

Capítulo 2

Geologia da riqueza do Rio Grande do Sul em geodos de ametista e ágata

Léo Afraneo Hartmann
Instituto de Geociências, UFRGS
leo.hartmann@ufrgs.br

Resumo

Os controles geológicos da grande riqueza do Rio Grande do Sul em geodos de ametista e ágata (produção de 400 t/mês) foram estabelecidos e são similares ao longo de toda a área e estratigrafia da província basáltica Paraná. A coincidência de vários fatores geológicos propiciou a formação de muitas jazidas no grupo vulcânico, incluindo a presença de um grande aquífero sob as rochas vulcânicas, areia solta nesse aquífero, a composição quartzosa da areia, o aumento do grau geotérmico para aquecer o aquífero, a presença de rochas passíveis de alteração (o piroxênio do basalto ou o vidro do riodacito), a posição horizontal do derrame que está sendo alterado para confinar o fluido. Também atividade sísmica pode ser necessária para romper o selo e possibilitar a injeção de areia no derrame. Os geodos foram formados a 150 °C e preenchidos com quartzo e ametista (calcita, selenita) a 50 °C. Somente basaltos intensamente alterados (>2 peso% perda ao fogo) estão mineralizados. Há jazidas em vários tipos químicos de basaltos, e também em riodacitos. O controle geológico essencial para a mineralização foi a intensa alteração hidrotermal das porções mineralizadas. Essas porções podem ser identificadas na superfície pela presença de solos saturados em água, os sílica gossans.

Palavras chave: Geologia, geodos, ametista, ágata

1 | Introdução

A riqueza do Rio Grande do Sul em geodos de ametista e ágata (também calcita e selenita) está exibida na produção de 400 t/mês em Ametista do Sul (figura 1), maior produtor mundial, somente secundada pela produção em Artigas, Uruguai. A riqueza também está expressa na industrialização e comercialização distribuída em vários polos no estado, inclusive em Ametista do Sul, mas focalizada em Soledade.

O conhecimento geológico dessa riqueza é fundamental para o pleno desenvolvimento da mineração e consequente incremento da qualidade de vida da população envolvida. O minério ocorre ao longo de toda a província basáltica Paraná, que recobre a metade norte do estado e se estende por 917.000 km² do Brasil e países limítrofes (Paraguai, Argentina, Uruguai). Há produção de geodos em outros estados (Chopinzinho, Paraná; Entre Rios, Santa Catarina) e também na Argentina (Wanda) e Uruguai (Artigas), mas este trabalho descreve a geologia do minério no Rio Grande do Sul. O conhecimento atual dos controles geológicos sugere que o volume de minério presente foi apenas explorado de forma muito incipiente. Um futuro de riqueza em geodos pode ser esboçado para o estado.

Durante décadas, foi estabelecido um paradigma incorreto sobre a origem do minério, pois a origem das cavidades geólicas foi atribuída à desgasificação da lava a cerca de 1150 °C [1, 2]. Por exemplo, Leinz e Amaral [3] mencionam que: “Nos basaltos vesiculares dá-se ... o preenchimento das vesículas, formando amígdalas, que podem constituir-se de ágata, quartzo, zeólitas, ... que resultam dos últimos fluxos do magma recém-consolidado ... Belos cristais de quartzo-ametista são explorados no Rio Grande do Sul, no interior de grandes amígdalas, ocas por dentro e atapetadas internamente por cristais de quartzo-ametista.” A descrição correta dos processos epigenéticos de abertura das cavidades em temperatura de 150 °C foi feita em várias publicações, iniciada por Duarte *et al.* [4] e continuada em Duarte *et al.* [5, 6], Hartmann [7], Hartmann *et al.* [8-15], Hartmann & Silva [16], Rosenstengel & Hartmann [17]. Os dados e interpretações dos estudos liderados por Léo A. Hartmann na UFRGS constituem a base de referência para este capítulo. O objetivo é o entendimento dos controles geológicos da riqueza do estado em geodos

de ametista e ágata, de forma que geólogos e outros interessados possam usufruir do conhecimento desenvolvido.



Figura 1
Mapa geológico da província vulcânica Paraná, que abrange o Grupo Serra Geral.

2 | Metodologia

Métodos de estudo diversificados foram utilizados de forma integrada, incluindo geologia de campo, petrografia, análises químicas de centenas de amostras de rocha, análises químicas de minerais por microsonda eletrônica e *laser ablation*, isótopos estáveis de oxigênio, enxofre e carbono em rochas e minerais, geocronologia por microsonda iônica e também gama-espectrometria portátil no campo. Foram utilizados laboratórios da UFRGS, Universidade de Stuttgart e Universidade de Western Australia. Geólogos do Serviço Geológico do Brasil (CPRM) participaram de algumas atividades de campo. Todos os dados obtidos foram avaliados em computadores da UFRGS.

3 | A província vulcânica Paraná

A província é uma das maiores dos continentes e consiste de uma superposição de lavas basálticas e riodacíticas, intercaladas em alguns locais (por exemplo, Entre Rios em Santa Catarina [13]), mas geralmente com basaltos na base e topo e riodacitos no meio (por exemplo, cuesta basáltica Serra Geral [15]). Ocorrem geodos de ametista e ágata em todos os tipos de lavas; por exemplo, basalto (derrame Veia Alta, Ametista do Sul), andesito basáltico (derrame Cordillera, Artigas), andesito (derrame Catalán, Artigas) e riodacito (Caxias do Sul [18]). O minério ocorre em vários tipos químicos de basaltos definidos por Peate *et al.* [19], incluindo Gramado (baixo-Ti; derrames Catalán e Cordillera) e Pitanga (alto-Ti; derrame Veia alta).

A província é constituída principalmente por lavas pahoehoe [20], mas uma lava *aa* foi descrita em Artigas por Hartmann *et al.* [8, 9]. Da mesma forma, os minérios ocorrem principalmente em lavas pahoehoe (por exemplo, derrames Cordillera e Veia Alta), mas o derrame Catalán é do tipo *aa* e possui jazidas de classe mundial.

A província apresenta espessura máxima (1.755 m em furo de sonda) no Pontal do Paranapanema (São Paulo) e amplas extensões (entre a região de São Paulo e o norte do Rio Grande do Sul) com espessura de 500-1.000 m. A produção de escala mundial ocorre nos primeiros derrames

(derrames Catalán e Cordillera) e também em elevação estratigráfica de 1.000 m (derrame Veia Alta).

O vulcanismo teve seu clímax próximo a 135 Ma (Cretáceo Inferior), conforme datado por Ar-Ar [21] e U-Pb em zircão por SHRIMP [22] e SIMS [23] e continuidade até 119 Ma [24]. As cavidades geódicas foram formadas logo após a efusão e esfriamento de cada derrame [11], sendo preenchidas parcialmente assim que a temperatura do fluido diminuiu para cerca de 50 °C [6, 25]. A cristalização de alguns minerais continuou até os dias de hoje, principalmente calcita e possivelmente também ametista.

Dentre todas as províncias basálticas continentais, a província vulcânica Paraná apresenta uma particularidade geológica que a torna única, pois está posicionada acima do grande aquífero Guarani [26]. Outras grandes províncias, como Colúmbia River (EUA), Karoo (África do Sul) e Deccan (Índia), apresentam aquíferos muito fracos e descontínuos abaixo das rochas vulcânicas. A interpretação de dados gravimétricos sugere a presença de grande volume de rochas basálticas na forma de *sills* intrusivos na crosta, abaixo das lavas. Por exemplo, Mariani *et al.* [27] modelam a presença de 10.000 m de *sills* básicos abaixo da província vulcânica Paraná. O esfriamento dos *sills* no Cretáceo deve ter causado o aumento do grau geotérmico de toda a Bacia do Paraná, incluindo os basaltos.

4 | Formação do minério

A interpretação da gênese dos geodos de ametista e ágata exige uma avaliação inicial dos controles geológicos. Por exemplo, há minério em vários tipos químicos de basaltos e também em riocititos. Há minas produtivas em várias posições estratigráficas e ao longo de toda a distribuição areal do Grupo Serra Geral.

Várias características das lavas mineralizadas são significativas para o entendimento da gênese. Somente basaltos maciços e sem disjunção colunar são mineralizados; o derrame Cordillera apresenta disjunção colunar na parte superior do núcleo e está mineralizado apenas na parte inferior do núcleo em que não há disjunção colunar. Em nenhuma ocorrência de basalto foram observados geodos na porção do núcleo que possui disjunção

colunar. Essa descrição exige que a formação dos geodos tenha ocorrido após a formação da disjunção colunar, ou seja, abaixo de 900 °C; é conhecido que a desgasificação da lava é interrompida abaixo de 1.150 °C [28].

Em todo o Grupo Serra Geral (que constitui a província vulcânica Paraná), não há minerais descritos que tenham sido formados entre 900-200 °C, por exemplo, anfibólio, biotita ou epidoto. Os minerais que preenchem as amígdalas (antes vesículas de desgasificação da lava em alta temperatura) foram formados <150 °C (por exemplo, clinoptilolita, uma zeólita). O preenchimento parcial dos geodos com quartzo e ametista ocorreu a 50 °C. Os estudos de Gilg *et al.* [29] mostraram que o fluido (dominantemente água) que transportou os íons e depositou os minerais de sílica dos geodos teve sua origem na Formação Botucatu (aquífero Guarani). Não há zonação da mineralização ao longo do derrame [30].

Com isso, é necessário descrever um mecanismo de aporte de água quente ao derrame de basalto (ou riocacito) que ocasione intensa alteração. Basalto magmático é constituído essencialmente de plagioclásio e piroxênio, sem capacidade de deformação dúctil em baixa temperatura; a abertura de cavidade geódica requer ductilidade da rocha. Nas minas, são observadas fraturas horizontais posicionadas 1-2 m abaixo do nível mineralizado e que atingem a base dos geodos através de fraturas inclinadas; as fraturas estão preenchidas com os mesmos minerais dos geodos. Essas fraturas constituem os canais de acesso do fluido aquoso ao basalto para formação das cavidades geódicas por expansão de vapor [11].

Esse processo hidrotermal gerou intensa alteração (>60 vol.%) do basalto para minerais de baixa temperatura, principalmente esmectita e zeólitas. Em riocacitos, a alteração afeta o vidro; minérios só ocorrem em riocacitos vítreos na província. Essa alteração tornou a rocha dúctil em baixa temperatura. Cavidades foram abertas e preenchidas pelos minerais de sílica. As porções mineralizadas dos derrames basálticos possuem elevado (4-8 peso%) conteúdo de água, medido pela perda ao fogo em análises químicas. É necessário avaliar a proveniência da sílica (SiO₂) para a formação de quartzo e ametista, pois os basaltos não possuem sílica livre (quartzo).

Esse evento hidrotermal mineralizador foi o terceiro (H3) a alterar as rochas ao longo de todo o Grupo Serra Geral, e só foi possível porque dois outros eventos haviam ocorrido antes. O grande aquífero

Guarani foi confinado por cada derrame à medida que as lavas basálticas e riodacíticas extravasaram na superfície do deserto. O aumento do grau geotérmico elevou a temperatura do aquífero a 150 °C, forçando a água quente e seu vapor a ascenderem através do derrame selante. Em decorrência, a porosidade (talvez 30 %) do derrame foi selada pela precipitação de minerais em fraturas e poros (por exemplo, vesículas foram transformadas em amígdalas) nesse evento H1. Somente silicatos foram formados durante essa alteração silicática dos derrames. Não houve a precipitação de minerais de sílica.

Esse primeiro evento selante do derrame causou o aumento da pressão do fluido, que culminou no rompimento do selo e a injeção de areia, proveniente das dunas subjacentes. Esse evento H2 gerou diques, *sills* e extruditos de areia; a continuidade da percolação de água quente nessa nova porosidade ocasionou um novo selamento do derrame. Com isso, as condições geológicas ficaram maduras para a alteração lenta e continuada do derrame e a abertura das grandes cavidades. A areia (90% de quartzo) disponibilizou grande volume de sílica, já posicionada dentro do derrame de basalto, para a ação do fluido, que lixiviou a sílica e reprecipitou dentro dos geodos.

A sequência de eventos hidrotermais H1, H2 e H3 (figura 2) foi necessária para a formação e preenchimento dos geodos, e só foi possível devido à coincidência de vários fatores geológicos. É conhecido que a formação de uma jazida hidrotermal exige a coincidência de fatores. Para formar o minério, é necessária a presença de um grande aquífero sob as rochas vulcânicas, a presença de areia solta nesse aquífero, a composição quartzosa da areia, o aumento do grau geotérmico para aquecer o aquífero, a presença de rochas passíveis de alteração (o piroxênio do basalto ou o vidro do riodacito), a posição horizontal do derrame que está sendo alterado para confinar o fluido. Também atividade sísmica pode ser necessária para romper o selo e possibilitar a injeção de areia no derrame; províncias vulcânicas possuem invariavelmente atividade sísmica intensa.

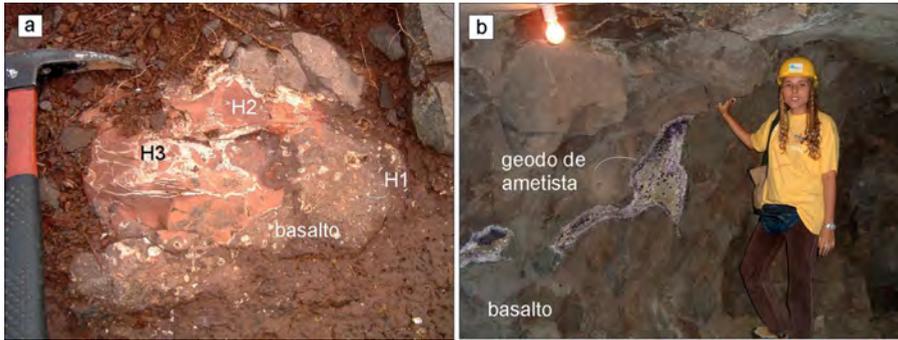


Figura 2

a) Registro dos eventos hidrotermais H1, H2 e H3 em basalto de Três Passos, Rio Grande do Sul. Zeólitas e argilas nas amígdalas registram o evento H1; um stockwork de arenito silicificado corresponde ao H2; veios interconectados de quartzo são do evento H3; b) Grandes geodos de ametista em basalto, Mina do Museu, Ametista do Sul.

No Grupo Serra Geral, esses fatores geológicos ocorreram no mesmo local em curto espaço de tempo (uma jazida de geodos). Nas demais províncias vulcânicas continentais, alguns desses fatores não ocorreram, resultando em ausência de jazidas significativas de geodos de ametista e ágata. O principal fator parece ser a presença (ou ausência) de um grande aquífero em dunas eólicas sob as rochas vulcânicas.

Na superfície do terreno, acima das jazidas, ocorrem solos ricos em esmectita, diferentes dos solos geralmente formados pela alteração de basalto e que são ricos em caulinita. Como a esmectita é expansiva, observam-se banhados e lagos nesses locais, com ausência de árvores na Mata Atlântica e grama mais verde no pampa. Esses sílica gossans são o produto final da sequência de complexos processos, iniciados com a efusão das lavas e sua alteração hidrotermal e mineralização há 135 Ma, e finalmente a intensa alteração intempérica, com a formação supergênica de sílica gossans [31] nos últimos milhões de anos.

5 | Conclusões

No Rio Grande do Sul a geologia favorável criou riqueza mineral no Grupo Serra Geral, que hoje traz maior qualidade de vida para uma parcela da população. O estado contém uma grande área de rochas vulcânicas, formadas em ambiente intraplaca e que permanecem em grande parte em posição horizontal desde o Cretáceo. O estado também possui o aquífero Guarani como riqueza de grande escala; como o aquífero está posicionado abaixo das rochas vulcânicas há 135 Ma, o seu aquecimento e interação com as rochas vulcânicas ocasionou a mineralização das rochas em geodos de ametista e ágata. A água quente e o vapor do aquífero causaram a alteração das lavas e a sua mineralização.

A procura por jazidas ainda não conhecidas deve concentrar nas porções alteradas das lavas, conforme medido pela perda ao fogo nas análises químicas, pelo alto conteúdo de esmectitas e zeólitas, e pela manifestação superficial, supergênica, do processo mineralizador, que são os sílica gossans.

Agradecimentos

Os estudos realizados contaram com o apoio financeiro de projeto de excelência PRONEX-FAPERGS/CNPq sobre minerais estratégicos do sul do Brasil, coordenado pelo autor.

Referências bibliográficas

[1] PROUST, D., FONTAINE, C.; Amethyst geodes in the basaltic flow from Triz quarry at Ametista do Sul (Rio Grande do Sul, Brazil): magmatic source of silica for the amethyst crystallizations. *Geological Magazine* 144: 731–739, 2007.

[2] MORTEANI, G., KOSTITSYN, Y., PREINFALK, C., GILG, H. A.; The genesis of the amethyst geodes at Artigas (Uruguay) and the paleohydrology of the Guarani aquifer: structural, geochemical, oxygen, carbon, strontium isotope and fluid inclusion study. *International Journal of Earth Sciences* 99: 927–947, 2010.

- [3] LEINZ, V., AMARAL, S.E.; *Geologia Geral*. Cia Editora Nacional, 6ª. Edição, cap. II – Minerais e Rochas, 1975.
- [4] DUARTE, L.C., HARTMANN, L.A., JUCHEM, P.L., MEDEIROS, J.T.N., PERTILLE, J., ARENA, K.R., DUARTE, S.K.; Epigenetic geode formation in the world class amethyst deposit of the southern Paraná Basaltic Province. *Simpósio Brasileiro de Metalogenia*. Foz do Iguaçu. CD-Rom, 6p, 2005.
- [5] DUARTE, L.C., HARTMANN, L.A., VASCONCELLOS, M.A.Z., MEDEIROS, J.T.N., THEYE, T.; 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, 2009.
- [6] DUARTE, L.C., HARTMANN, L.A., BERNER, Z., THEYE, T., MASSONE, H. J.; Stable isotope and mineralogical investigation of the genesis of amethyst geodes in the Los Catalanes gemological district, Uruguay, southernmost Paraná volcanic province. *Mineralium Deposita* 46: 239–255, 2011.
- [7] HARTMANN L.A.; *Geodos de ametista formados por água quente no tempo dos dinossauros*. Ed. Gráfica da UFRGS, Porto Alegre, 66 p, 2008.
- [8] HARTMANN, L.A., DUARTE, S.K., PERTILLE, J., TECHERA, J.; *Roteiro de campo, excursão geológica a Quaraí - Los Catalanes, Brasil e Uruguai*. UFRGS, 60 p., 2010.
- [9] HARTMANN, L.A., WILDNER, W., DUARTE, L.C., DUARTE, S.K., PERTILLE, J., ARENA, K.R., MARTINS, L.C., DIAS, N.L.; Geochemical and scintillometric characterization and correlation of amethyst geode-bearing Paraná lavas from the Quaraí and Los Catalanes districts, Brazil and Uruguay. *Geological Magazine* 147: 954–970, 2010.
- [10] HARTMANN, L.A., ARENA, K.R., DUARTE, S.K.; Geological relationships of basalts, andesites and sand injectites at the base of the Paraná volcanic province, Torres, Brazil. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 237/238: 97–111, 2012.
- [11] 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.; Sequential opening and filling of cavities forming vesicles, amygdales and giant amethyst geodes in lavas from the southern Paraná volcanic province, Brazil and Uruguay. *International Geology Review* 54: 1–14, 2012.
- [12] HARTMANN, L.A., MEDEIROS, J.T.N., PETRUZZELLIS, L.T.; Numerical simulations of amethyst geode cavity formation by ballooning of altered Paraná volcanic rocks, South America. *Geofluids* 12: 133–141, 2012.

- [13] HARTMANN, L.A., ANTUNES, L.M., ROSENSTENGEL, L.M.; Stratigraphy of amethyst-bearing lavas and fault-block structures of the Entre Rios mining district, Paraná volcanic province, southern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* (aceito para publicação), 2013.
- [14] HARTMANN, L.A., ARENA, K.R., DUARTE, S.K., PERTILLE, J.; Long distance lava correlation in the Lower Cretaceous Paraná volcanic province along the Serra Geral cuesta, southeastern Brazil. *International Journal of Earth Sciences* 102: 1655–1669, 2013.
- [15] HARTMANN, L.A., BAGGIO, S.B., DUARTE, S.K.; Decoding geochemical and gamma-spectrometric signatures from lavas and sand injectites at the base of the Paraná volcanic province, Novo Hamburgo, Brazil. *International Geology Review* 55: 510–524, 2013.
- [16] HARTMANN, L.A., SILVA, A.O.; Visita técnica - Geologia e mineração nos garimpos de Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil. *UFRGS*, 10 p., 2011.
- [17] ROSENSTENGEL, L.M., HARTMANN, L.A.; Geochemical stratigraphy of lavas and fault-block structures in the Ametista do Sul geode mining district, Paraná volcanic province, southern Brazil. *Ore Geology Reviews* 48: 332–348, 2012.
- [18] SIRTOLI, M., JUCHEM, P.L., AUGUSTIN, A.H.; Depósitos de ametista em Caxias do Sul (RS) nas rochas vulcânicas da Formação Serra Geral. *Anais do III Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados*. Cabo Frio, RJ. Sociedade Brasileira de Geologia (Núcleo RJ/ES) 1: 53–58, 2005.
- [19] PEATE, D.W., HAWKESWORTH, C.J., MANTOVANI, M.S.M.; Chemical stratigraphy of Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin of Volcanology* 55: 119–139, 1992.
- [20] WAICHEL, B.L., LIMA, E.F., LUBACHESKY, R., SOMMER, C.A.; Pahoehoe flows from the central Paraná Continental Flood Basalts. *Bulletin of Volcanology* 68: 599–610, 2006.
- [21] RENNE, P.R., ERNESTO, M., PACCA, I.G., COE, R.S., GLEN, J., PREV, M., PERRIN, M.; The age of Paraná flood volcanism, rifting of Gondwanaland, and the Jurassic–Cretaceous boundary. *Science* 258: 975–979, 1992.
- [22] PINTO, V.M., HARTMANN, L.A., SANTOS, J.O.S., MCNAUGHTON, N.J., WILDNER, W.; Zircon U–Pb geochronology from the Paraná bimodal volcanic province support a brief eruptive cycle at ~135 Ma. *Chemical Geology* 281: 93–102, 2011.
- [23] JANASI, V.A., FREITAS, V.A., HEAMAN, L.H.; The onset of flood basalt volcanism, Northern Paraná Basin, Brazil: A precise U–Pb baddeleyite/zircon age for a Chapecó-type dacite. *Earth and Planetary Science Letters* 302: 147–153, 2011.

- [24] BRÜCKMANN, M., HARTMANN, L.A., KNIJNIK, D.B., ANDRADE, R.H.P., SATO, K.; Extended duration of Paraná volcanism 135-119 Ma. XIV Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos, Chapada dos Guimarães. Sociedade Brasileira de Geologia, res., 1p, 2013.
- [25] JUCHEM, P.L.; Mineralogia, geologia e gênese dos depósitos de ametista da região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul. PhD Thesis, Universidade de São Paulo, Brazil, 1999.
- [26] ARAÚJO, L.M., FRANÇA, A.B., POTTER, P.E.; Hydrogeology of the Mercosul aquifer system in the Paraná and Chaco-Paraná Basins, South America, and comparison with the Navajo-Nugget aquifer system, USA. *Hydrological Journal* 7: 317–336, 1999.
- [27] MARIANI, P., BRAITENBERG, C., USSAMI, N.; Explaining the thick crust in Paraná basin, Brazil, with satellite GOCE-gravity observations. *Journal of South American Earth Sciences* 45: 209–223, 2013.
- [28] MARSH, B.D.; On some fundamentals of igneous petrology. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 166: 665–690, 2013.
- [29] GILG, H.A., MORTEANI, G., KOSTITSYN, Y., PREINFALK, C., GATTER, I., STRIEDER, A.J.; 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, 2003.
- [30] COMMUN-FISCHER, A., BERGER, G., POLVÉ, M., DUBOIS, M., SARDINI, P., BEAUFORT, D., FORMOSO, M.; Petrography and chemistry of SiO₂ filling phases in the amethyst geodes from the Serra Geral Formation deposit, Rio Grande do Sul, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 29: 751–760, 2010.
- [31] PERTILLE, J., HARTMANN, L.A., DUARTE, S.K., ARENA, K., ROSA, M.L.C.C., BARBOZA, E.G.; Gossan characterization in the Quaraí and Los Catalanes amethyst geode districts (Brazil and Uruguay), Paraná volcanic province, using rock geochemistry and gamma-spectrometry. *Journal of Geochemical Exploration* 124: 127–139, 2013.