Universidade Federal do Pampa
- USP Universidade de São Paulo
- VMS Vulcanogênicos de Sulfetos Maciços

RE	SUMO	7
ABS	STRACT	8
AG	RADECIMENTOS	9
ÍND	ICE DE FIGURAS	10
LIS	TA DE TABELAS	11
LIS	TA DE ABREVIATURAS	12
LIS	TA DE SIGLAS	13
1.	Introdução	16
2.	Objetivos	17
3.	Justificativa	17
4.	Localização da área de estudo e geomorfologia	18
5.	Geologia Regional	20
5.1	Escudo Sul-rio-grandense(ESRG)	20
5.2	Terreno São Gabriel (TSG)	21
6	Geologia Local	21
6.1	Complexo Metamórfico Passo Feio (CMPF)	21
7	Estado da arte	24
7.1	Depósitos de Cobre	24
7.2	Sulfetos	25
7.2.	1 Sulfetos de cobre	26
7.3	Mineralizações presentes no município de Caçapava do Sul	28
7.3.	1 Minas do Camaquã	28
7.3.	2 Mineralização Andradas	29
7.4	Sistema Hidrotermal	31
8	Materiais e Métodos	32
8.1	Compilação de dados	32
8.2	Descrição de Testemunhos de Sondagem	32
8.3	Microscopia	33
8.3.	1. Microscopia Óptica	33
8.3.	2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
9	Resultados	37

SUMÁRIO

9.1 Tes	stemunhos de Sondagem	.37
9.1.1 T	estemunho An-01	.37
9.1.2 T	estemunho An-02	.38
9.2 Mic	croscopia Óptica	.40
9.2.1	An-01	.40
9.2.2	An-02	.41
9.3 ME	V-EDS	.44
9.3.1	Calcosita	.45
9.3.2	Bornita	.47
9.3.3	Óxido de Ferro	.48
9.3.4	Minerais Acessórios	.49
10 Dis	cussões e considerações finais	.51
11 Ref	ferências	.53

1. Introdução

Desde a pré-história humana, os bens minerais sempre tiveram grande importância e destaque. As fases passadas pelo homem ao longo dessa evolução foram divididas entre idade da pedra, idade do bronze e idade do ferro. O cobre foi o primeiro metal a ser usado pelo homem como substituto da pedra, principalmente na confecção de armas e ferramentas de trabalho. Atualmente é o terceiro metal mais utilizado do mundo, atrás do ferro e do alumínio, com cerca de 66% do seu consumo anual voltado para aplicações elétricas.

Cabe ressaltar que, apesar da mineração de calcário ser uma das bases da economia do município de Caçapava do Sul, na década de 70 o distrito de Minas do Camaquã foi uma potência na exploração de cobre até 1996, quando a mina foi fechada.

Com o declínio da mineração de cobre nos anos 90, o entorno de Caçapava do Sul foi alvo de estudos de viabilidade para novas operações mineiras. Neste contexto, foram retomadas pesquisas em áreas com indicadores de mineralização de cobre, o que é o caso do Depósito Andradas e parte dos resultados desse trabalho são apresentados nesta monografia, centralizando no estudo de furos de sondagem.

O Depósito Andradas está localizado ao longo de uma zona de falha que corta albita-clorita xistos e metavulcânicas, sendo constituído por diversos corpos de dimensões de dezenas a centenas de metros (FURTADO, 1980; REISCHL, 1985; REMUS, 1999; REMUS *et al.*, 2000).

A sondagem com recuperação de testemunhos tem como principal objetivo a definição dos limites da mineralização e sua continuidade. Deste modo, o trabalho proposto tem como intuito aliar esse conhecimento a um estudo aprofundado do perfil dos minerais que apresentam potencial econômico, fornecendo assim uma importante base para as próximas etapas de viabilidade técnica e econômica de uma mina.

Esta pesquisa teve apoio da empresa *Mining Ventures Brasil* (MVB), que forneceu os testemunhos de sondagem, do Laboratório de Isotopia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), onde foi realizado estudo de química mineral, e está inserido no projeto "Rede Interinstitucional para Consolidação da

Pesquisa em Terras Raras na Região Central do Estado do Rio Grande do Sul: Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ-UFSM), Ciências Farmacêuticas (PPGCF-UFSM) e em Tecnologia Mineral (PPGTM-UNIPAMPA)" (Chamada Nº 76/2013 MCTI/CNPq/CT - Mineral, por meio do processo Nº 165514/2014-0). Com coordenação do professor Dr. Marcelo Barcellos da Rosa e da professora Dra. Délia del Pilar Montecinos de Almeida.

Os resultados, obtidos ao final desta pesquisa, juntamente com o estudo de prospecção mineral feito pela empresa MVB no Cerro Andradas, permitirão um maior conhecimento sobre o depósito. Aumentando então a probabilidade de que, no futuro, seja realmente possível a retomada da exploração de cobre na cidade de Caçapava do Sul.

2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é fornecer informações sobre a mineralização de cobre e/ou outras mineralizações existentes no Depósito Andradas.

Os objetivos específicos incluem a determinação da composição mineralógica tanto dos minerais metálicos como das alterações presentes e sua distribuição espacial.

3. Justificativa

A prospecção mineral é de grande importância para um empreendimento minerário, pois define a localização de um depósito mineral, a viabilidade e seu potencial econômico. Portanto, é necessário obter o maior número de informações possíveis sobre o local.

A empresa *Mining Ventures Brasil* colocou à disposição todas as suas informações já coletadas sobre o depósito Andradas, inclusive furos de sondagem que foram a base para o estudo macroscópico.

Justifica-se também esta pesquisa, pois a área de estudo encontra-se cerca de 5 km da cidade de Caçapava do Sul, o que é um ponto favorável para a pesquisa, pois as atividades de campo puderam ser realizadas dia a dia, sem necessidade de pernoites.

Cabe ressaltar que a Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), campus Caçapava do Sul, possui uma laminadora para preparação de lâminas e que se tem a colaboração do Dr. Edinei Koester e da Dra. Carla Porcher do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), facilitando o estudo de química mineral e assim possibilitando o cumprimento dos objetivos propostos.

4. Localização da área de estudo e geomorfologia

Caçapava do Sul, situada na região sudeste do estado do Rio Grande do Sul, distancia-se cerca de 300 km da capital Porto Alegre, com acesso pela BR-290 no sentido oeste, até o entroncamento com a BR-392, seguindo ao sul.

A área de estudo (Figura 1) localiza-se a sudoeste da cidade, com coordenada central UTM 257148 mE / 6620593 mS. O acesso é feito a partir da Rua Coronel Coriolano de Castro, seguindo por uma estrada municipal sem pavimentação por 3 km.

Cerro dos Andradas possui relevo ondulado, com encostas abruptas e pertence à região denominada Serra do Sudeste, planalto localizado na região sudeste do Rio Grande do Sul.

O solo pertencente à Unidade de Mapeamento Ibaré, é descrito no Boletim n° 30 do DPP de 1937, como litólico eutrófico com mais de 15 centímetros de espessura, apresentando sequência de horizontes A e C (desenvolvidos a partir de xistos), com relevo ondulado e bem drenado.

A drenagem obedece ao padrão dendrítico, com a Sanga do Rincão do Melo como o principal curso d'água da região, que deságua no Arroio dos Lanceiros.

O Cerro dos Andradas, por seus elementos geológicos e geomorfológicos que complementam a evolução geológica de Caçapava do Sul, está entre os 46 geossítios inventariados (BORBA, 2013) onde tem-se como objetivo identificar áreas com potencial para futuros geoparques no Rio Grande do Sul.



Figura 1- Mapa de localização da área de estudo.

Fonte: Modificado de Hasenack & Weber (2010).

5. Geologia Regional

5.1 Escudo Sul-rio-grandense (ESRG)

As rochas Pré-Cambrianas do sul do estado do Rio Grande do Sul caracterizam o Escudo Sul-rio-grandense, que, por sua vez, representa a porção meridional da Província Mantiqueira (ALMEIDA & HASUI, 1984). O ESRG é formado por rochas metamórficas, ígneas e sedimentares vinculadas aos estágios pré, sin e pós colisionais da Orogênese Brasiliana no neoproterozoico. Os processos de geração e de deformação de crosta continental, responsáveis pela geração do ESRG, ocorreram primeiramente no ciclo de idade paleoproterozoica (2,26 - 2,00 Ga), seguido do ciclo neoproterozoico, denominado Ciclo Brasiliano (900 - 535 Ma) (HARTMANN *et al.*, 2007).

Hartmann *et al.*, 2007 definiram quatro domínios geológicos que podem ser individualizados por suas diferenças estruturais, petrotectônicas e isotópicas (Figura 2): Terreno Taquarembó, representante do Cráton Rio de La Plata; Terrenos São Gabriel, Tijucas e o Batólito Pelotas, constituintes do Cinturão Dom Feliciano.



Figura 2 – Mapa Geológico evidenciando as unidades geotectônicas do ESRG.

Fonte: modificado de BICCA (2013).

5.2 Terreno São Gabriel (TSG)

A área de estudo está inserida no Terreno São Gabriel (TSG), situado na parte centro-oeste do ESRG e delimitado a sudeste pela anomalia magnetométrica de Caçapava do Sul (COSTA 1997), a sudoeste pela Zona de Cisalhamento Ibaré (HARTMANN *et al.*, 2007) e, ao norte pela cobertura sedimentar fanerozoica da Bacia do Paraná. As principais unidades do TSG são associações litológicas juvenis de idades neoproterozoicas relacionadas às fases de desenvolvimento do Arco de Vila Nova (BITENCOURT, 1983) e estão justapostas tectonicamente como faixas alongadas limitadas por zonas de cisalhamento dúcteis e distintas a seguir como (HARTMANN *et. al.*, 2007):

- Complexo Cambaí: rochas plutônicas e metaplutônicas, cálcico-alcalinas baixo a médio-K, com xenólitos de rochas metassedimentares que assinalam o desenvolvimento de um arco magmático de margem continental (Orogênese São Gabriel) (HARTMANN *et al.*, 2011);

- Complexos Palma/Bossoroca: representados respectivamente por rochas metavulcânicas ácidas, intermediárias e básicas e unidades metassedimentares;

- Complexo Passo Feio: sequência vulcano-sedimentar metamorfizada sob condições de fácies xisto verde a anfibolito.

6 Geologia Local

A seguir será apresentada uma síntese da unidade onde se localiza a área de estudo, Depósito Andradas (Figura 3).

6.1 Complexo Metamórfico Passo Feio (CMPF)

O Complexo Metamórfico Passo Feio (CMPF) compreende uma sequência vulcano-sedimentar metamorfizada sob condições de fácies xisto verde a anfibolito contendo mármores, rochas cálcico-silicáticas, quartzitos, xistos magnesianos e rochas quartzo feldspáticas metamorfizadas (BITENCOURT, 1983).

Bittencourt (1983) descreveu dois eventos de metamorfismo regional (M1 e M2) nas rochas do CMPF, onde o primeiro é progressivo atingindo a fácies anfibolito e o segundo é retroprogressivo de fácies xisto verde, com o corpo granítico

Caçapava do Sul participando da segunda fase. Constituem-se então rochas metagraníticas e um aumento do grau metamórfico em direção aos plutões que intrudem o CMPF.



Figura 3 – Mapa Geológico da Província Cuprífera de Caçapava do Sul.

Fonte: modificado dos relatórios internos da MVB (2015).

O CMPF é afetado pela atividade de falhas transcorrentes do Sistema de Falhas Irapuã, com direção NE. A ativação do sistema pode ter ocorrido antes da intrusão granítica de Caçapava do Sul, com seu clímax durante a deposição da Formação Arroio do Nobre e durante a deposição do Conglomerado Santa Bárbara, sendo que a intensidade dos movimentos teria diminuído, o que seria refletido nos deslocamentos horizontais e dobras originadas nessa formação (RIBEIRO *et al.,* 1966).

Tessari e Giffoni (1970), concluem que essas falhas são contemporâneas ou imediatamente posteriores à sedimentação eo-paleozoica, com reativações que afetariam as camadas gondwânicas. Muitas ocorrências de cobre são controladas pelo sistema de falhas Irapuã, como o Prospecto Cioccari e o Prospecto Coronel Linhares. Essa zona de falha tem uma inflexão para o norte no lado oeste do granito Caçapava do Sul, onde está localizado o Depósito Andradas (Figura 4), área de estudo do trabalho (REMUS e*t al.,* 2000).



Figura 4 – Mapa geológico da área de estudo.

Fonte: modificado de REMUS et. al., 2000.

A falha de Santa Bárbara, que está incluída no Sistema de Falhas Irapuã, apresenta direção N30°E e N10°E (BOCHI, 1970) e na região de estudo recebe o nome de Falha Andrada ou Zona de Cisalhamento Andradas, de direção NNE com mergulho médio de 53° para WNW.

Martins *et al.,* 2009 concluem que o soerguimento do alto de Caçapava do Sul foi uma reativação vertical da zona de cisalhamento. Isso é explicado levando em consideração que durante a deposição do topo do Grupo Santa Bárbara a região onde aflora o granito Caçapava e suas encaixantes foi um alto da bacia. O grupo tem seus depósitos ao lado da fonte e os milonitos do granito e das encaixantes são fontes para essa unidade. Isso indica que o alto de Caçapava estava soerguido já incluindo as rochas miloníticas. Como os milonitos estão incluídos nos depósitos do grupo Santa Bárbara, o cisalhamento deve ter ocorrido antes ou durante o soerguimento do alto. Mas considerando que os depósitos do Grupo Santa Bárbara estão ao lado da fonte, e que a movimentação da zona de cisalhamento é lateral, então o soerguimento deste alto não pode ter sido concomitante à milonitização, pois se assim fosse os depósitos estariam deslocados em relação às suas fontes.

7 Estado da arte

Considerando o tipo de depósito e a mineralização presente no Cerro dos Andradas, o capítulo a seguir enfoca quatro aspectos importantes. Os exemplos de depósitos de cobre existentes no Brasil, a definição de sulfetos com ênfase nos sulfetos de cobre. Comparação entre a principal mineralização da região de Cacapava do Sul com o depósito estudado e uma breve definição de alteração hidrotermal.

7.1 Depósitos de Cobre

O cobre é relevante para o homem graças à diversidade de aplicações desse metal no desenvolvimento tecnológico. Os depósitos de maior interesse logicamente são os economicamente exploráveis e é a partir disso que são feitos os estudos sobre ambientes geológicos e características dos processos de mineralização.

As jazidas de cobre são geralmente de grandes dimensões e baixos teores e, segundo o Balanço Mineral Brasileiro de 2001, em depósitos de grande porte, o teor de corte é igual ou maior de %1 de Cu e nos de pequeno porte igual ou maior a 3%.

Estudos apontam existência de 13 províncias metalogenéticas de cobre distribuídas em todos os continentes. Segundo BRITO *et al., (*2010), o Brasil conta com 5 principais modelos de depósito de cobre. São eles em ordem decrescente de volume:

 Depósitos do tipo Óxido de Fe-Cu-Au (IOCG), cuja formação é atribuída a um evento termal relacionado a metamorfismo de baixo a médio grau e intrusões máficas e/ou granitos do tipo I ou A distais. Os depósitos que representam o Brasil nesta categoria são reconhecidos apenas na Província Carajás, representados principalmente pelos depósitos de Salobo e Sossego;

 Depósitos de cobre-pórfiro, responsáveis por cerca de 60% do suprimento mundial do metal resultam da concentração de sulfetos de cobre, com Mo e Au como coprodutos, a partir de soluções hidrotermais advindas de intrusões dioríticas e granodioríticas. O único depósito conhecido no Brasil é o de Chapada, Goiás;

 Depósitos de segregação magmática ocorrem associados a rochas máficas e ultramáficas e se formam por imiscibilidade de líquidos durante a diferenciação magmática. São conhecidos os depósitos associados a intrusões (Vale do Curaçá, na Bahia) e depósitos associados a komatiitos (Bela Vista, no *GreenstoneBelt* de Crixás, Goiás.);

 Depósitos vulcanogênicos (VMS), que resultam da precipitação química de metais e de outros elementos a partir de exalações vulcânicas. Dos três subtipos conhecidos, Kuroko, Chipre e Beshi, apenas o primeiro tem representatividade no território brasileiro, representado pelo Bom jardim de Goiás, Goiás;

 Depósitos em séries sedimentares detríticas que estão relacionados com espessas sequências sedimentares. No Brasil, no distrito de Camaquã (RS), há exemplo de depósito de cobre associado a sequências de conglomerados e arenitos.

7.2 Sulfetos

Em química um sulfeto é a combinação do elemento enxofre com um elemento químico ou radical. A fórmula geral dos sulfetos é X_mZ_n , na qual X representa os elementos metálicos e Z o elemento não metálico, no caso o enxofre.

Eles originam-se através da cristalização dos magmas com ácido sulfídrico (H₂S) na fase fluída e quanto maior a pressão de H₂S, maior a quantidade de sulfeto. O enxofre pode ser a base de um magma sulfetado, insolúvel, ou seja, não se mistura com o magma silicático, e por ter maior densidade concentra-se nas porções inferiores dos derrames ou das intrusões. Também se originam pela de-gaseificação

dos magmas em profundidade e no fundo do oceano, dificilmente formando-se na superfície nos tempos atuais devido à atmosfera oxidante.

A maioria dos sulfetos é opaca, com cores distintivas e traços caracteristicamente coloridos os que não são opacos, possuem cores distintivas, índices de refração altos e só transmitem luz nas extremidades finas. Os sulfetos podem ser divididos em pequenos grupos estruturais semelhantes, mas é difícil fazer generalizações sobre a estrutura deles. Muitos sulfetos tem ligação iônica e covalente, enquanto outros têm as características das ligações metálicas (KLEIN & DUTROW, 2012).

7.2.1 Sulfetos de cobre

O cobre é um elemento relativamente raro na crosta terrestre, responsável por apenas 0,0068% de sua massa. Em sua forma metálica apresenta alta durabilidade, boa resistência à corrosão, boa maleabilidade e ductilidade, podendo ser transformado em fios, lâminas etc.

Mais de 360 minerais de cobre são conhecidos, mas apenas alguns são explorados como minérios (CANTO, 2001). Os sulfetos de cobre (Tabela 1) são compostos químicos com a fórmula Cu_xS_y, com destaque para os minerais calcosita e covelita, de grande importância econômica.

Tabela 1 – Sulfetos de cobre encontrados na natureza	
--	--

Fórmula Química	Mineral
CuS	Covelita
Cu ₂ S	Calcosita
Cu ₃₉ S ₂₈	Spionkopita
Cu ₈ S ₅	Geerita
Cu ₇ S ₄	Anilita
Cu ₉ S ₅	Digenita
Cu ₃₁ S ₁₆	Djurleita

Fonte: FIGUEIREDO (2000).

Os minerais bornita e calcopirita, os mais comuns, podem ser referidos como sulfetos de cobre na indústria e neste trabalho, apesar de serem um mistura de sulfetos de cobre e ferro. Os minerais de cobre também podem ser classificados como mineral primário, encontrados em maiores profundidades, e mineral secundário, de origem superficial.

A calcosita é um sulfeto de cobre de composição 20,2% S e 79,8% Cu e encontra-se geralmente associada a outros sulfetos, principalmente calcopirita, bornita e enargita. Está presente em depósitos epitermais de alta sulfetação (Cu-Au-Ag), em jazidas sedimentares de cobre (Cinturão Cuprífero da Zâmbia), depósitos do tipo IOCG (Salobo), entre outros (FIGUEIREDO, 2000). O método usado para a obtenção de cobre a partir da calcosita, denominado ustulação, consiste basicamente no aquecimento do minério do tipo sulfeto na presença do oxigênio. O cobre fica na forma de substância simples e o enxofre se combina com o oxigênio produzindo o gás dióxido de enxofre (CANTO, 2001).

Covelita, 33,6% S e 66,4% Cu, é o resultado da alteração de outros sulfetos de cobre, ocorrendo nas zonas de enriquecimento em depósitos de cobre sulfetado, também encontrada em depósitos epitermais de alta sulfetação (Cu-Au-Ag). A covelita é um exemplo de uma substância quimicamente simples e com uma estrutura bastante complexa, na qual parte do Cu apresenta coordenação tetraédrica, com quatro S e parte coordenada por três S na forma de um triângulo. Portanto, a estrutura pode ser vista como feita de camadas de triângulos de CuS3 entre camadas duplas de tetraedros de CuS4, ligações covalentes unem as camadas enxofre-enxofre (KLEIN & DUTROW, 2012).

Bornita, sulfeto de cobre e ferro, com 63,3% Cu 11,1% Fe e 25,6% S, ocorre como mineral primário de origem magmática, encontrado em rochas ígneas e veios pegmatíticos, associada à calcopirita, calcosita, covelita e pirita. Faz parte da mineralização metálica principal da jazida de Caraíba, pertencente ao tipo ígneo onde os sulfetos associam-se a complexos ultramáficos, intrusivos em áreas estáveis (FIGUEIREDO, 2000).

Calcopirita, 34,5% Cu 30,5% Fe e 35% S, é encontrada em depósitos hidrotermais, rochas magmáticas e rochas metamórficas de contato, associada à pirita, pirrotita, esfalerita e galena. O processo de obtenção de cobre nesse caso é mais complexo, pois a ustulação fornece o cobre metálico com várias impurezas,

como ferro, zinco, chumbo, níquel, prata e ouro. Sendo assim, o produto passa por um processo de purificação, chamado de refino eletrolítico, obtendo por fim o cobre, com pureza superior a 99,9% (CANTO, 2001). A calcopirita está presente em depósitos de Ni-Cu, associados a rochas máficas e ultramáficas e em depósitos VMS, como os de Zn-Cu-Pb, do tipo Beshi (FIGUEIREDO, 2000).

7.3 Mineralizações presentes no município de Caçapava do Sul

7.3.1 Minas do Camaquã

O depósito do distrito de Minas do Camaquã baliza os estudos de prospecção de cobre na região de Caçapava do Sul, sendo citado como um dos lugares com as primeiras ocorrências de cobre no Brasil, datando do século XIX e sendo inclusive a principal fonte de cobre até 1986 (HARRES, 2000).

Segundo a compilação bibliográfica de Paim (2002), em 1865 foi descoberta através de mineiros ingleses a primeira ocorrência de minério de cobre, sendo possível obter-se a localização da jazida e, consequentemente, a abertura de uma galeria, conhecida como Galeria dos Ingleses e explorada pela *Rio Grande Gold Mining Limited* entre 1870 e 1887.

Em 1888, iniciou-se uma segunda fase de extração, por empresários alemães, de um filão de calcopirita e pirita, de onde era extraído o minério com teor médio de 15% a 20% de cobre. Porém, em 1899, a atividade foi encerrada pelo aumento no preço dos transportes e queda no preço do cobre (PAIM, 2002).

Em 1901, na Galeria Belga, ao encargo da companhia belga "Societé Anonimedes Mines de Cuivre de Camaquan", foi instalada uma usina de concentração do minério de cobre que produzia a partir de uma fração residual com 7% Cu, um minério concentrado com 30% Cu (PAIM, 2002).

Duas áreas lavradas e já exauridas são grandes destaques: Mina Uruguai, com lavra a céu aberto e subterrânea e Mina São Luiz, com lavra subterrânea. O minério ocorre em rochas fraturadas, com estruturas principais de direções NW formando zonas brechadas e originando, na parte central do corpo mineralizado, uma zona de *stockwork* (TEIXEIRA & GONZALES, 1988). As mineralizações ocorrem na forma de filões e disseminados de sulfetos de cobre, representados pela calcopirita, bornita e calcosita e subprodutos de ouro (Au), na hematita (Fe₂O₃), e

prata (Ag) na calcosita e na bornita (REMUS, 1999).

7.3.2 Mineralização Andradas

As primeiras atividades mineiras na região datam do século XIX, com o engenheiro João Cordeiro da Graça trabalhando na região para a Companhia de Minas de Ouro e Cobre do Brasil. Mas os primeiros poços e galerias foram abertos apenas no começo do século XX (FURTADO, 1980).

Em 1937, Paulino Franco de Carvalho, descreve a forma do minério: lenticular e enchendo fendas causadas por movimentos tectônicos.

Teixeira (1941) estabelece que a ocorrência cuprífera na região do Cerro dos Andradas está associada às rochas metamórficas e é definida como uma mineralização hidrotermal, onde os minerais de minério situam-se em veios e fraturas, porém uma pequena parte ocorre disseminada nas rochas metamórficas.

Leinz e Barbosa (1941) consideram a mineralização como proveniente da fase final de consolidação de magma andesítico.

Robertson e Johnson (1966) propõem que as rochas desta ocorrência são constituídas de metabasitos associados à metariolitos.

Ribeiro (1978) propõe que a mineralização do Cerro dos Andradas seja resultante de uma remobilização a partir de jazimentos sulfetados associados à sequência Vulcano-sedimentar do Vacacaí.

Furtado (1980), através de estudos petrológicos, define que a mineralogia do minério encontrado no Cerro dos Andradas é constituída exclusivamente de minerais de cobre e cobre e ferro, sendo eles em ordem decrescente: calcosita, bornita, pirita, calcopirita, digenita, covelita e cobre nativo. O mesmo autor ainda salienta que os sulfetos se encontram na maioria dentro de veios e fraturas, associados à calcita e quartzo, e em menores quantidades há sulfetos de calcosita dispersos na matriz da rocha. Malaquita e brochantita são os principais oxidados encontrados em até 30 metros de profundidade e perfazem cerca de 35% da mineralização.

Camacho (2006), com o uso de espectroscopia de absorção atômica e microscopia eletrônica de varredura, verificou a existência de cobre e mercúrio (Hg) no ambiente da Mina do Andrade. Ele conclui, a partir dos resultados obtidos, que o

mercúrio é disponibilizado no ambiente durante as fases de oxidação dos sulfetos, transportado por suspensão e concentrado em agregados coloidais precipitados no fundo da mina. Já o cobre é transportado em solução e diminui suas concentrações a partir de assimilação biogênica evidenciada pelo alto teor encontrado nas amostras vegetais do trabalho.

Segundo relatório interno da equipe técnica da MVB de 2015, o Depósito Andradas possui rochas com foliação milonítica e é considerado de origem hidrotermal com forte percolação de fluidos e deposição de minérios de cobre.

No depósito Andradas, a ocorrência das zonas hidrotermalizadas pode ou estar próxima à superfície (minério lixiviável). Ocorrendo como uma zona de oxidação supergênica constituída principalmente por malaquita e crisocola, ambas preenchendo fraturas paralelas à foliação das rochas metavulcânicas. Ou ocorrer em maior profundidade onde a mineralização tem uma paragênese com minerais sulfetados, compostos por calcosita>bornita> calcopirita e pequenas concentrações de cobre nativo (MVB, 2015).

As principais alterações hidrotermais são marcadas por albitização, carbonatação, cloritização e silicificação, que ocorrem de forma penetrante e venular.

Bornita e calcosita são os sulfetos de cobre predominantes e ocorrem como agregados intercrescidos na matriz de brechas e *stockworks*, ou disseminados e orientados segundo a foliação principal. Calcopirita também ocorre como finos agregados disseminados ao longo da foliação das rochas metavulcânicas e metassedimentares com fraca alteração hidrotermal acompanhada pela abundância de pirita e magnetita, amplamente disseminadas no cinturão metamórfico.

A tabela 2 apresenta uma comparação entre as principais características das mineralizações de cobre das Minas do Camaquã e do Depósito Andradas.

Tabela 2 – Comparação das principais características das mineralizações de cobre.

MINAS DO CAMAQUÃ	DEPÓSITO ANDRADAS	
Minério em rochas fraturadas, com estruturas na direção NW formando zonas brechadas e originando uma zona de <i>stockwork</i> .	A rocha possui foliação milonítica e o minério é considerado de origem hidrotermal com forte percolação de fluidos e deposição de minérios de cobre.	
Mineralizações: na forma de filões e disseminados de sulfetos de cobre (calcopirita, bornita e calcosita).	Predomina: bornita e calcosita como agregados intercrescidos na matriz de brechas e <i>stockworks</i> , ou disseminados e orientados segundo a foliação principal.	
Subprodutos de ouro, na hematita, e prata na calcosita e na bornita.	Calcopirita: finos agregados disseminados ao longo da foliação das rochas metavulcânicas e metassedimentares acompanhada de pirita e magnetita. Alterações hidrotermais: albitização, carbonatação, cloritização e	
	silicificação, de forma penetrante e venular.	

Fonte: autora.

7.4 Sistema Hidrotermal

Em um sistema hidrotermal magmático é indispensável uma intrusão magmática, que proverá a energia térmica necessária para a formação de um depósito mineral, e o transporte dos componentes químicos, feito pela água líquida ou como vapor, que provêm das rochas encaixantes dos corpos ígneos intrusivos (BIONDI, 2003).

A forma da pluma hidrotermal é definida pelo fluido formado pela água quente, e por gases, que transportam o calor e os solutos a grandes distâncias, possibilitando a formação de depósitos minerais. A longevidade do sistema depende dos novos fluxos de rochas fundidas que constantemente realimentam a intrusão. Uma zona de alteração hidrotermal é caracterizada por rochas alteradas por fluídos quentes, onde consequentemente houve a precipitação e formação de minérios (BIONDI, 2003).

O foco térmico de uma intrusão é o local de maior temperatura e onde há a geração de uma corrente de convecção. À medida que as partes externas da intrusão vão se resfriando e cristalizando, o foco térmico desloca-se em profundidades cada vez maiores e puxa a base da pluma hidrotermal também para baixo. Com a cristalização avançada, a pluma hidrotermal estará dentro da intrusão (BIONDI, 2003).

8 Materiais e Métodos

Foram descritos testemunhos de sondagem, fornecidos pela empresa *Mining Ventures Brasil*, com maior enfoque na relação entre os sulfetos de cobre com alterações presentes no furo. Posteriormente, foram selecionadas as amostras de rocha, a partir dos testemunhos, para confecção de lâminas petrográficas, para um estudo mais avançado da mineralogia. Após essa etapa, algumas lâminas foram selecionadas para o estudo de química mineral no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), com ênfase em minerais de alteração e metálicos.

8.1 Compilação de dados

Antes de dar início à parte prática, foi necessária uma revisão bibliográfica detalhada sobre o tema proposto pelo trabalho e, para isso, foram utilizados artigos científicos, livros, dissertações, monografias e teses. Também foi necessária uma compilação de dados sobre a área de estudo, quando foram usados principalmente os relatórios técnicos internos cedidos pela empresa *Mining Ventures Brasil*.

8.2 Descrição de Testemunhos de Sondagem

Para a análise de amostras de rocha, a empresa *Mining Ventures Brasil* disponibilizou do seu acervo dois furos de sondagem da área da Mina do Andrade, nomeados como An-01 e An-02. A descrição de textura, mineralogia e alteração foi feita com o auxílio de lupa binocular e ácido clorídrico (HCI), que produz um bom diagnóstico principalmente em contato com a calcita produzindo solubilidade com efervescência.

8.3 Microscopia

A Microscopia Óptica é usada para determinar a mineralogia presente na rocha. Já na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com microssonda EDS (*Energy Dispersive System*) é possível determinar a química mineral tanto dos minerais primários como dos de alteração além de possibilitar uma análise microestrutural.

8.3.1. Microscopia Óptica

Depois de realizadas as descrições macroscópicas, foram selecionadas 10 amostras representativas dos testemunhos de sondagem, para a confecção de lâminas delgadas na UNIPAMPA, Campus Caçapava do Sul.

A descrição foi realizada no Laboratório de Microscopia da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) com uso do microscópio binocular ECLIPSE 50i POL da marca *Nikon*, com aumentos variando entre 5 e 20 vezes.

A primeira descrição microscópica de uma rocha foi efetuada em 1849 pelo inglês Henry Clifton Sorby, que dizia o seguinte: "Eu acredito que não há necessariamente conexão entre o tamanho do objeto e sua importância na explicação de um fato".

O contraste da imagem na microscopia óptica é resultado da diferença de reflectividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, considerando a presença de diferentes minerais. No caso dos metais, que são opacos a luz visível, somente a superfície pode ser observada, mas, fora isso, é possível descrever variedades texturais, minerais não metálicos e tipos de alteração.

O preparo para a análise de minerais transparentes na luz transmitida foi feito através de lâminas delgadas obtidas através de uma seção extremamente fina (da ordem de 0,03 mm) de uma rocha (Figura 5). A principal vantagem é que todos os cristais e/ou minerais presentes na seção tem uma mesma espessura, permitindo então determinar uma série de propriedades ópticas.

Figura 5 – Representação esquemática de uma montagem em lâmina de um mineral granulado.



Fonte: Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG)/USP.

No microscópio petrográfico são introduzidos dois polarizadores posicionados, um situado abaixo da platina (polarizador) e o outro acima (analisador). A partir da teoria de Maxwell, a luz comporta-se como uma onda eletromagnética, constituída por campos elétricos e magnéticos oscilantes transversais à direção de propagação da onda e perpendiculares entre si. A luz é linearmente polarizada ou plano polarizada, quando o campo elétrico oscila em uma única direção. Quando os polarizadores encontram-se cruzados, a luz proveniente do polarizador chega diretamente ao analisador e é totalmente absorvida por ele. Já com a retirada do analisador do caminho dos raios de luz, a luz polarizada atinge a lâmina e é possível sua análise através de nicóis paralelos e cruzados (MACKENZIE & ADAMS, 1996).

8.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O primeiro trabalho reconhecido descrevendo o conceito de um MEV é o de Mac Knoll de 1935. Poucos anos depois, em 1938, Von Ardenne, construiu um microscópio eletrônico de varredura e transmissão adaptando bobinas de varredura a um microscópio eletrônico de transmissão. Em 1942, o primeiro MEV usado para observar amostras espessas foi descrito por Zworykin e colaboradores, onde os autores descreveram que a emissão de elétrons secundários poderia ser responsável pelo contraste topográfico da imagem gerada. Apenas em 1965 confeccionado o primeiro instrumento comercial: Cambridge instrumentos científicos – modelo *Stereoscan*.

A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons na amostra sob condições de vácuo, resultando em uma série de radiações emitidas: onde os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários, fornecendo imagem de topografia da superfície da amostra, e os retroespalhados, com imagem característica de variação de composição (REED, 1996) (Figura 6). Estas radiações fornecem informações como topografia da superfície, composição e cristalografia da amostra.

Figura 6 – Representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feixe de elétrons com a superfície da gema.



Fonte: DUARTE et al.,(2003).

Pode ser acoplado ao MEV o sistema de EDS (*Energy Dispersive System*), que possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras (DUARTE *et al.*, 2003; STOCKES, 2008). Niels Bohr em 1913 elaborou três postulados: enquanto o elétron está numa determina órbita, sua energia é constante; se o elétron receber energia suficiente, ele saltará a uma orbita com energia superior; ao retornar a sua órbita de origem, o elétron emite, na forma de ondas eletromagnéticas, a mesma quantidade de energia absorvida.

Seguindo então os postulados de Bohr, quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida que é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar que elementos químicos estarão presentes naquele local e assim identificar que mineral está sendo observado. A partir dos resultados, podem ser feitos perfis químicos, que determinam a variação da composição da gema ao longo de uma linha pré-estabelecida, e mapas químicos que quantificam a composição de uma área do mineral exposta ao feixe de elétrons.

Os minerais compostos de elementos mais pesados, por exemplo, o zircão tem um maior retroespalhamento dos elétrons incidentes do MEV e aparecem mais brilhantes na imagem, enquanto que os minerais compostos de elementos mais leves, por exemplo, o quartzo, tem um menor retroespalhamento de elétrons e aparecem mais escuros (FANDRICH, 2007).

A maior limitação desse método é o número atômico (Z) médio da região ionizada, pois apenas os elementos com Z superior a 4 são detectados e quantificados (DUARTE *et. al.,* 2003).

O uso dessa técnica vem sendo cada vez mais frequente por possuir maiores vantagens em relação à microscopia óptica, pois alcança aumentos muito superiores na ordem de 10 000 vezes e possui uma alta resolução. Assim, além de determinar os componentes químicos de cada mineral analisado, pode-se também observar relações entre minerais, microtexturas e microestruturas.

Foram analisadas no MEV, no Laboratório de Isotopia, do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (GEO-UFRGS), 6 amostras com indicativo de presença de minerais metálicos e de alteração: An-01-b; An-01-c; ; An-01-d; ; An-02-a; An-02-c; An-02-d.

As lâminas delgadas foram polidas no Laboratório de Preparação de Amostras IGEO-UFRGS. Devido à necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra, é preciso que elas sejam condutoras. Sendo assim, as amostras foram metalizadas a vácuo com uma película de carbono. Outro motivo para o recobrimento das amostras, é que as camadas depositadas podem melhorar o nível de emissão de elétrons, pois emitem mais elétrons que o material da amostra, facilitando a construção da imagem (GOLDSTEIN & NEWBURY, 1992).

9 Resultados

9.1 Testemunhos de Sondagem

O estudo restringiu-se a dois testemunhos de sondagem cedidos pela empresa *Mining Ventures Brasil,* com localização indicada na figura 3. A seguir serão apresentadas suas descrições macroscópicas, com maior detalhamento entre a relação dos sulfetos com as alterações.

9.1.1 Testemunho An-01

O furo An-01 tem 120 metros de profundidade, e sua descrição foi feita entre 44 e 64 metros, locais que apresentaram melhores indícios de mineralização. Do metro 44 ao metro 46, tem-se uma rocha com deformação dúctil (Figura 7), veios de carbonatos dobrados e associados a sulfetos, cloritização e presença de talco. A quantidade de carbonatação diminui nos próximos 3 metros, mantendo-se a cloritização e aumentando a quantidades de sulfetos de cobre

Figura 7 – Rocha cloritizada (tons esverdeados) com veios de carbonato dobrados.



Fonte: autora.

Entre os metros 48 e 52, os carbonatos (calcita), em forma de veios dobrados, retornam em maior expressividade, assim como piritas pontuais e sulfetos associados. Há ausência de mineralização nos próximos 5 metros. Retornando no

metro 57 com distribuição pontual e em veios finos, permanecendo assim até o metro 64.

Cloritização e carbonatação são as principais alterações encontradas, com alternâncias de quantidade ao longo do furo, prevalecendo uma em função da outra. Os sulfetos de cobre em destaque, provavelmente calcosita e bornita (com leve coloração rosa/roxo), estão associados a essas alterações, em forma de veios finos, disseminados (Figura 8) ou em fraturas juntamente com veios de calcita.

Figura 8 – Rocha cloritizada, de coloração cinza esverdeado com (A) sulfetos de cobre distribuídos pontualmente na rocha e (B) sulfetos de cobre concentrados em veios.



Fonte: autora.

9.1.2 Testemunho An-02

O testemunho An-02 tem 218,75 metros de profundidade. Foi descrito o intervalo entre 55 e 92 metros. O primeiro metro difere tanto do furo anterior, quanto de todo o resto do An-02. Apresenta zonas distintas com intercalação de coloração, variando entre amarelo, laranja e vermelho-marrom (Figura 9). Tratando-se provavelmente de uma zona silicificada com presença de óxido de ferro.

Figura 9 – Intercalação da coloração com veio de quartzo cortando a rocha.



Fonte: autora.

Também cabe ressaltar a presença de sulfetos de cobre, associados a *stockworks* de quartzo e calcita, no metro 55, que cortam a rocha (Figura 10).

Figura 10: Zona silicificada com provável presença de óxido de ferro e manganês com (A) sulfetos concentrados em forma de veios e (B) sulfetos associados a veios de carbonatos.



A partir do metro 56, tons esverdeados indicando cloritização tomam conta da rocha, intensificando-se no metro 60. Também aumenta a quantidade de sulfetos, em agregados e disseminados. Nos próximos 10 metros, a mineralização continua presente, formando inclusive pequenos veios.

Os veios de calcita começam a aumentar de quantidade e espessura a partir do metro 70, em alguns casos alinhando-se com a foliação (definida pela clorita). Os sulfetos continuam associados a estes veios, com alternância na quantidade.

9.2 Microscopia Óptica

A partir dos testemunhos de sondagem, foram confeccionadas 10 lâminas petrográficas divididas em dois grupos, identificados pelo prefixo An-01 e An-02 referentes aos testemunhos de que foram retiradas.

9.2.1 An-01

As lâminas An-01-A, An-01-B, An-01-C e An-01-D possuem características próprias, mas ao mesmo tempo apresentam diversos pontos em comum.

A matriz de todas as lâminas é predominantemente de carbonatos e quartzo, variando em quantidade em cada uma. A calcita, com clivagem romboédrica, aparece em forma de veios dispostos por toda a rocha ou em cristais dispersos de até 5 mm. Esses veios ocorrem associados a cloritas, inclusive cortando-as em determinados lugares.

Também há veios de quartzo, com menor expressividade e quantidade que, diferentemente dos veios de calcita, não cortam as cloritas. Os minerais opacos, provavelmente sulfetos, aparecem em agregados, dispersos pontualmente ou em forma de finos veios em todas as lâminas. Os veios, tanto de opacos, quanto de calcita e quartzo, seguem uma direção preferencial nas lâminas An-01-A e An-01-D, quando associados às cloritas, pois elas marcam a foliação da rocha.

Na lâmina An-01-C há presença de muscovita e sericita associadas aos opacos (Figura 11). E na lâmina An-01-D, alguns opacos apresentam bordas mais avermelhadas, provavelmente óxidos de ferro associados.





Fonte: autora.

A lâmina An-01-B destaca-se por aparentar uma origem piroclástica, sendo a única a conter a presença de *shards*. Possui também uma textura mais fina, com grãos de quartzo de diferentes tamanhos e inclusive angulosos, dispostos aleatoriamente na lâmina.

9.2.2 An-02

As lâminas pertencentes ao testemunho An-02 são: An-02-A, An-02-B, An-02-C, An-02-D, An-02-E e An-02-F. Em todas há veios, formando *stockworks* de quartzo e carbonatos, com destaque para a calcita com clivagem romboédrica. Em certos pontos os veios cortam cloritas e óxidos, indicando um processo posterior (Figura 12).

Figura 12 – (A) Fotomicrografia evidenciando veio de calcita (vermelho) cortando a rocha. Lâmina An-02-C (B) Fotomicrografia de minerais opacos seguindo direção preferencial dada pela cloritização. Lâmina An-02-F



Fonte: autora.

Os veios ocorrem tanto de maneira aleatória como seguindo uma orientação preferencial definida pelas cloritas (An-02-B, An-02-E). Os grãos de quartzo angulosos e com extinção ondulante, variam de tamanho até 2mm, assim como suas formas, alongados, arredondados e não possuem direção preferencial.

A orientação preferencial, definida pela clorita, é bem marcada nas lâminas An-02-B, An-02-E e An-02-F. Também há minerais opacos seguindo essa mesma direção, na forma de finos veios ou dispostos de maneira pontual associados à cloritização (Figura 13). **Figura 13: -** Fotomicrografia de minerais opacos distribuídos pontualmente. Lâmina An-02-C.



Fonte: autora.

Na lâmina An-02-A, a composição da matriz da rocha é dividida, uma parte é preenchida por cores que variam do vermelho para laranja, sendo provavelmente óxidos de ferro, e conta com grande presença de *stockworks*. A outra trata-se de uma matriz de carbonatos, com presença de opacos e cloritização. Os opacos que estão em forma de veios na segunda porção, possuem em sua borda uma coloração avermelhada. Na figura 14 tem-se um veio de calcita que corta verticalmente toda a lâmina, indicando que esse veio é posterior aos óxidos e aos carbonatos presentes na rocha. Na lâmina An-02-B também há veios de calcita e quartzo, cortando as cloritas e alterações de óxido de cor mais avermelhada.

Figura 14 – Fotomicrografia do veio de calcita que corta verticalmente toda a rocha. Lâmina An-02-A.



Fonte: autora.

Os opacos são encontrados em todas as lâminas estudadas. Com maior concentração associada às cloritas e carbonatos sendo a lâmina com maior quantidade, a An-02-D.

9.3 MEV-EDS

Através de análises de MEV-EDS foram identificados sulfetos de cobre, calcosita e bornita, totalizando 63% dos minerais opacos, sendo o restante óxidos de Fe-Cr. Com matriz silicificada e carbonática e presença de cloritização. Foram analisados minerais acessórios apatita e rutilo, onde o primeiro não foi distinguido pela petrografia microscópica convencional.

9.3.1 Calcosita

Das análises de minerais opacos, 46% são calcositas, dispostas sobre uma massa carbonática e silicosa com presença de cloritização. Ocorrem como grãos anédricos, formando agregados dispersos por toda a rocha (Figura 15) sem seguir direção preferencial, e em outros casos, formam pequenos veios alinhados aos planos de foliação.

Encontram-se nas lâminas An-01-b, An-01-c, An-02-d e An-02-C, não estando presente em lâminas que possuem óxidos de ferro.

Figura 15 – Imagem de BSB, ilustrando a disposição da calcosita, e análise de EDS. Cc = Calcosita



Fonte: autora.

Especialmente nas análises da lâmina An-01-C a calcosita varia de composição, apresentando concentração significante de Tântalo em 3 pontos amostrados (Figura 16).

Figura 16 – Imagem BSB e comparativo entre calcosita pura com calcosita com tântalo. CI=Clorita Cb=Carbonatos Cc=Calcosita



Fonte: autora.

Tabela 3 – Valores de média e amplitude para 21 análises de MEV-EDS realizadas em calcositas.

(%)	Amplitude	Média
Cu	76.07 - 80.39	79.4
S	19.61 - 23.93	20.54
	n=21	

9.3.2 Bornita

O sulfeto de cobre e ferro, bornita, aparece em menores quantidades, totalizando 12,5% dentre o total de minerais opacos. Encontra-se formando agregados anédricos, dispersos na matriz e sem alinhamento com os planos de foliação, associados com calcositas (Figura 17) e identificados nas lâminas An-01-B, An-01-C e An-02-D.

Figura 17 – Imagem BSB e análise de EDS de bornita.



Fonte: autora.

Tabela 4 – Valores de média e amplitude para 7 análises de MEV-EDS realizadas em bornitas.

Amplitude	Média
49.54 - 73.61	61.35
8.21 - 18.16	14.15
8.23 - 39.18	24.43
n=7	
	Amplitude 49.54 - 73.61 8.21 - 18.16 8.23 - 39.18 n=7

Fonte: Autora

9.3.3 Óxido de Ferro

Os óxidos de ferro em grande maioria apresentaram na sua composição presença de óxidos de cromo e óxidos de níquel (Figura 18). Os minerais, com menos de 50µm, formam agregados aparentando uma orientação associados à silicificação e carbonatação (Figura 19).

Figura 18 – Imagem BSB de óxido de ferro análise de EDS de óxidos de Fe-Ni-Cr.



Fonte: autora.

Figura 19 – Imagem BSB e análise de EDS de óxidos de Fe-Cr seguindo certa orientação e associados a silicificação(cinza escuro). Cb= Carbonato



Tabela 5 – Valores de média e amplitude para 16 análises de MEV-EDS realizadas em óxidos de Fe-Cr.

(%)	Amplitude	Média
FeO	87.92 - 100	95.58
Cr2O3	n.d - 12.08	4.47
	n=16	

Fonte: Autora.

9.3.4 Minerais Acessórios

Os óxidos de titânio apresentam-se como cristais subédricos, alongados, angulosos, com relevo médio e de coloração marrom à luz natural em microscópio convencional (Figura 20). Com aproximadamente 100 µm de tamanho foram encontrados agrupados apenas na lâmina An-01-C.

Figura 20 – (A) Imagem BSB de rutilo; (B) Fotomicrografia de rutilo em luz natural; (C) Análise de EDS de rutilo.



As apatitas apresentam-se como cristais subédricos alongados e arredondados com 50 µm de tamanho (Figura 21). Não foram identificadas na microscopia convencional e ocorrem dispersas na rocha envolvidas por uma massa carbonática e associada muitas vezes aos sulfetos de cobre.

Figura 21 – Imagem BSB de apatita (vermelho) e apatita fluorídrica (azul) e suas respectivas composições.

	Compos	Composição (%)	
L-	CaO	60,89	
	P205	39,11	
PZ	Compos	sição (%)	
	CaO	57,47	
200	P205	39,15	
	F	3,38	

Fonte: autora.

Tabela 6 – Valores de média e amplitude para 9 análises de MEV-EDS realizadas em apatitas.

(%)	Amplitude	Média
CaO	49.54 - 73.61	58.01
P2O3	8.21 - 18.16	40.39
F	8.23 - 39.18	3.59
n=9		

10 Discussões e considerações finais

Os xistos que representam a parte estudada na localidade do Depósito Andradas são na maioria, de protólito vulcânico recristalizados com clorita, quartzo, calcita e subordinadamente, talco, dolomita e calcita. O metamorfismo é classificado como de baixo grau, zona da clorita da fácies xistos-verde, com predominância de clorita.

O conceito de mineralização hidrotermal relaciona um depósito a uma intrusão magmática, com zonas concêntricas de alteração hidrotermal e uma intrusão ígnea na parte central (LOWELL E GUILBERT, 1970; SILLITOE, 1973). Esse corpo ígneo é que origina a fonte de calor, metais e constituintes voláteis para ocasionar alterações e mineralização.

Tourtelot e Vine (1976) dão grande ênfase ao fato que a água perdida durante a diagênese progressiva migra através dos poros da rocha, mas aquela que é perdida no metamorfismo migrará somente em espaços abertos e fissurais existentes na rocha. Assim, os depósitos formados durante a diagênese podem ser disseminados, mas os processos metamórficos tendem somente a formar veios de minério pré-existentes.

Das descrições dos testemunhos e análises petrográficas são definidas 3 principais alterações hidrotermais. Carbonatação, com a dolomita como carbonato dominante, de granulação fina, formada por processos metamórficos. Já as calcitas, apresentam-se na forma de veios, discordantes com a xistosidade, sendo formada devido a processos de falhamentos posteriores a formação da rocha metamórfica. Silicificação, representada pela formação de veios de quartzo nos espaços intersticiais e cloritização, acompanhando planos de xistosidade e com grande parte da mineralização associada. Assim, classifica-se a alteração hidrotermal dominante que afetou a área de estudo como de tipo propilítica

As apatitas estão sempre associadas aos veios de calcita e quartzo, preenchendo espaços. Segundo Deer *et al.*, 1992, a formação desses minerais que estão em fraturas e eventuais cavidades pode estar associada À cloritização e aos últimos estágios de alteração hidrotermal.

A paragênese metálica da área de estudo é simples, sendo composta pelos sulfetos calcosita e bornita e os óxidos de Fe-Cr-Ni. Os sulfetos ocorrem em calcita-

quartzo-clorita xistos e encontram-se na forma de finos veios ou nos veios de calcita. Também ocorrem na forma de agregados dispersos na matriz da rocha, associados a carbonato e quartzo.

Furtado (1980) conclui que os óxidos de ferro podem ser o produto da substituição dos sulfetos, em especial da calcosita. Há presença de oxidados apenas nas amostras mais superficiais, que não foram afetadas pela cloritização e sem presença de sulfetos. Podendo confirmar a ideia de que os óxidos de ferro se formaram por alteração supergênica dos sulfetos, sem relação com o hidrotermalismo.

Cromo e níquel são elementos químicos imóveis, por isso tendem a se concentrar nos primeiros estágios da cristalização magmática (TUREKIAN E WEDEPOHL, 1961) e fazem parte da assembleia metalífera de depósitos associados com rochas ígneas máficas. Como Cr e Ni estão juntamente com o ferro, é possível que a alteração supergênica tenha remobilizado esses elementos, que poderiam estar em minerais como piroxênios, olivinas e anfibólios, formando assim óxidos de Fe-Cr-Ni. Isso indica que há contribuição ultramáfica, com cromo e níquel compondo a rocha, em algum tipo de rocha metamórfica na ocorrência cuprífera no Cerro dos Andradas.

Em síntese, a ordem dos eventos que afetaram a região da Mina Andradas foi a seguinte: carbonatação, silicificação, cloritização, formação de sulfetos e posteriormente alteração supergênica com formação de óxidos.

11 Referências

ALMEIDA, F.F.M.; HASUI,Y. **Província Mantiqueira-Setor Setentrional.** 1984 In:O Pré-Cambriano do Brasil. Editora Edgard Blucher, p. 282-307.

BICCA, M.M. Tectônica e Proveniência do Grupo Santa Bárbara, Região de Minas do Camaquã – RS. 2013. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências-UFRGS, 130 p.

BIONDI, J.C. **Processos metalogenéticos e os depósitos minerais brasileiros.** 2003. Oficina de Textos, São Paulo, p. 100.

BITENCOURT, M. F. Metamorfitos da Região de Caçapava do Sul, RS- Geologia e Relações com o Corpo Granítico. 1983. In: I Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, Porto Alegre, p. 37-47.

BOCHI, P.R. Geologia da Folha de Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul. 1970. Depto. Nac. Prod. Min. (DNPM). Bol. 245, Rio, 83 p;

BORBA, A W. Inventário e avaliação quantitativa de geossitios: exemplo de aplicação ao patrimônio geológico do município de Caçapava do Sul (RS, Brasil). 2013. Pesquisas em Geociências, v. 40 (3), p. 275-294, set./dez.

BRITO, R. S. C.; SILVA, M. G.; KUYUMJIAN, R. M. (Edits.). Modelos de depósitos de cobre do Brasil e sua resposta ao Intemperismo. 2010. Brasília: CPRM, 190p.

CANTO, E.L. Minerais, minérios, metais: de onde vem? Para onde vão?. 2001. São Paulo: Moderna.

CAMACHO, L.R. Avaliação Ambiental na Mina do Cerro dos Andradas, Caçapava do Sul, RS, Brasil. 2006. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química)- Universidade Luterana do Brasil.

COSTA, A.F.U. Teste e Modelagem Geofísica da Estruturação das Associações Litotectônicas Pré-Cambrianas no Escudo Sul-riograndense. 1997. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, UFGRS, Porto Alegre, 291p.

DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J. An introduction to the rock-forming minerals. 1992. Person Prentice Hall, 2nd Edition. Cambridge,606 p.

DNPM, Departamento Nacional de Pesquisa Mineral (Brasil) **Cobre, Balanço Mineral Brasileiro 2001**.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.;LICCARDO, A.; FISCHER, A.C.; ACAUAN, R. N. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. 2003. Curso de Pós-Graduação em Geociências, UFRGS, Porto Alegre, p. 3-15.

FANDRICH, R. Modern SEM-Based Mineral Liberation Analysis. 2007. International Journal of Mineral Processing, p. 310-320.

FIGUEIREDO, B. R. Minérios e ambiente. 2000. Campinas-SP. Ed. UNICAMP.

FURTADO, S.M.A. Contribuição aos estudos petrológico, geoquímico e metalogenético da ocorrência cuprífera de Cerro dos Andradas, Caçapava do Sul-RS. 1980. Unpublished M.Sc.Thesis, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 163p.

GOLDSTEIN, J; NEWBURY D.E. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis- A text for biologist, Materials Scientist and Geologists. 1992. *Plenum Press*, New York, 2nd ed.

HARRES, M. M. Minas do Camaquã (Caçapava do Sul, RS): A Exploração do Cobre no Rio Grande do Sul. 2000 In: Minas do Camaquã, um estudo multidisciplinar. Organizado por Luiz Henrique Ronchi e Anderson Orestes Cavalcante Lobato. São Leopoldo: Ed. Unisinos, cap. 1, p. 21 - 53.

HARTMANN, L. A.; CHEMALE Jr., F.; PHILIPP, R. P. **Evolução geotectônica do Rio Grande do Sul no Pré-cambriano**. 2007. In: IANUZZI, R.; FRANTZ, J.C. (Org.). In: 50 anos de Geologia. 1 ed. Instituto de Geociências, Porto Alegre. Editora Comunicação e Identidade, v. 1, p. 97-123.

HARTMANN, L.A.; PHILIPP, R.P.; SANTOS, J.O.S.; MCNAUGHTON, N.J. Time frame of 753 680 Ma juvenile accretion during the São Gabriel orogeny, southern Brazilian Shield. 2011.Gondwana Research, v. 19, p. 84-99.

HASENACK, H; WEBER, E. Base Cartográfica Vetorial Contínua Do Rio Grande Do Sul Escala 1:50.000. 2010. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Centro de Ecologia, Laboratório de Geoprocessamento. Porto Alegre. p. 21.

Instituto Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG)/USP. Disponível em: <<u>http://www.iag.usp.br/</u> >. Acesso em: 10 de março de 2018.

KLEIN, C. & DUTROW, B. Manual de Ciência dos Minerais. 2012. 23a ed. Bookman.

LEINZ, V. & BARBOSA, A.F. **Mapa Geológico Caçapava-Lavras.** 1941. Rio Grande do Sul. Div. Prod. Min. 6: p39.

LOWELL, J.D.; GUILBERT, J.M. Lateral and Vertical Alteration-Mineralization Zoning in Porphyry Ore Deposits. 1970. Economic Geology, 65, 373-408.

MACKENZIE, W. S., & ADAMS, A. E. Atlas en color de rocas y minerales en lámina delgada. 1996. Masson.

MARTINS, G. S; FRAGOSO-CESAR, A. R. S; CARVALHO, V. O. A Zona de Cisalhamento Cerro dos Andradas e sua implicação tectônica na estratigrafia da Bacia do Camaquã (ediacarano- eocambriano do Rio Grande do Sul). 2009. In: Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos – SNET. Ouro Preto – Mg. Volume único.

MINING VENTURES BRASIL. Geologia Primavera. Relatório Interno, 2015.

PAIM, P. S. G. Minas do Camaquã, RS - Marco da história da mineração de cobre no Brasil. 2002. In: SCHOBBENHAUS, C.; CAMPOS, D.A.; QUEIROZ, E.T.; WINGE, M.; BERBERT-BORN, M.L.C. (Edits.). Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil, 1ª Ed, Brasília: DNPM/CPRM - Comissão Brasileira de Sítios Geológicos e Paleobiológicos (SIGEP), v.01, p. 501-510.

REED, S.J. B. Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology. 1996. New York, Cambridge University Press. 201p.

REISCHL, J.L. **Ocorrência Andradas Sul**. 1985. Unpublished final report, Companhia Brasileira do Cobre, Porto Alegre, RS, 37p.

REMUS, M. V. D. Metalogênese dos depósitos hidrotermais de metais-base e Au do ciclo Brasiliano no Bloco São Gabriel, RS. 1999. Unpublished PhD Thesis. Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidae Federal do Rio Grande do Sul, 167 p.

REMUS, M.V.D.; HARTMANN, L.A.; MCNAUGHTON, N.J.; GROVES, D.I.; FLETCHER, I.R.; **The link between hydrothermal epigenetic copper mineralization and the Caçapava Granite of the Brazilian Cycle in southern Brazil**. 2000. Journalof South American Earth Sciences, v. 13, p. 191-216.

RIBEIRO, M.; BOCCHI, P.R.; FIGUEIREDO FILHO, P.M.; TESSARI, R.I. **Geologiada Quadrícula de Caçapava do Sul**. 1966. Brasil. Rio de Janeiro: DNPM/DFPM, Boletim 127, 232p.

RIBEIRO, M.J. **Mapa previsional do cobre no escudo Sul-Rio-grandense.** 1978 DNPM, Geologia 3, Seção Geologia Econômica 1. Brasília, p 104.

ROBERTSON, J. & JOHSON, R. Copper deposits of Caçapava do Sul-Lavras do Sul Region. 1966. MMF-USGS - BR 8.

SILLITOE, R. H. Geology of the Los Pelambres porphyry copper deposit, Chile. 1973. Econ. Geol., v. 68, p. 1-10.

STATON, R.L. Ore Petroly. 1972. Mc-Graw Hill, New York, 714p.

STOCKES, D. Principles and practice of variable pressure: environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM). John Wiley & Sons. 2008.

TEIXEIRA, E.A. Generalidades sobre o cobre no Rio Grande do Sul. 1941. Div. Fom. Prod. Min. (DNPM), Bol. 48, Porto Alegre.

TEIXEIRA, G.; GONZALES, M. Minas do Camaquã, Município de Caçapava do Sul, RS. 1988. In: C. SHOBBENHAUS. Principais depósitos Minerais do Brasil, Vol. III - Metais básicos não ferrosos e Alumínio, DNPM, p. 34-40.

TESSARI, R.I. & GIFFONI, L.E. Geologia da região de Piratini-Pinheiro Machado-Bagé-Rio Grande do Sul. 1970. Depto. Nac. Prod. Min. (DNPM), Bol. 246, Porto Alegre, 122p.

TOURTELOT, E.B. & VINE, J.B. **Cooper deposits in sedimentar and volcanogenic rocks.** 1976. Geol. Survey Profes. Paper, Washington, (907/C): C 1-C 34.

TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.H. **Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust.** 1961. Bull. Of the Geol. Soc. of America 72: 175-192.