

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

**EVOLUÇÃO GEOLÓGICA, GEOQUÍMICA E ISOTÓPICA
DAS MINERALIZAÇÕES DE GEODOS COM AMETISTA,
ARTIGAS, REPÚBLICA ORIENTAL DO URUGUAI**

LAUREN DA CUNHA DUARTE

ORIENTADOR – Prof. Dr. Léo Afraneo Hartmann

BANCA EXAMINADORA

**Prof. Dr. Evandro Fernandes de Lima – Instituto de Geociências, Universidade
Federal do Rio Grande do Sul**

**Prof. Dr. Luiz Henrique Ronchi – Programa de Pós-Graduação em Geologia,
Universidade do Vale do Rio dos Sinos**

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

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

Porto Alegre – 2008

Dedico esta tese a Rê.

AGRADECIMENTOS

Esta tese foi realizada com o apoio de dois projetos no âmbito do estudo de Minerais Estratégicos do Sul do Brasil em convênio entre a UFRGS e a Universität Stuttgart (CAPES-DAAD) e PRONEX-FAPERGS/CNPq. Também agradecimento aos projetos FINEP/FAPERGS - Programa em Rede de Arranjo Produtivo de Gemas e Jóias do RS - coordenados por Adelir José Strieder.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa de estudos no Brasil e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa de estudos na Alemanha, sem as quais não seria possível a realização desta tese.

Ao meu orientador Léo Afraneo Hartmann e ao Programa de Pós-Graduação em Geociências (PPGGeo), especialmente ao Roberto Pereira, Leticia Barbosa e Elen de Lima.

Agradeço a Hans-Joachim Massonne e Thomas Theye pela estrutura e apoio na Universität Stuttgart. Também a Anita Czambor, Christiane Seipelt e Morritz Schmelz. Professor Zsolt Berner, Frau Cornelia Haug e Gesine Preus pela colaboração e apoio na Universität Karlsruhe. A Joerg Renner, da Ruhr Universität (Bochum), pelo acesso ao software *Abaqus*[®].

Aos amigos e colaboradores físicos: Marcos Vasconcellos e Joacir Thadeu Medeiros. Wilson Wildner e Pedro Juchem pelas discussões aqui e em Stuttgart. Também pela companhia em terras estrangeiras, aos meus amigos Li Ying, Thet Tin Nyunt e Eliska Zackova. A minha amiga e colega Simone Zwirtes, que foi até Artigas coletar amostras de geodos. Aos colegas de sala: Cassiana, Leonardo Manara, Léo Renner, Thisi e Ju.

Pelo fundamental apoio nos trabalhos de campo em Artigas, agradeço a Fernando Barrios, Eduardo Barrios, Maria Helena Barrios e Rodolfo Barrios. Agradeço a Delmir Potrich pelo apoio em Ametista do Sul.

Ao Prof. Paul Potter que contribuiu na revisão da língua inglesa, em dois dos artigos científicos que compõem esta tese.

Minha mãe Nilza e meu pai Edu por várias coisas, mas principalmente pelo apoio com a Vi lá em Livramento. À Vitória, minha vida, que me compreende, me apóia em tudo e me dá força... espetacular!

Aos amigos de sempre Nanda e Ratão; aos irmãos Lê e Dudu; meu cunhado duplo Marcelo Bastos e minha prima Pipima.

Ao Ed, meu companheiro e meu amor, que é geólogo e sempre dava contra... exercício bárbaro!

A todos que de alguma forma contribuíram: Vielen Danke!

“... do que ter aquela velha opinião formada sobre tudo.”

(Raul Seixas)

RESUMO

O Distrito Mineiro de Artigas, no Uruguai, compreende uma das maiores jazidas de ametista e ágata de que se tem conhecimento e é comparável às jazidas da região do Alto Uruguai, próximas ao município de Ametista do Sul, Brasil. A mineralização ocorre em geodos parcialmente preenchidos por ágata, quartzo incolor, ametista e \pm calcita, que ocorrem nesta seqüência, da borda para o centro das cavidades. As rochas hospedeiras da mineralização são basaltos andesíticos da Formação Arapey, equivalente à Formação Serra Geral, no Brasil.

Na área de estudo ocorre uma seqüência de seis derrames, de composição entre basalto e andesito. As estruturas de resfriamento são dos tipos I e II, que diferem pela ausência e presença de disjunção colunar, respectivamente, na porção interna do derrame. Destes seis derrames dois são do tipo I (maciço na zona central) e portadores de minério.

Com base em observações de campo de estruturas rúpteis associadas às zonas mineralizadas, foi elaborado um modelo epigenético para a mineralização de ametista em geodos em basalto. Neste modelo, os geodos são formados após a solidificação da lava, por deformação ou dissolução do basalto, depois de alterado para argilominerais do grupo da esmectita pela interação com fluidos hidrotermais.

O preenchimento ocorre após a abertura e pelo mesmo fluido que abriu a cavidade. O fluido é meteórico, de baixa salinidade e tem composição próxima a de água pura. A temperatura do fluido é $< 200^{\circ}\text{C}$, com base na mineralogia de alteração da rocha hospedeira. A temperatura de cristalização dos minerais no interior dos geodos não ultrapassa 70°C . Esta temperatura foi calculada com base nos coeficientes de partição do oxigênio entre quartzo e água e entre calcita e água para um fluido com assinatura isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ de -5‰ . A intensa alteração hidrotermal nas rochas portadoras do minério e nos derrames, no âmbito do Distrito Mineiro de Artigas, corrobora para eventos epigenéticos relacionados com a mineralização. Isótopos de $\delta^{34}\text{S}$ nas encaixantes do minério indicam percolação de fluido em grande escala, e assinatura isotópica compatível com as unidades sedimentares subjacentes ao pacote vulcânico.

A integração dos dados obtidos sugere que os geodos de ametista foram formados após a solidificação da lava e os minerais que preenchem os geodos cristalizados por um fluido de origem meteórica.

Palavras-chave: alteração hidrotermal, minério epigenético, Artigas, isótopos estáveis, inclusões fluidas, química mineral.

ABSTRACT

The Artigas Mining District, in Uruguay, is a world-class amethyst deposit, and is comparable with those in Alto Uruguai region, Brazil (Ametista do Sul). The mineralization occurs as geodes partially filled by agate, colorless quartz and amethyst, \pm calcite, which occur in this sequence from the rim to the inner part of the cavities. The host rocks are andesitic basalts from the Arapey Formation. The study area comprises a sequence of six lava flows, including basaltic to andesitic composition. The cooling structure of the flows is type I and type II; those are differentiated by the inner part of the flow. Type II has columnar joints, whereas type I is massive. Two out of six flows are mineralized and structured as type I flows.

Based on field observations of brittle failures associated with the geode zone, an epigenetic model is elaborated for the mineralization of amethyst in geodes hosted by basalts. In this model, the geodes are formed after the flow solidifies. The cavities are formed by deformation or dissolution, after the basalt was altered to clay minerals (smectite group) by hydrothermal fluids. The filling occurred after the cavity was formed by the same fluid. The fluid is close to pure water in composition, of meteoric origin, with low salinity. The temperature is $<200^{\circ}\text{C}$, based on alteration mineralogy in the host rock. The crystallization temperature is $<70^{\circ}\text{C}$. The temperature is calculated based on fractionation coefficient of oxygen isotopes between quartz and water and between calcite and water. The value of $\delta^{18}\text{O}$ of the mineralized fluid is assumed to be -5‰ . The intensive alteration in the host rocks and in lava flows within the mining district, favors the epigenetic hypothesis related to the mineralization processes. $\delta^{34}\text{S}$ isotopes on the host rock, agree with large scale hydrothermal fluid percolation.

The data obtained suggest that the amethyst geodes were formed after the lava solidified and was filled by meteoric hydrothermal fluids.

Key-words: hydrothermal alteration, epigenetic ore, Artigas, stable isotopes, fluid inclusions, minerals chemistry

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Localização dos Distritos Mineiros de Artigas e Ametista do Sul	11
Figura 2	Localização e vias de acesso ao Distrito Mineiro de Artigas	13
Figura 3	Coluna Estratigráfica da Bacia do Paraná	21
Figura 4	Mapa geológico do Distrito Los Catalanes	24
Figura 5	Empilhamento esquemático dos derrames no Distrito Mineiro de Artigas	26
Figura 6	Estrutura dos derrames	28
Figura 7	<i>Colada</i> Catalán	29
Figura 8	<i>Colada</i> Cordillera	30
Figura 9	Estrutura do derrame proposta por Leinz (1949)	33
Figura 10	Mina do Museu Ametista Parque, em Ametista do Sul	48
Figura 11	Brechas hidráulicas na base dos geodos, Artigas	49
Figura 12	Brechas hidráulicas na base dos geodos e Juchem <i>Quarry</i> , em Idar-Oberstein	50
Figura 13	Diagrama de pressão de vapor da água	51
Figura 14	Faturamento por pressão	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Estratigrafia de Bossi & Ferrando (2001)	23
Tabela 2	Estratigrafia de Techera <i>et al.</i> (2007)	25
Tabela 3	Temperaturas obtidas por Harris (1989)	45
Tabela 4	Assinatura isotópica obtida por Scopel (1990)	46

ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DA TESE

O entendimento da evolução química, isotópica e hidrotermal da mineralização de ametista em geodos de basalto do Distrito Mineiro de Artigas no Uruguai é o tema desta tese. O **Capítulo 1** trata da caracterização do problema e objetivos do estudo, localização da área piloto e descrição dos métodos analíticos empregados.

O **Capítulo 2 aborda** a geologia e os tipos químicos da Bacia do Paraná, com ênfase na Formação Serra Geral (Fm. Arapey, no Uruguai) onde estão alojados os depósitos de ametista em geodos.

A descrição detalhada e o atual estado da arte das hipóteses aventadas para a formação dos depósitos de ametista em geodos em basalto estão no **Capítulo 3**. Neste capítulo também são mostradas as principais feições e evidências que levaram a proposição desta hipótese de trabalho.

No **Capítulo 4**, o artigo - **Epigenetic formation of giant amethyst-bearing geodes from Artigas, Uruguay, southern Paraná basaltic province** – contempla a hipótese epigenética para a abertura e preenchimento dos geodos em basaltos, tema principal desta tese de doutorado. O artigo em questão foi submetido ao periódico *Journal of Volcanology and Geothermal Research*.

No **Capítulo 5** a caracterização com base em isótopos estáveis (O, C, S) na mineralização a ágata e ametista dos geodos e também na rocha portadora do minério é o tema do artigo intitulado **Delimitation of origin and filling of giant amethyst geodes in Paraná basalts from Artigas, Uruguay, based on fluid inclusions, oxygen, carbon and sulphur isotopes**, submetido à *Mineralium Deposita*.

O **Capítulo 6** aborda as diferenças na estrutura e na mineralogia de derrames mineralizados e não mineralizados do Distrito Mineiro de Artigas e está organizado na forma do artigo **Structures, textures and alteration processes in basalt flows of the Paraná Basin, Arapey Formation, at Artigas (Uruguay), with and without amethyst geodes**, submetido ao *Journal of South America Earth Sciences*.

Considerações finais e conclusões sobre o processo epigenético para a mineralização à ametista e ágata em depósitos tipo *geodo em basalto* são parte integrante do **Capítulo 7**.

As referências bibliográficas citadas no corpo principal da tese (capítulos 1, 2, 3 e 7) estão listadas em ordem alfabética nas **referências**. As referências que constam nos artigos (capítulos 4, 5 e 6) estão organizadas ao final de cada um. A **lista de figuras** contempla as ilustrações referentes aos capítulos 1, 2, 3 e 7.

SUMÁRIO

Dedicatória	
Epígrafe	
Resumo	
Abstract	
Lista de figuras	
Lista de tabelas	
Estrutura e organização da tese	
Capítulo 1 – Introdução	10
1.1 Apresentação	11
1.2 Localização e vias de acesso	12
1.3 Objetivos	13
1.4 Metodologia	14
Capítulo 2 – Contexto geológico	19
2.1 Geologia Regional	20
2.2 Geologia Local	23
Capítulo 3 - Jazidas de geodos de ametista em basalto: gênese, estrutura, fonte do fluido e temperatura	31
3.1 Introdução	32
3.2 Gênese dos depósitos de geodos com ametista em basaltos	33
3.3 Alteração hidrotermal	37
3.4 Temperatura e origem do fluido	42
3.5 Depósitos de geodos preenchidos por ametista em basalto: introdução ao modelo epigenético e feições características	47
Capítulo 4 – <i>Epigenetic formation of amethyst-bearing geodes from Artigas, Uruguay, southern Paraná Basaltic Province</i>	54
Capítulo 5 - <i>Contribution of stable isotopes (C, O, S) and fluid inclusions to the formation and filling of giant geodes in Paraná basalts at Artigas, Uruguay</i>	86
Capítulo 6 - <i>Structures, textures and alteration processes in basalt flows of the Paraná Basin, Arapey Formation, at Artigas (Uruguay), with and without amethyst geodes</i>	121
Capítulo 7 – Discussão e conclusões	152
Referências	158
Anexo 1 – Análises química dos elementos maiores nas rochas de Artigas	
Anexo 2 – Análises químicas dos elementos menores nas rochas de Artigas	
Anexo 3 – Análises químicas dos elementos traço nas rochas de Artigas	

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

Geodos preenchidos por ametista e ágata ocorrem disseminados nas rochas vulcânicas da Fm. Serra Geral. Esta unidade ocupa uma área de aproximadamente 1.400.000 km² em territórios brasileiro, uruguaio, argentino e paraguaio. Existem dois distritos mineiros de grande importância econômica, que são reconhecidos pela qualidade das gemas e peças de coleção e pelo volume de material explorado. Estes dois distritos estão localizados próximos ao município de Ametista do Sul, no noroeste do estado do Rio Grande do Sul e do Departamento de Artigas, no nordeste do Uruguai (Fig. 1). Estes distritos ocupam uma área de aproximadamente 30-40 km² onde ocorrem jazidas com geodos mineralizados a ametista e ágata. Outro distrito mineiro importante é o de Salto do Jacuí, onde são explorados geodos preenchidos por ágata. Ocorrências de jazidas de ametista e ágata em geodo em basalto foram historicamente exploradas na região de Idar-Oberstein na Alemanha. Foram os imigrantes alemães desta região que primeiramente vieram ao Brasil em busca desta riqueza, pois já possuíam o conhecimento de exploração e já haviam exaurido as reservas economicamente exploráveis de lá.

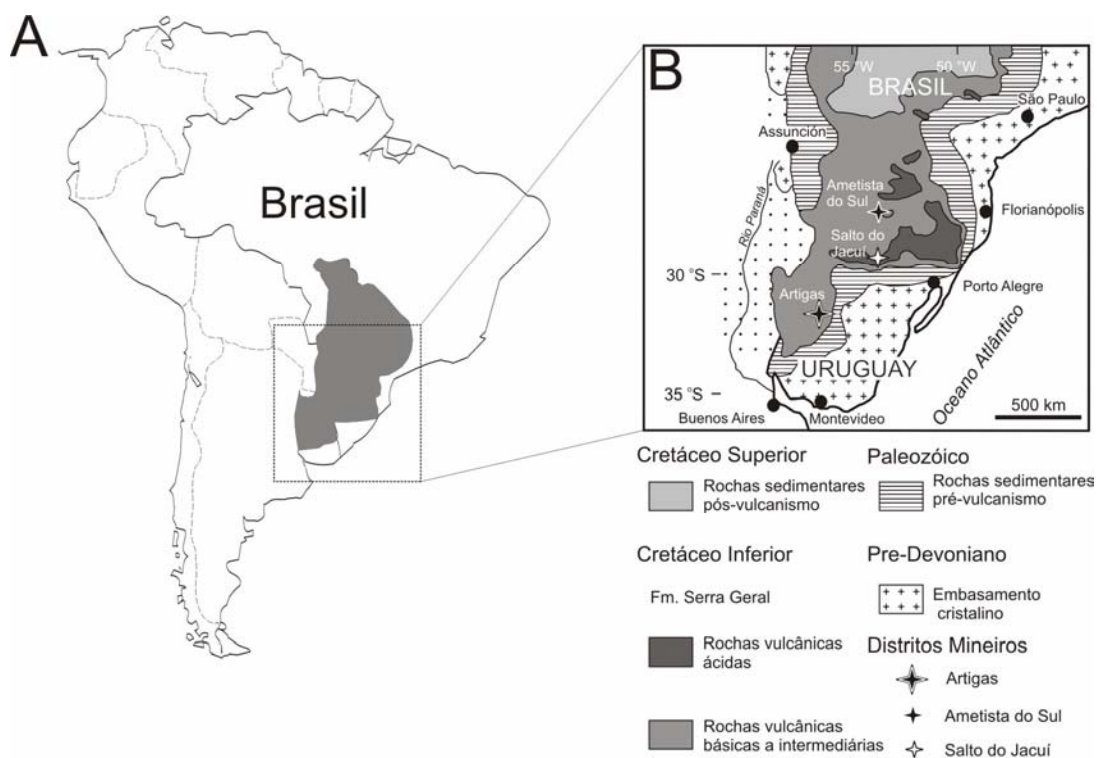


Figura 1 – (A) Localização da Bacia do Paraná na América do Sul (em cinza) e (B) esboço geológico da porção sul da Bacia do Paraná com a localização dos depósitos de ametista e ágata: Artigas (Uruguai), Ametista do Sul e Salto do Jacuí (Brasil) (modificado de Gilg *et al.*, 2003).

A mineralização de ametista e ágata preenchendo geodos em basaltos tem sua gênese historicamente relacionada ao processo de desgaseificação e colaescência de fases gasosas durante o estágio magmático. Diversos pesquisadores atuaram na região de Ametista do Sul, principalmente, na busca de esclarecer os processos e as condições de cristalização dos minerais de sílica no interior das cavidades. Destacam-se dentre vários: Gomes (1996), Scopel *et al.* (1998), Juchem (1999), Gilg *et al.* (2003), Fischer (2004) e Proust & Fontaine (2007a,b). Feições observadas durante os trabalhos de campo para definir a linha de pesquisa a ser desenvolvida nesta tese de doutoramento apontam para processos epigenéticos relacionados a fluidos hidrotermais de baixa temperatura (<150°C) envolvidos na abertura e no preenchimento das cavidades denominadas de geodos. A área de trabalho desta pesquisa é o Distrito Mineiro de Artigas, porém as evidências de processos epigenéticos foram reconhecidas em trabalhos de campo também nas regiões de Ametista do Sul (Brasil) e de Idar-Oberstein (Alemanha).

Este trabalho correlaciona as regiões de alteração hidrotermal nas rochas vulcânicas mineralizadas do Distrito Mineiro de Artigas e relacionam este processo com as áreas mineralizadas a ametista e ágata em geodos como formadas posteriormente ao resfriamento dos derrames portadores e em estágio epigenético.

1.2 – LOCALIZAÇÃO DA ÁREA E VIAS DE ACESSO

A área de estudo está situada na porção noroeste do Uruguai, próximo ao Departamento de Artigas. O Departamento de Artigas faz fronteira com o Brasil pelo município de Quaraí, onde o limite entre os países é demarcado pelo Rio Quaraí. A partir de Artigas, as vias de acesso à área são pela Ruta 30, a aproximadamente 30 km para sudeste, e por estradas secundárias (Fig. 2) que levam à região das minas na *colada* Catalán e na *colada* Cordillera. “Colada” é o termo em espanhol para derrame e será utilizado neste trabalho.

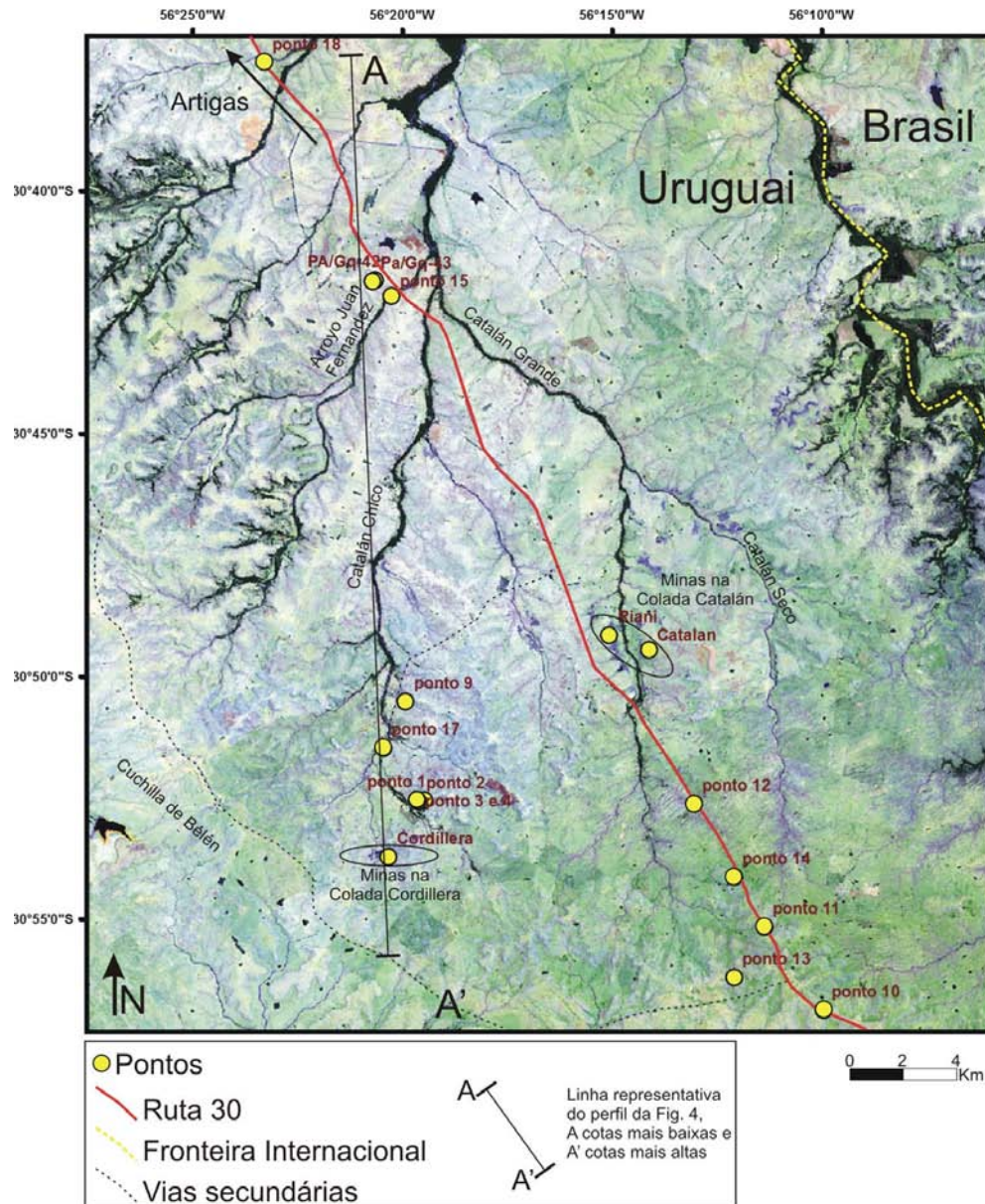


Figura 2 – Localização das duas áreas estudadas nas *coladas* Catalán e Cordillera (elipse). Vias de acesso principal e secundária da região do Distrito Mineiro de Artigas (Uruguai). A – A': perfil representativo do empilhamento estratigráfico proposto na figura 4, Capítulo 2.

1.3 – OBJETIVOS

O objetivo principal desta tese é o entendimento dos controles geológicos, geoquímicos e isotópicos das mineralizações de geodos com ametista, ocorrentes na região de Artigas, Uruguai. Também é objetivo desta tese entender a relação entre os processos de alteração hidrotermal com as rochas portadoras do minério. Geoquímica de rocha total e isotópica e inclusões fluidas contribuem para o entendimento dos processos e condições atuantes durante a abertura e o preenchimento dos geodos com ametista e ágata.

1.4 – METODOLOGIA

Neste item será descrita a sucessão de etapas de trabalho e dos métodos analíticos empregados para a resolução dos problemas.

1.4.1 – Levantamento Bibliográfico

Compilação e levantamento dos dados publicados sobre as mineralizações a ametista em geodo, além de literatura sobre estrutura e mecanismos de resfriamento, bem como da formação dos níveis vesiculares e aspectos gerais de derrames de grandes províncias basálticas conhecidas.

1.4.2 – Trabalho de campo

Nesta etapa foram visitados alguns garimpos estudados por outros pesquisadores na região de Ametista do Sul com o objetivo de reconhecer as feições já descritas na literatura para aplicar tal conhecimento na região de Artigas. A Mina do Museu “Ametista Parque” foi um dos pontos principais, pois as galerias estão limpas, iluminadas e o trabalho de exploração já foi cessado, além de a galeria ter sido rebaixada a um nível mais baixo do que as galerias de garimpos ativos e por este motivo estarem expostas feições não antes descritas.

No Distrito Mineiro de Artigas os trabalhos de campo contemplaram mapeamento para reconhecimento do número e estrutura dos derrames. Este mapeamento resultou na identificação de seis derrames, sendo dois mineralizados e quatro não mineralizados. Amostras de rocha para análise geoquímica foram coletadas com base nas diferenças de altitude da região, já que a topografia da área é aproximadamente plana e os derrames estão na posição horizontal a subhorizontal. As condições de afloramento não são muito favoráveis à coleta sistemática de todas as zonas de topo, centro e base dos derrames.

Em Idar-Oberstein na Alemanha, foram realizadas duas visitas a uma mina que hoje funciona como Museu. Esse local era uma antiga mina de exploração de geodos com ágata e ametista e hoje faz parte da *Deutsches-Edelsteinstraße* (Rua das Pedras Preciosas da Alemanha), local turístico em Idar-Oberstein onde estão abertas para visitação as antigas minas e também o museu de gemologia, o *Deutsches Edelsteinmuseum* (Museu Alemão de Pedras Preciosas). Neste museu, estão expostos geodos de ametista e ágata extraídos das minas da região. Nestes geodos foram reconhecidas feições comparáveis as que ocorrem de Artigas. Outro local visitado foi a *Juchem Quarry*. Esta local é atualmente uma pedreira, mas que já foi uma mina explorada para extração de geodos com ametista e ágata.

Lá foi observada uma seqüência de dois derrames, onde se podem reconhecer as estruturas de resfriamento e observar alguns pequenos geodos *in situ*. Na feira de minerais que ocorre em frente à pedreira, são expostos e comercializados geodos extraídos da pedreira.

1.4.3 – Análise química de rocha total

Foram coletadas 44 amostras de rocha para análise química, com o intuito de determinar os tipos de rocha e também auxiliar na separação dos derrames no Distrito Mineiro de Artigas e arredores. As análises foram obtidas junto ao ACME Analytical Laboratories, no Canadá. O método para análise dos elementos utiliza 0,200 g de amostra em pastilhas fundidas por LiBO_2 e analisadas por ICP-ES (maiores) e por ICP-MS (menores). Análises para elementos traço utilizam 0,5 g de amostras, lixiviadas com 3,0 ml de 2-2-2 HCl-HNO₃-H₂O a 95°C por uma hora. A análise foi feita por ICP-MS.

1.4.4 – Análise petrográfica

A petrografia ótica feita em microscópio de luz transmitida e refletida auxiliou no reconhecimento de feições a serem observadas em detalhe na microsonda eletrônica.

1.4.5 – Microsonda Eletrônica

Análises quantitativas foram feitas utilizando microsonda eletrônica - EPM Cameca SX-100 (*wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy – WDS*) na Universität Stuttgart. Foram feitas 42 lâminas delgadas polidas que contemplam as amostras de todos os derrames identificados na área de estudo. Uma amostra da rocha portadora dos geodos do Museu Ametista Parque, em Ametista do Sul, e uma amostra da Mina do Museu, em Idar-Oberstein foram estudadas e analisadas para fins de comparação com a área de Artigas. A rotina de trabalho para análise dos silicatos (plagioclásio e piroxênio) utilizou 15 kV de aceleração da corrente, corrente do feixe de 15 nA e diâmetro de 1 μm . Para análise dos argilominerais, zeolitas e material intersticial a corrente foi de 10 nA e diâmetro do feixe de 4 μm . O cálculo de fórmula para plagioclásio, zeolitas e argilomierais foram feitos utilizando o *software* CalcMin[®] elaborado pela Universität Stuttgart e para confecção dos gráficos o EXCEL[®]. Para o piroxênio foi utilizado o *software* MINPET[®] para cálculo da fórmula e confecção dos gráficos de composição e classificação.

Imagens de *backscaterring electron* (BSE) foram obtidas em todas as amostras analisadas para auxiliar na localização dos pontos analisados e para caracterização das texturas das rochas.

1.4.6 – Petro-física

Ensaio de petro-física foram feitos em uma amostra coletada em contato com um geodo nas minas do Sr. Riani (Fig. 2), na colada Catalán em Artigas. Os ensaios constam de teste de porosidade, permeabilidade e densidade. A porosidade é testada por fluxo de gás que passa através do corpo de prova da amostra. A permeabilidade é testada em meio saturado em água.

A amostra selecionada para estes ensaios continha aproximadamente 60% do seu volume composto por argilominerais do grupo das esmectitas e indica condições avançadas de argilização.

1.4.7 – Difração de raios-X

A mineralogia secundária e de alteração foi estudada por difratometria de raios-x na Universität Stuttgart. O equipamento utilizado foi o Difratorômetro Bruker-AXS D8 Advance[®] equipado com tubo de Cu e monocromador de grafite, que utiliza radiação $\text{Co K}\alpha$, voltagem de 40 kV e corrente de 40 nA. Foram obtidos difratogramas de rocha total e da fração argila ($<2\mu\text{m}$) separadas por centrifugação. As amostras foram analisadas na forma natural e saturadas com etileno glicol. Amostras calcinadas foram expostas à temperatura de 300°C.

1.4.8 – Inclusões fluidas

A petrografia e microtermometria das inclusões fluidas em cristais de quartzo incolor e ametista foram feitas no Laboratório de Inclusões Fluidas da Universidade do Rio dos Sinos (UNISINOS), em São Leopoldo. Nove amostras dos dois garimpos estudados foram selecionadas para confecção de lâminas bi-polidas, porém somente uma delas tinha inclusões fluidas com tamanho e tipo apropriados para os estudos de microtermometria. Platina Chaix Meca de aquecimento-resfriamento, calibrada com CO_2 e o ponto triplo da H_2O , além de padrões MERK com temperaturas de fusão conhecidas (306 e 398°C) foram utilizados para a obtenção de dados microtermométricos. A precisão das medidas é de aproximadamente 0.2°C, e a acuracidade é de $\pm 0.5^\circ\text{C}$, para temperaturas até 135°C, enquanto que para temperaturas de até 398°C é de 12°C. A salinidade foi determinada utilizando a equação de estado de Bodnar (2003).

1.4.9 – Microespectroscopia Raman

Um espectrômetro multicanal Raman foi utilizado no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O equipamento utiliza feixe de laser de He-Ne de 30 mW. A detecção utiliza refrigeração por nitrogênio CCD, modelo LN/CCD-100EB com *chip* EEV 1340x100 e controlador ST 133. O sistema de detecção está acoplado a espectrógrafo/monocromador SP500i (Acton Research) e grade de 600-g/mm. O feixe de laser tem diâmetro de 10 μm e é obtido usando uma objetiva acromática de 50X acoplada a um microscópio ótico HD25 Zeiss Axiotech. Um filtro holográfico *bandpass* é utilizado para filtrar linhas de plasma indesejáveis e a fluorescência proveniente das fontes do laser e um filtro entalhado (Kaiser Optics) para atenuar a linha de *Rayleigh*.

1.4.10 – Análises isotópicas

Análises de isótopos de oxigênio em ágata, quartzo incolor e ametista e de oxigênio e carbono em calcita foram feitas na Universität Tübingen. Para a composição isotópica do oxigênio na ágata foi utilizado o método convencional de extração de oxigênio, com uso do reagente BrF_5 , tal qual o método de Clayton & Mayeda (1963). Aproximadamente de 7,0 mg de amostra foram utilizados para a extração de oxigênio e conversão para CO_2 . A seguir as amostras foram introduzidas em no vaso de reação de Ni em fluxo de N_2 seco, e bombeadas por pelo menos duas horas antes da adição de BrF_5 . A reação foi feita a 550 °C por aproximadamente 16-18 horas. As medidas foram feitas usando espectrômetro de massa de razões isotópicas Finnigan MAT 252. A composição isotópica do oxigênio está expressa em δ , relativa ao padrão V-SMOW em permil (‰). A precisão dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ é melhor do que 0,2 ‰, quando comparada aos valores aceitáveis de $\delta^{18}\text{O}$, pela NBS-28, de 9,64 ‰. Para ametista e quartzo incolor a composição isotópica de oxigênio (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) foi medida utilizando os métodos descritos por Sharp (1990) e Rumble & Hoering (1994) onde está descrito com mais detalhe por Kasemann *et al.* (2001). Entre 0,5 a 2,0 mg de amostra são colocadas em um pequeno recipiente e bombeadas em vácuo de 10 - 6 mbar. Após ocorre prefluorinação das amostras na câmara durante a noite, onde são aquecidas utilizando CO_2 -laser numa pressão de 50 mbars de F_2 puro. O excesso de F_2 é separado do O_2 produzido pela conversão para Cl_2 utilizando KCl a 150°C. O O_2 extraído é coletado em uma peneira molecular (13X) e posteriormente expandido e analisado utilizando o espectrômetro de massa de razões isotópicas Finnigan MAT 252. A composição isotópica do oxigênio é dada em δ e expressa em relação ao V-SMOW em permil (‰). Réplicas de análises dos padrões usados

(NBS-28 quartzo e UWG-2 granada; Valley *et. al.*, 1995) têm geralmente uma precisão de $\pm 0,1$ ‰ para $\delta^{18}\text{O}$. A acuracidade dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ é comumente melhor do que 0,2‰ quando comparadas aos valores aceitáveis de NBS-28 de 9,64 ‰ e UWG-2 de 5,8‰. A composição isotópica de carbono e oxigênio em cristais de calcita foram medidas utilizando Gasbench II conectada ao espectrômetro Finnigan MAT 252. As razões isotópicas das amostras foram calibradas utilizando NBS18 ($\delta^{13}\text{C} = -5,00$; $\delta^{18}\text{O} = -2,96$ ‰, em relação ao VPDB) e NBS19 ($\delta^{13}\text{C} = 1,95$; $\delta^{18}\text{O} = -2,20$ ‰, em relação ao VPDB). A reprodutibilidade externa das medidas é melhor do que ± 0.1 ‰ para $\delta^{13}\text{C}$ e ± 0.1 ‰ para $\delta^{18}\text{O}$. Reprodutibilidade externa para a concentração de carbonato é melhor do que $\pm 5\%$.

Foram determinadas as razões isotópicas de enxofre em amostras de basaltos andesíticos hospedeiros dos geodos dos dois derrames mineralizados à ametista, em Artigas. O enxofre foi extraído de amostras pulverizadas tratadas com solução Thode (mistura de HCl, HI e H_3PO_2 ; Thode *et al.*, 1961) em vidros especialmente confeccionados para esta função. O enxofre é liberado na forma de H_2S e transferido sob condições constantes de N_2 -super, fluindo para uma vasilha com solução de acetato de Cd e capturado como CdS. A razão isotópica é medida pela técnica de fluxo contínuo por um espectrômetro de massas (Optima, Micromass UK) acoplado on-line com um analisador de elementos CSN. Em torno de 150 μg de CdS misturadas em proporções estequiométricas com V_2O_5 são colocadas em pequenas cápsulas que entram em combustão na coluna de reação do analisador de elementos em ambiente enriquecido em oxigênio. Nos elementos analisados os produtos de reação com o gás, são carregados por fluxo de He e separados pela coluna do cromatógrafo de gás antes do SO_2 purificado ser transferido para o espectrômetro de massas. Durante as medições as razões isotópicas das amostras de gás são comparadas a uma referência com razão isotópica conhecida. De todo modo, a composição isotópica do oxigênio na amostra e a do SO_2 são diferentes, nesta técnica os resultados devem ser calibrados em comparação à amostra com a razão isotópica conhecida obtida pelo mesmo método. A calibração utilize o padrão IAEA S-1, S-2 e S-3, com os resultados obtidos com um desvio em ‰ relativo ao V-CDT. Cada valor obtido é a média de três medidas independentes, com precisão de 0,2 ‰.

A concentração total de enxofre no basalto hospedeiro foi obtida por espectrometria de infravermelho não dispersivo utilizando analisador de elementos para carbono-enxofre CSA-5003 (Leybold). O limite de detecção é em torno de 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

CAPÍTULO 2

CONTEXTO GEOLÓGICO

2.1 – GEOLOGIA REGIONAL

A área de estudo está inserida na porção sul da Bacia do Paraná. A bacia em questão é parte integrante da Bacia Paraná-Etendeka que evoluiu entre o Cambriano-Ordoviciano, nos domínios do supercontinente Gondwana. Neste período houve decréscimo dos esforços atuantes nas regiões de borda e conseqüente resfriamento crustal, dando início à subsidência e deposição dos sedimentos. Esta unidade evoluiu até o Cretáceo e se desenvolveu ao longo de condições climáticas contrastantes (Zalán *et al.*, 1990; Milani, 1997; Marsh *et al.*, 2001).

Seis superseqüências delimitadas por discordâncias regionais são relacionadas por Milani (1997) (Fig. 3). Ciclos de transgressão e regressão marinha marcam três destas superseqüências, sendo as demais três o registro de períodos de deposição continental com magmatismo associado (Milani & Zalán, 1999). As superseqüências são:

1- Superseqüência Rio Ivaí – de idade ordoviciano-siluriana, como registro de um hemi-ciclo transgressivo evoluindo a uma fase marinha e está representada por espessos pacotes de arenitos arcoseanos e quartzíticos (Fm. Alto Garças) seguidos de diamictitos (Fm. Iapó) e arenitos e folhelhos micáceos fossilíferos (Fm. Vila Maria);

2- Superseqüência Paraná - registra um hemi-ciclo transgressivo durante o Devoniano, marcada por pacotes de arenito ricos em caolinita (Fm. Furnas) seguidos pela deposição de arenitos em ambiente deltaico e folhelhos fossilíferos depositados em ambiente marinho, geradores de hidrocarbonetos (Fm. Ponta Grossa);

3- Superseqüência Gondwana I - depositada ao longo do Carbonífero-Terciário, esta superseqüência marca um período de intensas modificações climáticas, que acarretou na deposição de um espesso (2.500 m) pacote sedimentar, que inclui unidades glaciais representadas por diamictitos, arenitos turbidíticos com varvitos e tillitos associados (Gr. Itararé e Fm. Aquidauana), unidades depositadas em ambiente marinho raso com influência deltaica, portadoras dos arenitos e carvões (Fm. Rio Bonito), folhelhos e siltitos (Fm. Palermo) e folhelhos betuminosos, margas, carbonatos e evaporitos (Fm. Irati). *Red-beds* encerram esta superseqüência no final do Mesozóico (Fm. Rio do Rasto);

4- Superseqüência Gondwana II - desenvolvida durante o Triássico em condições climáticas tendendo à aridez crescente e representada também por *red beds* fossilíferos fluviais e lacustres, (Fm. Santa Maria);

5- Superseqüência Gondwana III - durante o Jurássico, em ambiente desértico dominado por dunas, depositaram-se imensos campos de dunas de arenitos eólicos (Fm.

Botucatu). Na transição entre o Jurássico e o Cretáceo ocorreu a ruptura do Gondwana associada à intensa atividade magmática registrada pelos derrames basálticos (Fm. Serra Geral);

6- Superseqüência Bauru – final do Cretáceo e final dos eventos deposicionais da Bacia do Paraná. Depositados em ambientes flúvio-lacustre e eólico onde foram depositados pacotes de arenitos conglomeráticos, associados com siltitos, argilitos e calcários (Gr. Bauru).

Associadas a esta seqüência neocretácica, há eventos de magmatismo alcalino registrados no atual estado de Santa Catarina e Goiás. Ocorrem também depósitos arenosos de idade Terciária, que são representados na porção norte da bacia pela Formação Cachoeirinha, e na porção sul pela Formação Tupanciretã (Milani, 1997).

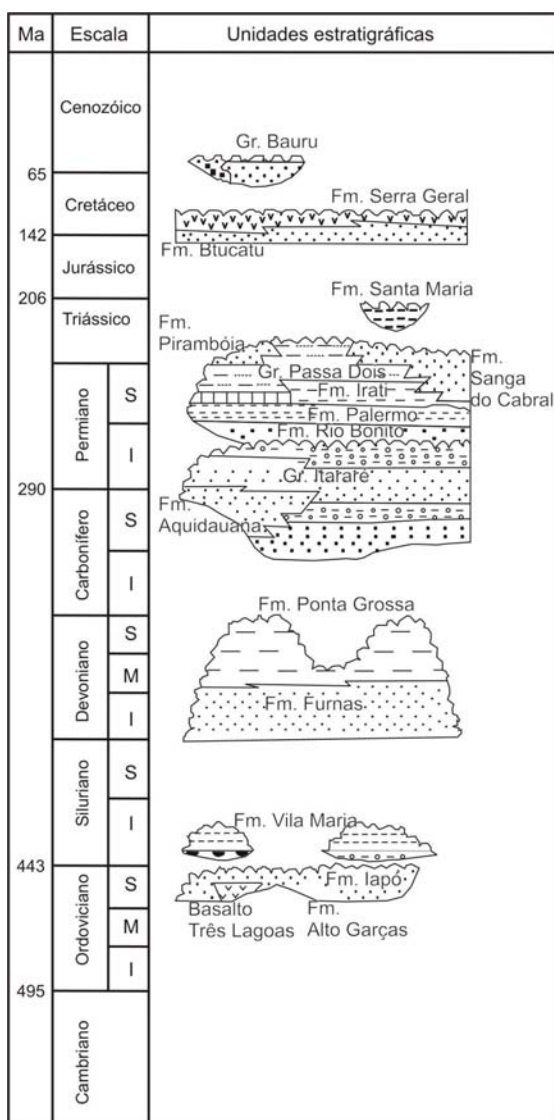


Figura 3 - Estratigrafia da Bacia do Paraná mostrando (modificado de Milani & Zalán, 1999).

Atualmente a Província Basáltica Paraná-Etedenka é representada por duas porções isoladas, sendo parte situada na América do Sul e a outra parte na Namíbia. A área ocupada é de aproximadamente 1.700.000 km². A maior parte ocupa uma área de 1.200.000 km² na América do Sul, predominantemente no Centro-Sul do Brasil, mas também partes do Uruguai, Paraguai e Argentina. A bacia tem atualmente geometria alongada segundo direção NNE-SSW e se estende por cerca de 1.750 km de comprimento com largura média de 900 km.

Representando o ciclo-final da Superseqüência Gondwana III, a Fm. Serra Geral possui as rochas encaixantes da mineralização de ametista em geodos alojados em basaltos andesíticos da região de Artigas, bem como em basaltos da região do Alto Uruguai, onde os principais garimpos estão localizados em Ametista do Sul e arredores. O distrito mineiro de Salto do Jacuí é outra localidade importante de mineralização de ágata em geodos. Os processos envolvidos na formação dos geodos são discutidos por Strieder & Heemann (2006).

As rochas vulcânicas e intrusivas são o registro de um importante período de atividade ígnea registrado entre 137-127 Ma sob influência de esforços tectônicos de direção N-NE, N-NO e E-O. O sistema intrusivo de diques e sills (e.g., Arco da Ponta Grossa) tem direção principal de N45°-65°W (Zalán *et al.*, 1990). As vulcânicas da Formação Serra Geral representam a fase final do desenvolvimento da Bacia do Paraná e a ruptura desta bacia durante a abertura do Atlântico sul. A ruptura do Gondwana é associada com a instalação de uma pluma mantélica, a de Tristão da Cunha, abaixo do supercontinente (Morgan, 1971; Richards *et al.*, 1989; White & McKenzie, 1989; Ernest & Buchan, 2001). Entretanto a existência e atuação da pluma continuam em debate (Marques *et al.*, 1999; Comin-Chiaramonti *et al.*, 2004).

O vulcanismo Serra Geral é representado atualmente por um pacote de rochas com um volume superior a 800.000 km³ e com espessuras que variam de poucos metros e atingem 1.700 m no depocentro da bacia. Dentre as rochas vulcânicas ocorrem predominantemente basaltos e basaltos andesíticos (>95 vol.%) e riódacitos a riolitos (~ 4 vol.%) (Bellieni *et al.*, 1984). Grandes extensões cobertas por rochas vulcânicas de composição basáltica formam as Províncias de Basalto de Platô, onde as mais importantes são: Karro, Paraná, Decan, Columbia River, Traps Siberianos, dentre outras.

Diferentes tipos magmáticos são reconhecidos na Formação Serra Geral e foram definidos dois grupos químicos distintos. O objetivo desta separação é tentar diferenciar as fontes e os processos de formação dos magmas (Peate *et al.*, 1992; Hawkesworth *et al.*,

1992; Peate & Hawkesworth, 1996). Os dois grupos são as rochas baixo-Ti, que incluem as séries magmáticas denominadas Gramado, Esmeralda e Ribeira e as rochas alto-Ti, que contemplam as séries Pitanga, Paranapanema e Urubici. A ocorrência dos grupos magmáticos obedece a posições geográficas distintas, sendo as rochas do grupo alto-Ti predominantes na porção norte da bacia e as do grupo baixo-Ti na porção sul. O empilhamento estratigráfico comum são as rochas do grupo baixo-Ti estarem subjacentes às rochas alto-Ti. No Uruguai, ocorre uma inversão da estratigrafia entre os derrames da Formação Serra Geral em comparação com o restante da bacia. Turner et al. (1999) ao obterem análises químicas de três furos de sondagem para pesquisa de diamantes no Uruguai reconheceram que rochas alto-Ti do tipo Paranapanema estão abaixo das rochas baixo-Ti do tipo Gramado e Esmeralda, sugerindo que os tipos magmáticos não são cronoestratigráficos para toda a extensão da bacia e de que a erupção simultânea de diferentes tipos magmáticos reflete a distribuição sub-crustal distinta das fontes do magma na litosfera.

2.2 – GEOLOGIA LOCAL

O conhecimento geológico do distrito mineiro de Artigas é restrito. Poucos trabalhos foram elaborados com a ênfase nesta região. Bossi & Ferrando (2001) apresentam na Carta Geológica do Uruguai (1:500.000) uma breve resenha da geologia na área denominada Distrito Gemológico de Los Catalanes (área equivalente à denominada nesta tese de Distrito Mineiro de Artigas). No trabalho citado, são descritos cinco derrames de lava, sendo dois portadores de geodos com ametista. Disperati *et al.* (2001) também reconhecem para a área cinco derrames de lava. Nesta tese de doutorado, seis derrames foram reconhecidos e mapeados, desde as cotas altimétricas mais baixas da área (~ 120m) até as porções mais elevadas (Cordillera de Belén, ~ 320m). Distintas interpretações estratigráficas ocorrem, não só no número de derrames, bem como nos derrames que estão mineralizados (Tabela 1).

Tabela 1 – Estratigrafia proposta por Bossi & Ferrando (2001) e por Disperati *et al.* (2001) para o Distrito Gemológico de Los Catalanes.

	Bossi & Ferrando (2001)	Disperati <i>et al.</i> (2001)
Base	Colada 2	Colada I
	Colada 3 (com extração)	Colada II (com extração)
	Colada 4	Colada III (com extração)
	Colada 5 (com extração?)	Colada IV
	Topo	Colada 6

A formação Arapey também é pouco estudada. Esta formação é equivalente à Formação Botucatu no Brasil. Os únicos registros de cartografia desta unidade são da década de 60 e início da década de 70, em mapeamento 1:100.000, feito pela *Cátedra de Geología de la Facultad de Agronomía*. Bossi & Navarro (1988) descrevem as estruturas intraderrame associadas descritas pelo projeto de mapeamento citado acima. No topo dos derrames e em contato com os sedimentos intertrápicos, foram descritas as seguintes estruturas e feições: brechas ígneas com cimento de arenito; basalto vesicular alterado intempericamente; basalto vesicular alterável e resistente aos processos de alteração intempéricos; brechas ígneas com diques e filões de arenito descendentes e nível geódico com calcedônia, quartzo e ametista.

Na fase I do projeto intitulado *Ágatas y Amatistas*, elaborado pelo DINAMIGE (Techera *et al.*, 2007), seis derrames basálticos foram reconhecidos e estão estruturados horizontalmente. A cartografia apresentada por este projeto é um pouco distinta da proposta nesta tese de doutorado. O mapa geológico está na figura 4 e a estratigrafia representada na tabela 2.

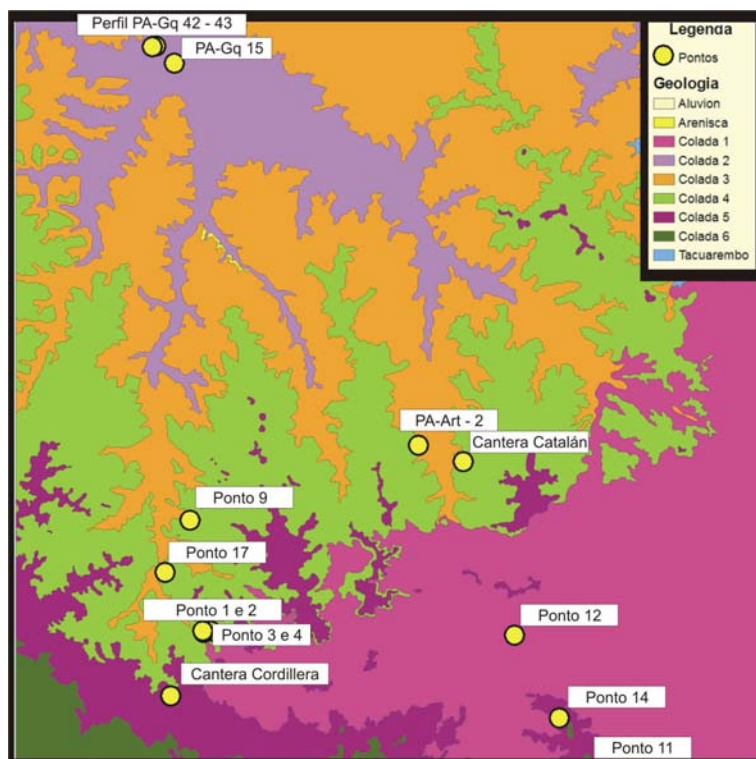


Figura 4 – Mapa Geológico para o Distrito Gemológico Los Catalanes (Techera *et al.*, 2007) com os pontos de amostragem deste estudo. O derrame 1 desta tese foi descrito nos pontos do Perfil PA-Gq 42-43 (NW).

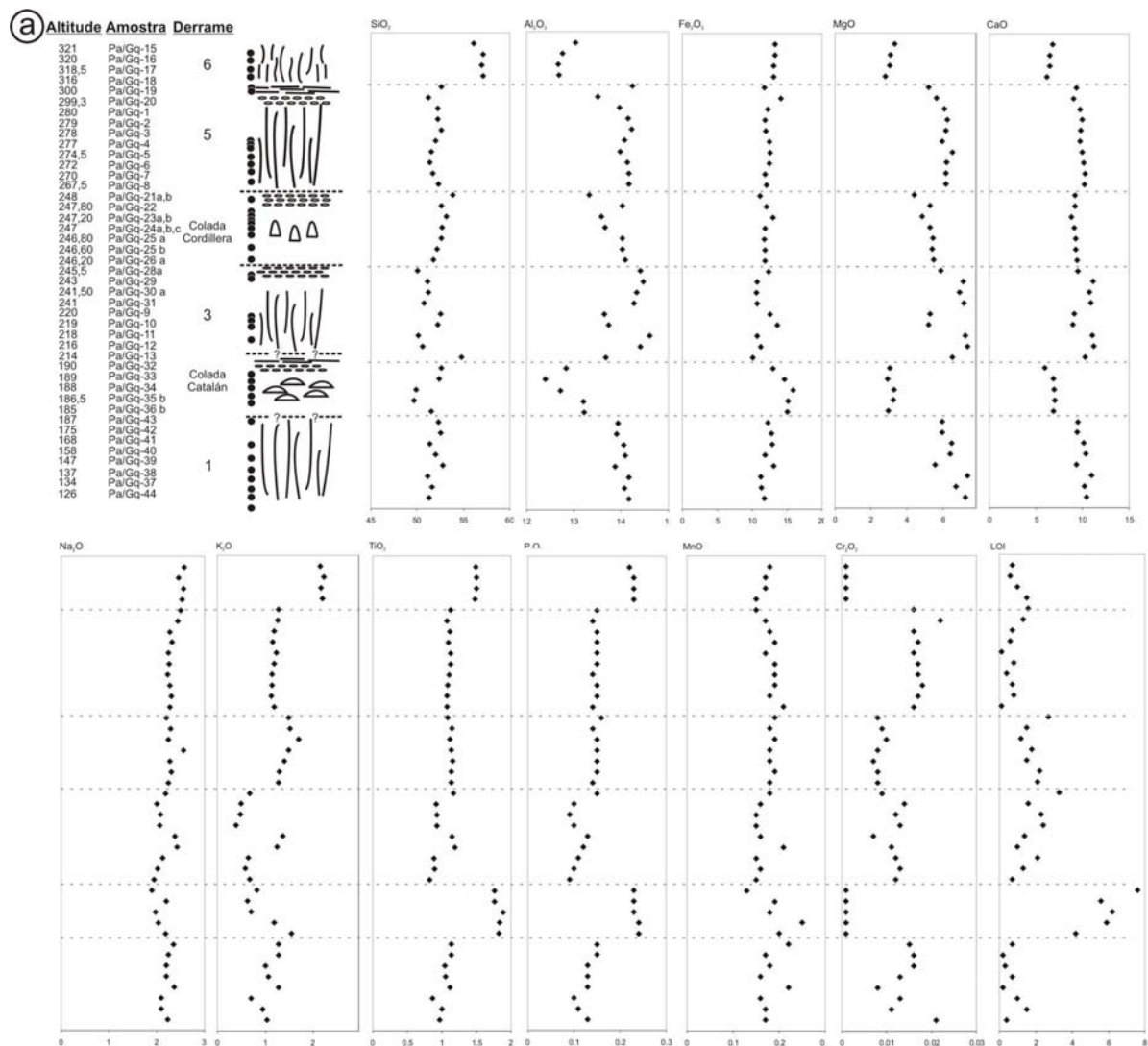
Nesta tese, os derrames de número 2 a 6, descritos por Techera *et al.* (2007) coincidem com os derrames propostos para esta tese, com pequenas diferenças de

contorno. O derrame de número 1 para esta Tese está na porção norte e aflora nas cotas altimétricas mais baixas, próximo a Artigas. O derrame 1 para Techera *et al.* (2007) fica na parte oeste do distrito mineiro e ocupa as cotas entre 220 e 270. Neste caso, o derrame 1 de Techera *et al.* (2007) não está posicionado estratigraficamente abaixo dos derrames 2, 3, 4, 5 e 6. Para a estratigrafia proposta para esta área, os derrames estão empilhados (perfil A-A' da fig. 2), sendo o derrame 1 nas cotas mais baixas e o 6 nas cotas mais altas (Cordillera de Belén).

Tabela 2 – Estratigrafia proposta por Techera *et al.* (2007) para o Distrito Gemológico Los Catalanes.

Colada	Cota	Geodos	Zonas de afloramento e morfologia	Perfil superior
6	$\geq 300/280$	Não	Cordillera de Belén (Sw da área); corilleras y “cascos” em cumbres de cerros.	Aflora nível maciço basal
5	$\leq 300/280$	Não	La Bolsa-Meneses, Cuchilla de Belén; planoa altos e “cascos” em cerros	Níveis pontuais com arenito; Vesicular/brechóide pouco desenvolvido
4 (colada Cordillera para este estudo)	≤ 240	Sim	Zona da Cordillera de Belén e sul da área, extensos planaltos	Nível vesicular brechóide Nível com geodos (2 m)
3	≤ 200	Sim	Cursos do Catalán Grande, Chico, Seco/vales e planos baixos da bacia inferior de Catalán Grande.	Níveis, blocos e filões de arenito Nível vesicular brechoide com desenvolvimento variável
2 (colada Catalán para este estudo)	≤ 170	Sim	Cursos do Catalán Chico, Seco, Vales dos cursos d’água	Níveis pontuais de arenito Nível vesicular brechóide pouco desenvolvido ou ausente Nível com geodos (1-8 m)
1	220-270	Não	Zona S-Se e E do Distrito Gemológico Los Catalanes Planos com superfícies rugosas	Níveis de arenito Macro-brecha superior

Na região do distrito mineiro de Artigas afloram basaltos andesíticos, de caráter toleítico do grupo baixo-Ti. Seis derrames foram separados com base em trabalhos de campo e em análise química obtida em rocha total (Fig. 5). A geoquímica é uma ferramenta importante, pois as condições de afloramento são desfavoráveis. Aspectos da geoquímica serão discutidos no Capítulo VII. As espessuras dos derrames foram estimadas em aproximadamente 9 a 50 m, dispostos em unidades tabulares horizontais a subhorizontais. Dentre os seis derrames, dois são os portadores de geodos com ametista. Neste trabalho os derrames portadores foram denominados de *colada* Catalán (derrame portador inferior –2) e *colada* Cordillera (derrame portador superior – 4). O termo *colada* é derrame de lava em espanhol e é usado para manter a linguagem dos mineradores na região de estudo.



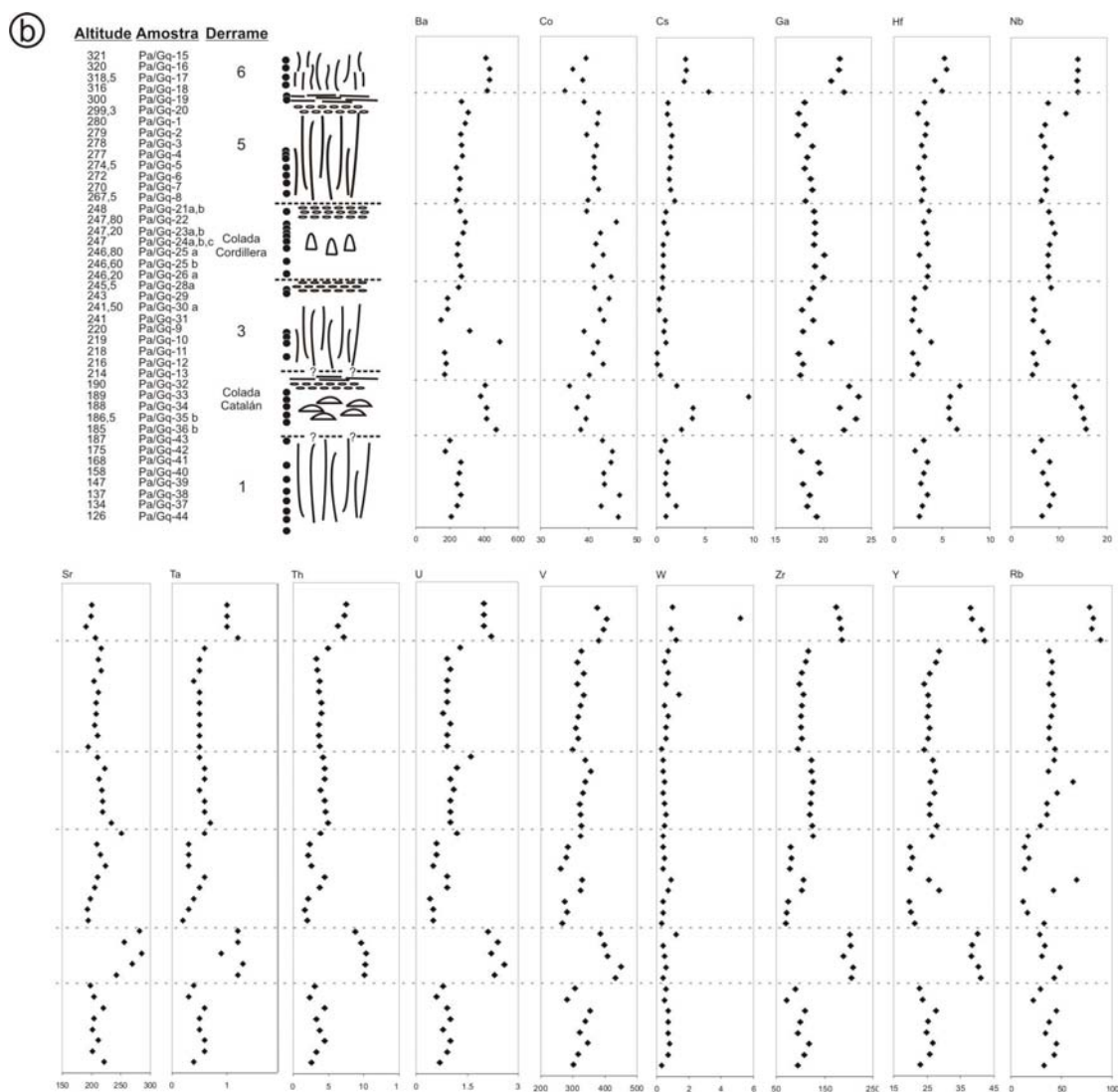


Figura 5 – Empilhamento esquemático dos seis derrames reconhecidos no Distrito Mineiro de Artigas com a distribuição dos elementos maiores (a) e traços (b).

A estrutura dos derrames na região de Artigas é comparável às estruturas descritas por Gomes (1996) para a região de Ametista do Sul - Frederico Westphalen. Duas estruturas distintas são descritas: derrames do tipo I e do tipo II. Os derrames estruturados conforme o tipo I tem espessuras entre 9 e 30 m. Os níveis vesiculares de topo e de base estão presentes e na porção central há uma zona maciça e livre de vesículas (Fig. 6a). Os derrames do tipo II são mais espessos que os do tipo I. as espessuras estimadas estão em torno de 30 a 60 m. Também ocorrem os níveis vesiculares de base e de topo. A porção central distingue os dois tipos de derrames, pois os do tipo II desenvolvem estruturas de resfriamento do tipo disjunção vertical e entablamento (Fig. 6b). Nestes derrames do tipo II a espessura do nível vesicular de topo é proporcional à espessura do derrame. A diferença

de espessura também gera diferenças significativas no tamanho de grão, tendo os do tipo II granulometria mais grossa (0,5 mm) que os do tipo I (<0,1 mm).

O tipo de estrutura desenvolvida na porção interior dos derrames dos tipos I e II imprime distinto grau de permeabilidade, sendo os do tipo II permeáveis e os do tipo I impermeáveis ou pouco permeáveis. Esta característica é importante para o desenvolvimento dos processos de alteração e fraturamento hidráulico relacionados ao processo epigenético de formação dos geodos, sugerido nesta tese.

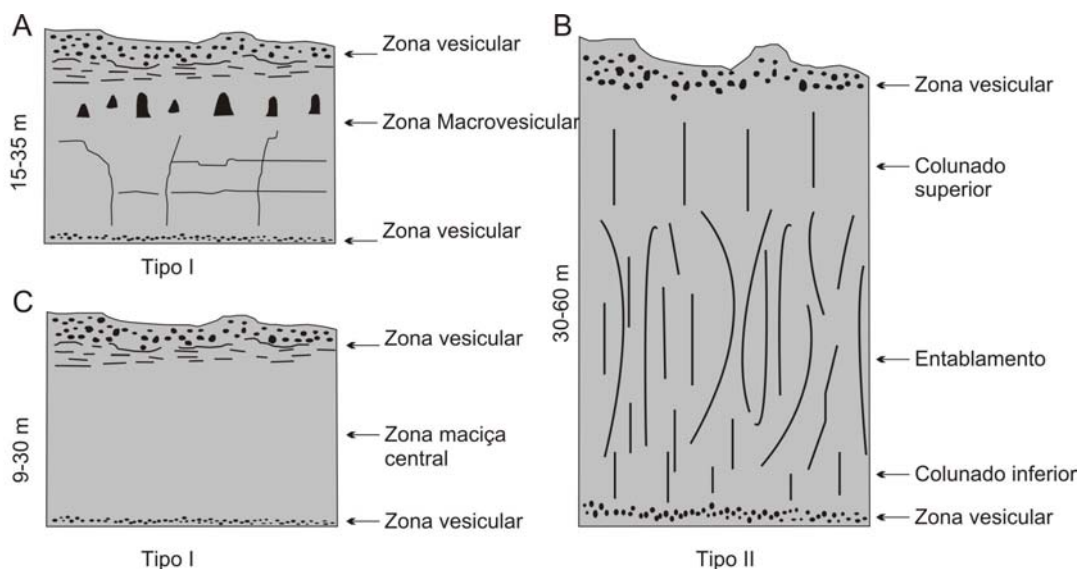


Figura 6 – Estrutura interna dos derrames no Distrito Mineiro de Ametista do Sul (a) e (b) e de Artigas (b) e (c). (a) estrutura de derrame do tipo I, descrito por Gomes (1996); (b) derrame estruturado pelo tipo II, também descrito por Gomes (1996) segundo descrições preliminares de Long and Wood (1986); (c) derrame tipo I com a estrutura maciça e sem geodos logo após o resfriamento, como proposto nesta tese.

De acordo com Gomes (1996), os derrames mineralizados do tipo I em Ametista do Sul, possuem um nível macrovesicular, que são os geodos. A autora sugere que os geodos são formados pela coalescência de fases fluidas exsolvidas do magma. Na concepção desta tese de doutorado, de que os geodos são resultados de processos epigenéticos, os derrames do tipo I são aqui interpretados com tendo a zona central maciça e livre de geodos após o resfriamento (Fig. 6c).

A *colada* Catalán tem espessura aproximada de 30 m, tendo o nível mineralizado em torno de 10 m. A porção superior deste derrame é alterada e tem disjunção horizontal bem definida, marcando a porção superior do derrame (Fig. 7). Os geodos explorados nos garimpos desta *colada* são na maioria das vezes alojados na horizontal, sendo mais compridos do que altos, tendendo a formato oblato. Estes geodos por vezes alcançam 5 m de comprimento por aproximadamente 2 m de altura (Fig. 7b). É comum nesta *colada* a

formação dos geodos nas fraturas subhorizontais, que ocorrem nos derrames mineralizados no distrito mineiro.

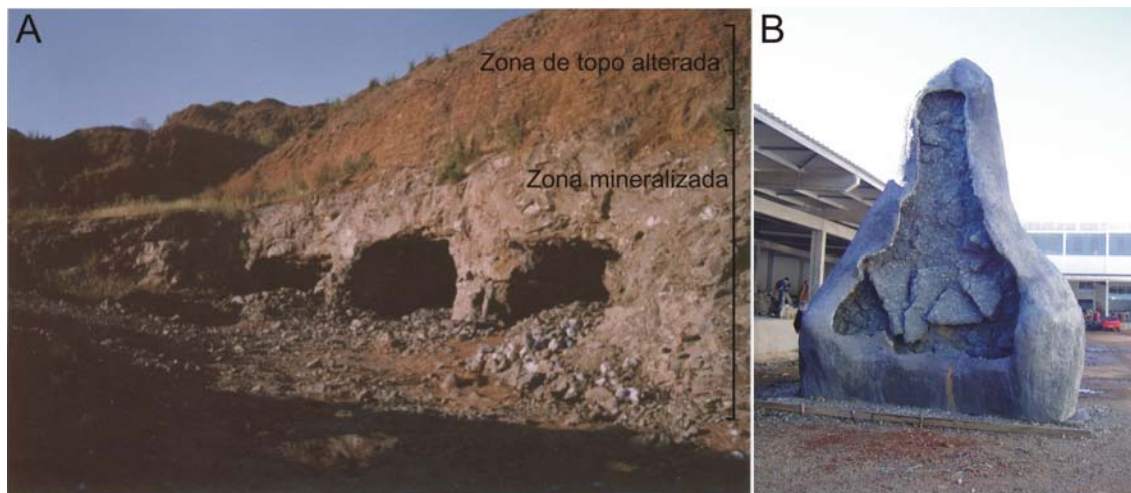


Figura 7 – Colada Catalán. (A) vista geral do garimpo de Fernando Barrios. A entrada das galerias tem aproximadamente 4 m de altura, (B) geodo de aproximadamente 5 m de comprimento, exposto nas Lojas Lodi em Soledade e retirado de garimpo da *colada* Catalán em Artigas (Foto Pedro L. Juchem). O geodo estava originalmente na mina na posição horizontal e foi montado, para venda, na posição vertical. Note os blocos de rocha cobertos por quartzo esverdeado (var. Prasiolita).

A *colada* Cordillera, tem espessura de 9 m e nível mineralizado de 2 m (Fig. 8). Os geodos nesta *colada* tendem a ter formato prolato, tipo “capelinha”, tal qual ocorre em Ametista do Sul. Os geodos em ambos os derrames estão alojados na porção central do derrame, que possui estrutura maciça. A *colada* Cordillera aflora muito bem nas minas. Neste derrame puderam ser amostrados, sistematicamente, todos os níveis estruturais: zona vesicular de topo e de base e o nível maciço com os geodos. O zoneamento dos minerais de alteração pôde ser observado. Foi constatado que a presença de esmectita ocorre em todos os níveis do derrame, enquanto que a celadonita ocorre somente nas porções mais alteradas, ou seja, na zona dos geodos e na zona vesicular de topo. A presença de celadonita é um guia prospectivo para presença de geodos mineralizados à ametista, tanto em Artigas, como no Alto Uruguai (Gomes, 1996; Scopel, 1997).



Figura 8 – Frente de mineração na *colada* Cordillera. Acima da *colada* Cordillera está o derrame estéril número 5, estruturado pelo tipo II que desenvolve disjunção colunar e entablamentos bem definidos. A entrada das galerias tem em média 2m de altura.

As diferenças existentes entre os dois derrames mineralizados constam da intensidade da alteração hidrotermal. A *colada* Catalán está mais alterada para argilominerais do grupo da esmectita do que a *colada* Cordillera. Esta característica pode ser o reflexo do maior fluxo de fluidos que percolaram por este derrame. O modelo epigenético contempla o fluxo de fluidos hidrotermais em grande escala e durante um longo período de tempo, pelo menos durante a erupção dos quatro primeiros derrames da área, pois nestes são reconhecidos, nos padrões de difração de raios-x, um conteúdo significativo de argilominerais, conforme discutido no Capítulo VII.

CAPÍTULO 3

JAZIDAS DE GEODOS DE AMETISTA EM BASALTO: GÊNESE, ESTRUTURA, FONTE DO FLUIDO E TEMPERATURA

3.1 – INTRODUÇÃO

A gênese dos geodos preenchidos por ametista e ágata na Formação Serra Geral é historicamente relacionada com a exsolução e coalescência de fases fluidas durante estágio magmático.

A idéia inicial descrita por Leinz (1949) e Franco (1952), é na verdade uma sugestão de como foram formadas as cavidades em basaltos amigdaloidais. A descrição do processo descrito por estes autores se aplica às zonas vesiculares de topo e de base dos derrames basálticos da Formação Serra Geral. Posteriormente, Szubert *et al.* (1978) e Correa *et al.* (1994) assumem que o processo descrito por Leinz (1949) e Franco (1952) é o mesmo para a formação dos geodos com ametista em basalto. Inúmeros pesquisadores atuaram na região de Ametista do Sul com o intuito de buscar feições e caracterizar o minério na busca do entendimento do modelo de exsolução proposto. Meunier *et al.* (1988), Scopel *et al.* (1998) e Juchem (1999) utilizam este modelo de base para suas pesquisas. Gilg *et al.* (2003) também utilizam a idéia de exsolução de fases gasosas para a abertura das cavidades e diferem quanto à fonte dos fluidos, propondo um modelo genético em dois estágios. Proust & Fontaine (2007a) sugerem que magmas supersaturados em água podem formar, por exsolução e coalescência de fases fluidas e imiscíveis, cavidades de grandes proporções, em temperaturas da ordem de 1150°C, sem necessidade de aporte externo de fluido.

No Uruguai, a proximidade das jazidas de ametista com o arenito da Formação Tacuarembó (equivalente à Fm. Botucatu) levou pesquisadores a sugerir que houve assimilação, fusão e dissolução da areia pela lava e que esta é a fonte de sílica para a mineralização dos geodos com ametista (Bossi & Caggiano, 1974). Um modelo semelhante foi proposto por Strieder & Heemann (2006) que estudaram os depósitos de ágata em Salto do Jacuí e reconheceram como unidade hospedeira da mineralização um basalto vesicular intrusivo. A fonte de sílica são xenólitos de arenito das unidades *intertraps* da formação Botucatu que fundiram em contato com essa unidade intrusiva e rica em voláteis.

Duarte *et al.* (2005) apresentaram uma proposta de mineralização epigenética, com a abertura e o preenchimento das cavidades ocorrendo após a solidificação da lava. Esta tese é defendida neste trabalho e será apresentada neste capítulo.

A hipótese aceita por inúmeros pesquisadores é a origem dos grandes geodos em basaltos por coalescência de bolhas de gás durante a cristalização e resfriamento da lava,

portanto em temperaturas da ordem de 1150°C. Essa hipótese será avaliada neste capítulo, que tem o objetivo de expôr o conhecimento atual sobre os processos envolvidos na formação e no preenchimento dos grandes geodos em basalto.

3.2 – GÊNESE DOS DEPÓSITOS DE GEODOS COM AMETISTA EM BASALTOS

Até o início dos trabalhos desta tese em 2004, as duas principais hipóteses relacionadas à formação dos grandes geodos em basalto eram as seguintes:

1. Formação das cavidades por coalescência de fases fluidas (1150°C);
2. Incorporação de areia pelo magma;

Os primeiros relatos da existência de cavidades em basalto, contendo ametista e calcedônia, são atribuídos a Oliveira (1889; *apud* Franco, 1952), sendo este trabalho meramente descritivo, sem aventar hipóteses sobre a gênese das cavidades. Em 1939, Maack ao estudar basaltos amigdaloidais no sul do Brasil e seus minerais de preenchimento cita a ocorrência de ametista, quartzo hialino, calcedônia, ágata e zeolitas (*apud* Franco, 1952).

Leinz (1949) estudou em detalhe os basaltos da região de Três Forquilhas, no Rio Grande do Sul e sugeriu que a estrutura dos derrames é constituída de uma zona com diáclase horizontal seguida por uma zona de 5 a 10 m de espessura rica em amígdalas. As amígdalas são normalmente elípticas e possuem o eixo menor no sentido vertical, estão ora vazias, ora preenchidas por zeolitas. O autor descreve duas partes fundamentais para a estrutura dos derrames: uma zona vítrea na base formada pelo resfriamento rápido e uma zona superior amigdaloidal, formada pelo enriquecimento em gases sob alta pressão (Fig. 9). Neste processo se formam as amígdalas, ricas em minerais secundários.

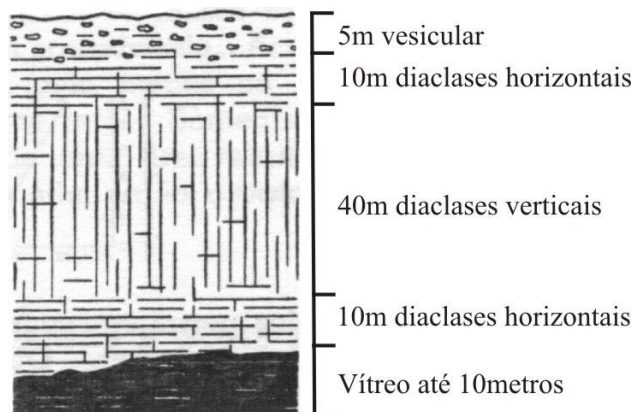


Figura 9 – Esquema das estruturas de um derrame basáltico de acordo com o perfil elaborado por Leinz (1949).

Outros autores favoráveis à idéia de exsolução de fases voláteis para a formação das cavidades foram Correa *et al.* (1994) que apontam as cavidades como o resultado da exsolução de fases gasosas liberadas durante a descompressão do magma basáltico e aprisionadas durante o resfriamento da rocha. Como tal processo estaria relacionado à razão fase gasosa/magma, a espessura do horizonte vesicular é sugerida por estes autores como indicadora de potencialidade de o derrame conter ou não conter geodos. A fonte do material silicoso que preenche os geodos não foi discutida pelos autores.

Recentemente Proust & Fontaine (2007a) sugerem que magmas supersaturados em água teriam volume de voláteis suficiente para formar os geodos. Na verdade nunca houve, até o estudo apresentado por estes autores, uma publicação de que a coalescência de fases fluidas exsolvidas durante estágio magmático era de fato responsável pela abertura das cavidades mineralizadas com ametista e ágata. Anteriormente a este estudo, diversos autores sugerem este processo como responsável pela formação das cavidades e entendem sempre o processo de abertura e de preenchimento como distintos em natureza e em tempo (Correa *et al.*, 1984; Juchem, 1999; Gilg *et al.*, 2003; Scopel *et al.*, 1998; Gomes *et al.*, 2005).

Proust & Fontaine (2007a) têm como base da pesquisa a vesicularidade dos derrames portadores de geodos com ametista em Ametista do Sul (Brasil). O magma em questão é supersaturado em água e que por si só foi suficiente para formar os geodos. Pelo que é apresentado pelos referidos autores, os voláteis podem migrar e coalescer dentro do magma após a extrusão para formar as vesículas e os geodos até que a temperatura alcance 1150 °C, considerada pelos autores como o limite para ascensão e coalescência das bolhas de gás. Os geodos ao se formarem estão parcialmente preenchidos por vapor d'água e CO₂. O derrame Triz, local do estudo, está situado a 2 km a leste de Ametista do Sul e tem 30 m de espessura, com tempo de solidificação estimado em 12 anos. A zona dos geodos teria sido formada de 3 a 4 anos após a extrusão do magma. Por este modelo, os autores entendem que a superfície livre superior do derrame, que apresenta a mais alta taxa de solidificação, funciona como barreira para as bolhas ascendentes, permitindo que a coalescência destas forme a zona vesicular com as maiores bolhas no topo do derrame.

O modelo em dois estágios proposto por Gilg *et al.* (2003) situa a formação dos geodos no estágio inicial, magmático. As cavidades são denominadas de protogeodos e formadas pela coalescência de uma fase imiscível, de menor densidade e viscosidade, exsolvida do magma. O preenchimento ocorre em estágio tardio, de temperatura muito mais baixa. A novidade deste modelo é o aporte de fluido proveniente dos arenitos da

Formação Botucatu como agente mineralizante. O fluido deposita no interior das cavidades uma seqüência de minerais, iniciando por celadonita, ágata, quartzo incolor e ametista, e por vezes calcita e gipsita. O fluido é aquoso, de origem meteórica e os minerais são cristalizados em temperaturas inferiores a 100 °C. A fonte de sílica é sugerida como sendo as porções vítreas intersticiais ou a sílica teria sido lixiviada das rochas sedimentares da Bacia do Paraná, principalmente dos arenitos da Formação Botucatu. As diferenças entre este modelo para os demais são: a fonte externa para o fluido mineralizante excluindo a contribuição de fluidos magmáticos residuais e o fator “tempo”, que distancia a formação das cavidades do seu preenchimento. Inicialmente acreditava-se que os minerais que preenchem as cavidades eram formados por soluções residuais do magma que ficaram aprisionadas (Franco, 1952). As cavidades são preenchidas normalmente por argilominerais e minerais de sílica.

Na região de Ametista do Sul, é possível observar a alteração das rochas mineralizadas para argilominerais, principalmente celadonita. A presença dessa mineralogia secundária levou Scopel (1990) a sugerir que processos hidrotermais atuaram na região e estão relacionados com o preenchimento das cavidades pré-formadas em estágio magmático, em proposta semelhante àquela publicada posteriormente por Proust & Fontaine (2007a). O evento hidrotermal afetou extensivamente a pilha de rochas vulcânicas da Bacia do Paraná (Scopel, 1990). No modelo proposto, o fluido reage com as fases primárias (vidro e olivina), incorpora elementos químicos e cristaliza as fases secundárias nos espaços vazios pré-existentes, os geodos e as vesículas. A composição isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ na calcita sugere que o fluido tem origem meteórica. A mesma autora, descreveu em estudos posteriores (Scopel, 1997; Scopel *et al.*, 1998) que a formação e o preenchimento dos geodos ocorreram pela exsolução de gás em magma supersaturado em água, descartando a colaboração de fluidos externos ao sistema magmático. O modelo proposto por é semelhante ao publicado por Proust & Fontaine (2007a). A exsolução das fases gasosas do magma foi causada pela despressurização. O rápido resfriamento no contato entre o magma quente com as bolhas de gás preservou os espaços vazios dentro da rocha, formando cavidades tubulares, alongadas na vertical ou subvertical (Proust & Fontaine, 2007a). Neste âmbito os geodos bifurcados representariam então a coalescência incompleta de bolhas de gás (Scopel, 1997).

O preenchimento das cavidades como resultado da alteração hidrotermal causada por fluidos magmáticos tardios foi publicada por Proust & Fontaine (2007b). Neste estudo, o mesmo magma supersaturado em água que formou as cavidades na mina do Triz, utilizou

somente 7% do volume disponível desse fluido para a formação das vesículas e geodos. Os 93% do volume de água restante, lixiviou e reagiu com a porção vítrea intersticial e depositou os minerais de sílica no interior dos geodos. Os autores sugerem que as cavidades foram formadas até que a temperatura alcance os 1000°C e que foram preenchidos em temperaturas da ordem de 250°C. Com a queda da temperatura de 1000°C para 250°C ocorre resfriamento da rocha que causa descompressão do fluido rico em água dentro do geodo, gerando gradientes de pressão e químico. Estes gradientes favorecem o fluxo de fluido residual e diferenciado dos locais com porosidade dictitaxítica para dentro do geodo, e neste processo gera o halo de alteração ao redor das cavidades.

Dados de balanço de massa (Scopel, 1997; Florisbal *et al.*, 2005; Proust & Fontaine 2007a) identificaram que ocorreu perda de SiO₂ (da ordem de 7 a 9 g por 100 g) durante o hidrotermalismo e também houve incremento no conteúdo de água. Esses fatores levaram à conclusão de que fluidos hidrotermais magmáticos tardios preencheram as vesículas no topo dos derrames e também os geodos na zona central dos derrames portadores de ametista.

A geração de um magma basáltico supersaturado em voláteis é aventada por Du Toit (1907, *apud* Juchem 1999) pela passagem da lava sobre um substrato saturado em água. Esta interação entre a lava e a água levaria à incorporação de voláteis que viriam a produzir acumulações de gás (coalescência) e que poderiam se estender ao longo da lava em fusão em direção ao topo do derrame. A presença de um substrato saturado em água em ambiente desértico está relacionada com ambiente de interduna. Esta idéia é de fato original e criativa, porém não se aplica ao que se descreve nos Distritos Mineiros em Ametista do Sul e também de Artigas. O fato de que há nestes dois distritos um empilhamento de mais de um derrame mineralizado, implica que ao longo do tempo, ocorra em uma mesma região geográfica, a existência deste substrato ao longo dos anos de atividade vulcânica.

No lado uruguaio da bacia, a formação dos geodos com ametista no Distrito de Artigas foi relacionada com a incorporação pela lava de areia não consolidada e a concomitante transformação dos grãos de quartzo presentes nesta areia em calcedônia, quartzo incolor e ametista (Bossi & Caggiano, 1974). Nesta região de Artigas, 92% das rochas são basaltos da Formação Arapey (equivalente à Fm. Serra Geral) e estão sobrepostos aos arenitos da Formação Tacuarembó (equivalente à Fm. Botucatu). A seguinte seqüência de processos é citada para a formação e preenchimento dos geodos:

- 1) Incorporação de areia pela lava enquanto esta ainda estava fluida;

2) Transformação do quartzo da areia em calcedônia, quartzo e ametista.

Bossi & Caggiano (1974) descrevem que a entrada de areia no sistema ocorre com a incorporação dos grãos de areia do sistema desértico ativo durante a erupção das lavas. Essa entrada de areia pôde ser feita pela porção de topo de derrame, onde a areia preencheu as zonas de brecha, ou então pela porção de base do derrame, com a areia sendo incorporada pelo fluxo de lava. Para a transformação da areia em calcedônia, quartzo incolor e ametista. A água dissolvida no magma basáltico pode solubilizar a sílica se a pressão for suficiente, formando soluções ricas em sílica que tendem a ascender e formar as cavidades que serão preenchidas tão logo a temperatura diminua. Os autores reportam a Holland (1967; *apud* Bossi & Caggiano, 1974) para afirmar que em condições de alta temperatura e pressão, a água liberada pelo magma seria capaz de dissolver grandes quantidades de sílica. Os guias prospectivos sugeridos por Bossi & Caggiano (1974) são derrames que contenham uma significativa presença de brecha no topo com veios ou filões de areia.

3.3 – ALTERAÇÃO HIDROTHERMAL

O hidrotermalismo associado às depzazidas de ametista em geodos em basalto pode ser observado nos distritos mineiros de Ametista do Sul e Artigas. Em Ametista do Sul existem estudos sobre a ação de fluidos após o estágio magmático. O entendimento da ação dos fluidos tardios magmáticos *versus* fluidos externos é difícil de ser estabelecido.

A presença de argilominerais e zeolitas em sequências vulcânicas é comumente associada com eventos de alteração hidrotermal ou reações de baixo grau metamórfico durante o soterramento da seqüência. Argilominerais são formados pela interação entre as fases primárias e a mesóstase com fluidos, sejam eles magmáticos, hidrotermais ou metamórficos. Na Formação Serra Geral, o registro de fases minerais de alteração é observado tanto nos primeiros derrames da seqüência vulcânica como nas porções mais superiores da pilha. A alteração hidrotermal relacionada com as mineralizações a ametista em basaltos da região do Alto Uruguai, e mesmo em basaltos não mineralizados foi alvo de pesquisa de Scopel (1990, 1997), Gomes (1996), Gomes *et al.* (2000) e Schenato *et al.* (2003).

Em Ametista do Sul os produtos de alteração hidrotermal estão associados aos geodos e a veios preenchidos por argilominerais, zeolitas, calcita e sílica, na forma de quartzo, opala e calcedônia (Scopel, 1990). Os veios têm preenchimento, da borda para o centro: de ferri-montmorilonita, heulandita e interestratificados saponita/clorita. A

paragênese esmectita + interestratificado saponita/clorita é característica de zonas geotermiais, e é estável entre 200 e 270 °C. A presença de zeolitas em ambientes geotermiais em basaltos toleíticos são formadas em temperaturas acima dos 100 °C (Kristmannsdóttir, 1976).

A mineralogia secundária relacionada a veios para a região de Ametista do Sul indica quatro estágios com temperaturas distintas para a estabilização da paragênese hidrotermal (Scopel, 1990):

- interestratificados saponita/clorita indicam temperatura de formação entre 200 e 270 °C;
- Fe saponitas e Ferri-montmorilonitas são formadas em temperatura entre 100 e 200 °C;
- Celadonita e zeolitas em torno de 100 °C;
- A calcita indica percolação de fluidos de baixa temperatura, entre 46 e 58 °C.

O decréscimo da temperatura de estabilização da paragênese indica a atenuação da temperatura durante os processos de alteração da mineralogia primária do basalto. Em alguns casos o comportamento é contrário, com aumento da temperatura nas fases finais (Gustavson, 2006). Neste caso, o preenchimento é relacionado a eventos de baixo grau metamórfico.

Scopel (1997) continuou o enfoque do estudo de alteração hidrotermal relacionado aos derrames mineralizados a ametista em Ametista do Sul e afirma que os argilominerais são os produtos de alteração mais comuns, enquanto zeolitas, quartzo e calcita são de ocorrência restrita. A mineralogia de alteração ocorre como preenchimento de vesículas, de geodos e também substituindo alguns dos minerais primários e a mesóstase intersticial. O estudo de derrames mineralizados por Scopel (1997) e Gomes *et al.* (2000) distinguem a mineralogia secundária para cada nível estrutural do derrame:

1. Basalto maciço – neste nível a augita e o plagioclásio estão pouco alterados, 10% das olivinas estão alteradas para esmectita trioctaédrica e interestratificados clorita-saponita (interestratificado irregular) com 20% de camadas expansíveis. A mesóstase está alterada para a mesma mineralogia;
2. Basalto com vesículas finas – correspondentes ao nível vesicular de base e também a base do nível vesicular do topo. O plagioclásio está intacto enquanto a augita está alterada nos planos de clivagem. A olivina e a mesóstase têm como produto de alteração uma mistura de saponita, interestratificado clorita-saponita e celadonita.

A diferença entre este nível e o nível maciço é ter mais camadas expansíveis (40%) no interestratificado clorita-saponita e também mistura de celadonita-nontronita preenchendo vesículas milimétricas;

3. Basalto com vesículas grandes – zona que corresponde ao topo do nível vesicular de topo. Alteração intensa do piroxênio para interestratificado clorita-saponita e esmectita trioctaédrica. A olivina está completamente alterada para esmectita trioctaédrica, interestratificado clorita-saponita, com 80% de saponita, e celadonita. Nos espaços intergranulares é descrita a mesma mineralogia. Nas vesículas foram identificadas duas situações distintas de preenchimento, sendo da borda para o centro: (1) celadonita, seguida de nontronita e quartzo e (2) mistura de nontronita e celadonita, seguida de montmorilonita e zeolita cálcica;
4. Geodos com ametista - da zona externa para a interna separam-se 4 zonas: parede externa (1mm de espessura) composta por saponita + celadonita; seguida de uma fina camada de cor branca que é intercalação de calcita, quartzo microcristalino, calcedônia e argilominerais; auréola de calcedônia com aproximadamente 2 cm de espessura e na zona interna quartzo incolor passando para ametista.

A contribuição de fluidos meteóricos na alteração inicial da rocha seria pouco provável, pois a água magmática que passa a condições de supersaturação na superfície permaneceria dissolvida no magma e reagiria com a rocha promovendo a alteração dos minerais primários e também proporcionando a precipitação de algumas fases minerais nos espaços intersticiais, sendo o restante desta água magmática exsolvida e trapeada na forma de vesículas e geodos (Scopel, 1997). Um dos argumentos para que o único fluido presente seja magmático é a não homogeneização das fases de alteração presentes na rocha e nas vesículas. Conforme sugerido por Scopel (1997) - se durante o processo de alteração tivesse ocorrido entrada de fluido meteórico o material de alteração da rocha e das vesículas nos diferentes níveis seria o mesmo. Porém deve-se observar que a permeabilidade e a porosidade da rocha são heterogêneas, o que pode favorecer o fluxo de fluido em determinados locais.

Um estudo sob o ponto de vista de metamorfismo de baixo grau em basaltos (Gustavson, 2006) demonstra que o preenchimento por minerais distintos em vesículas de um mesmo derrame pode ser correlacionado com as dimensões das vesículas e assim, não descartar a participação de fluidos hidrotermais externos ao sistema associados as mineralizações a ametista. Vesículas de pequenas dimensões tendem a ser preenchidas

pelos produtos de alteração iniciais, sendo completamente preenchidas, enquanto que vesículas com dimensões um pouco maiores mostram preenchimento mais completo, com fases minerais posteriores, de mais alta temperatura, segundo esta autora. Por este ponto de vista, a diferença entre o preenchimento das vesículas é uma questão de tamanho e não está associado à alteração por fluidos magmáticos tardios. Está hipótese não descarta a presença de fluidos meteóricos atuantes no processo hidrotermal.

O estudo da alteração em derrames não mineralizados também é descrita por Gomes *et al.* (2000). Nos derrames não mineralizados do tipo II, os argilominerais são separados conforme seus sítios de ocorrência:

1. Como alteração de minerais primários: o piroxênio e a olivina estão alterados para esmectitas trioctaédricas nos níveis vesiculares. No nível central maciço, a alteração dos minerais primários não é intensa, o que tornou difícil a identificação das fases minerais de alteração;
2. Argilominerais cristalizados nos espaços intersticiais: ocorrem diversos tipos de preenchimento: (1) somente argilominerais, (2) argilominerais + quartzo, (3) argilominerais + quartzo + K-feldspato e (4) argilominerais + quartzo + K-feldspato + albita. Os argilominerais presentes são esmectitas trioctaédricas e interestratificado clorita-saponita.
3. Preenchendo vesículas: uma camada pouco espessa recobrimo as paredes das cavidades preenchidas por quartzo, calcita e zeolitas, sendo que em algumas somente ocorrem argilominerais do tipo esmectita. A celadonita ocorre somente no topo do nível vesicular.
4. Preenchendo fraturas: microfraturas preenchidas por esmectita, fraturas de resfriamento preenchidas por quartzo e argilominerais, tipo esmectita e interestratificado clorita-saponita, e secundariamente por calcita, cobre nativo e anidrita. Nas fraturas tardias ocorrem calcita, zeolitas e esmectitas trioctaédricas.

A principal diferença entre os dois tipos de derrame é a presença de celadonita. Nos derrames do tipo II, esmectitas trioctaédricas predominam nos níveis vesiculares e interestratificados clorita-saponita no nível central, sugerindo que as esmectitas foram formadas em condições de resfriamento rápido, enquanto os interestratificados clorita-saponita cristalizaram sob regime mais lento de resfriamento (Gomes *et al.*, 2000). Nos derrames do tipo I os sítios de ocorrência dos argilominerais, com esmectita trioctaédrica e interestratificado clorita-saponita como alteração de minerais primários e preenchendo os

espaços intersticiais e celadonita e nontronita preenchendo vesículas e geodos, é relacionado ao microsistema petrográfico da rocha (Gomes *et al.*, 2000).

A idéia apresentada em Gomes *et al.* (2000) é de que a alteração hidrotermal está relacionada com o magmatismo, ou mesmo com o estágio pós-magmático, devido ao fato de que atribuí as diferenças encontradas na mineralogia de alteração à taxa de resfriamento distinta em diferentes níveis do derrame tipo II, principalmente.

Outro caso estudado é da alteração hidrotermal em um derrame espesso de 45 m e o primeiro da pilha vulcânica da Formação Serra Geral, próximo à Estância Velha, Rio Grande do Sul (Brasil). Este derrame está em contato com arenitos da Formação Botucatu e foi dividido em três níveis distintos: LVZ (zona vesicular inferior) que é a zona vesicular da base com 10 a 20 cm de espessura; IMZ (zona maciça central) com 30 m de espessura e ausência de vesículas e a UVZ (zona vesicular de topo) com 15 m de espessura e zonação de vesículas maiores e menos abundantes na base, que gradam para vesículas menores e mais abundantes no topo (Schenato *et al.*, 2003).

Na zona vesicular inferior (LVZ) a mineralogia de alteração é somente esmectita, do tipo saponita. Este mineral é o produto de alteração da mesóstase e dos cristais de olivina. Na zona maciça central (IMZ) somente argilominerais do tipo interestratificados clorita-saponita ocorrem alterando a mesóstase. Na zona vesicular de topo (UVZ), a saponita é o produto de alteração do material da mesóstase e a olivina é alterada para celadonita. Nesta zona o preenchimento das vesículas é de celadonita, saponita e interestratificado clorita-saponita, da borda para o centro. O plagioclásio é alterado para zeolitas, as quais também ocorrem como fase de preenchimento final dos espaços intersticiais e das vesículas (Schenato *et al.*, 2003). Os autores atribuem a mineralogia de alteração encontrada nos diferentes níveis e sítios deste derrame espesso à história de resfriamento do mesmo, onde na parte central do derrame, por exemplo, com o resfriamento mais lento da lava, se formam argilominerais do tipo interestratificado clorita-saponita. A interpretação de que os minerais de alteração são formados durante o estágio de resfriamento do magma, é a mesma abordada por Gomes *et al.* (2000). Como também ocorrem interestratificados do tipo clorita-saponita nas zonas mais permeáveis do derrame, como na zona vesicular de topo, a alternativa é de que o material de alteração seja resultado de metamorfismo de baixo grau (Schenato *et al.*, 2003). Os autores sugerem ainda que os argilominerais possam representar os produtos de fases tardi-magmáticas e não a alteração de fases minerais ou da fase vítrea pré-existente.

Os produtos de alteração hidrotermal dos basaltos da Formação Serra Geral é considerada pelos autores citados, como resultado da reação entre as fases minerais primárias com os fluidos residuais do magmatismo ou por fluidos externos nas zonas mais permeáveis, como na zona vesicular de topo.

Há dificuldade em determinar o que seriam os produtos gerados por fluidos da fase tardi-magmática e o que seriam os produtos de alteração por fluidos hidrotermais externos, ou mesmo se representam reações metamórficas de baixo grau durante soterramento da seqüência.

3.4 – TEMPERATURA E ORIGEM DO FLUIDO

A temperatura de formação dos minerais que preenchem os geodos foi alvo de inúmeras pesquisas que apontam para um amplo intervalo. As estimativas de temperatura de formação para os minerais no interior das cavidades em rochas basálticas são baseadas em cálculos que utilizam a assinatura isotópica do minério e também estudos de microtermometria de inclusões fluidas.

Para o cálculo da temperatura utilizando-se isótopos de oxigênio, é necessário que se atribua uma assinatura isotópica para o então fluido mineralizante. Normalmente, os estudos de inclusões fluidas indicam o tipo de fluido presente à época da mineralização, indicando assim que assinatura isotópica seria esperada para tal. Porém, a temperatura obtida por este método é uma aproximação. A temperatura obtida por microtermometria de inclusões fluidas é também uma aproximação e normalmente resultam em um amplo intervalo, devido ao fato de que muitos autores argumentam metaestabilidade do fluido aquoso nas inclusões monofásicas, que são a maioria neste tipo de minério.

A região do Distrito Mineiro de Ametista do Sul também serve como base para o entendimento das mineralizações no Distrito Mineiro de Artigas no que diz respeito ao tipo de fluido. Estudos de microtermometria de inclusões fluidas em cristais de ametista da região do Alto Uruguai (Ametista do Sul) apontam distintas temperaturas para a cristalização: 120 e 220 °C (Scopel, 1990). As temperaturas mais elevadas foram obtidas por ensaios microtermométricos em inclusões fluidas bifásicas, formadas de uma fase vapor e uma líquida, que indica fluidos de salinidade em torno de 1,4% eq. NaCl e temperaturas de homogeneização dos fluidos entre 152 e 238 °C (Scopel, 1997). Temperaturas de homogeneização entre 204 e 238 °C são obtidas em inclusões fluidas pseudo-secundárias, que preenchem fraturas cicatrizadas. O fluido traçado neste tipo de situação representa uma composição muito próxima a do fluido original (Roedder, 1984).

Contraditoriamente, Juchem (1999) estudou as inclusões fluidas presentes em cristais de ametista da região do Alto Uruguai e constatou que são predominantes as inclusões do tipo monofásicas. As inclusões fluidas bifásicas do tipo H₂O líquido + vapor são muito raras. Ensaio de microtermometria sugerem que o fluido é aquoso, de baixa salinidade e metaestável, indicado por comportamento variável durante os experimentos.

Também para Ametista do Sul, outra autora reconhece o predomínio de inclusões monofásicas (Fischer, 2004). Para o cálculo da salinidade esta autora procedeu com nucleação artificial de bolha de vapor, por estocagem em congelador a -5 °C ou pelo método de fluxo de gás N₂, anulando assim a pressão interna do fluido. Após esse procedimento, ensaios de microtermometria foram realizados e a fusão do gelo foi observada entre -3,6 e -0,5 °C, indicando também um fluido de baixa salinidade: entre 0,9% e 5,9% eq. NaCl. A autora interpreta que tal salinidade é esperada para fluidos originados em maior profundidade do que simplesmente fluidos resultantes de infiltração de água meteórica. A colaboração de fluidos de origem magmática e também a mistura deste fluido com um outro de origem meteórica, de temperatura mais baixa é aventada. A temperatura de homogeneização ocorreu na fase líquida e os valores para temperatura de cristalização em torno de 66 °C a 230°C. O predomínio de inclusões monofásicas em quartzo e ametista é citado por Fischer (2004) como característica de minerais formados em ambiente de baixa temperatura, entre 40-50°C. Os dados de microtermometria sugerem que o quartzo e a ametista formados no interior dos geodos cristalizaram em um ambiente de muito baixa temperatura, submerso em fluido aquoso, com salinidade baixa a moderada. A autora conclui que um fluido quente reagiu com os basaltos hospedeiros da mineralização, tornando-se enriquecido em sílica, admitindo que provavelmente a mistura entre um fluido de origem magmática com a água meteórica, desencadeou a deposição dos minerais de sílica no interior dos geodos.

Gilg *et al.* (2003) também utilizaram estudos de inclusões fluidas em ametista e quartzo incolor para a região de Ametista do Sul. Estes autores reconheceram também o predomínio de inclusões monofásicas à temperatura ambiente. Os autores discutem que a salinidade obtida em inclusões fluidas monofásicas, em ausência de fase vapor, não pode ser quantificada, devido ao fato de que a primeira e a última fusão não dependem somente da composição do sal e seu conteúdo, mas também da pressão interna da inclusão (*e.g.*, Goldstein & Reynolds, 1994). Porém reportam dados da literatura (Arnold, 1986; Goldstein & Reynolds, 1994) de que inclusões monofásicas são aprisionadas em ambientes de baixa temperatura, entre 50 e 80°C. Muito raras inclusões bifásicas (líquido + vapor)

foram identificadas. Estas ocorrem em trilhas de inclusões pseudo-secundárias no quartzo incolor, com razão de volume da fase vapor, variada e com feições de *necking down* (estrangulamento) e ainda ocorrendo juntamente com inclusões monofásicas líquidas. A homogeneização deste tipo de inclusões ocorreu entre 95 e 98 °C, porém, se a fase vapor destas inclusões foi formada durante os fenômenos de *necking down*, a temperatura obtida representaria a temperatura máxima de aprisionamento. A fusão final ocorreu entre -0,9 e -0,8 °C, similar aos dados obtidos na maioria das inclusões monofásicas. A salinidade estimada pelos autores para estas inclusões é menos de 2% eq. NaCl.

Pelos dados apresentados nos estudos acima relatados pode-se dizer que o fluido que precipitou os minerais de sílica no interior das cavidades era de baixa salinidade e baixa temperatura (<100 °C). O predomínio de inclusões monofásicas sugere temperaturas de cristalização bem baixas, excluindo-se o estudo apresentado por Scopel (1997) que sugere para a formação da ametista, temperaturas da ordem de 200 °C.

Definido o fluido com base nos estudos de inclusões fluidas, o cálculo da temperatura de cristalização e a fonte do fluido mineralizante podem ser obtidos com a utilização de isótopos estáveis, principalmente o oxigênio. Diversos autores utilizaram esta técnica em depósitos de ametista e ágata do tipo geodo em basalto em diversas regiões.

Fallick *et al.* (1985) obtiveram dados de $\delta^{18}\text{O}$ em silicatos e δD em água removida por processo de pirólise (acima de 120 °C) de ágatas em rochas vulcânicas Devonianas da Escócia. Nas 13 amostras analisadas para as rochas Devonianas os valores obtidos para $\delta^{18}\text{O}$ estão entre 20 e 26‰ e δD entre -60 e -110 ‰. Os dados de δD versus $\delta^{18}\text{O}$ mostram forte correlação. Os autores sugerem que a água analisada é relacionada aos fluidos finais atuantes durante a deposição da ágata e que no mínimo um dos componentes do fluido é meteórico. A temperatura obtida pelos autores para a formação da ágata foi de 63 °C.

Isótopos de oxigênio em ágata e quartzo formados em cavidades em quartzo-latitos na Namíbia, pertencentes à Formação Etedenka, foram analisados para obter a temperatura de formação da ágata e também a temperatura da alteração presente na rocha hospedeira (Harris, 1989). Os valores encontrados por este autor estão entre 20,41 ‰ a 28,87 ‰. As temperaturas estimadas utilizando diferentes valores de $\delta^{18}\text{O}$ para o fluido mineralizante estão entre 26 °C a 169 °C (Tab. 3). O autor salienta que há diferença de aproximadamente 3 ‰, para valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre quartzo e quartzo microcristalino, sugerindo que esta diferença possa estar relacionada a três diferentes fatores:

1. Fracionamento isotópico distinto entre quartzo-H₂O e quartzo microcristalino-H₂O

2. O quartzo microcristalino teria sido depositado em temperaturas mais baixas do que o quartzo;
3. O quartzo microcristalino teria sido cristalizado por fluido aquoso em estado líquido, enquanto o quartzo por fluido aquoso em estado vapor, visto que água no estado líquido é isotopicamente mais pesada do que no estado vapor quando as duas fases estão em equilíbrio, como por exemplo, durante condensação ou *boiling*.

O fator de fracionamento de 3 ‰ entre H₂O em estado líquido e vapor ocorre em torno de 120 °C, e a co-existência entre estas duas fases acima dos 100 °C. Durante a formação da ágata, H₂O no estado líquido e vapor coexistiam, sugerindo temperatura de formação superior a 100 °C e sendo esse o mecanismo responsável pela saturação do fluido em sílica (Harris, 1989).

Tabela 3 – Dados isotópicos e cálculo da temperatura, obtidos por Harris (1989) para ágatas da Namíbia.

$\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}} (\text{‰})$	$T_{\text{max}} (\text{°C})$	$T_{\text{min}} (\text{°C})$
- 6	67	26
- 3	85	39
0	108	53
+ 6	169	89

Saunders (1990) discute os resultados obtidos por Harris (1989). Para este autor, o cálculo de temperatura utilizando $\delta^{18}\text{O}$ pode mostrar intervalos distintos do real, por desconhecer os valores de $\delta^{18}\text{O}$ para o fluido na época da mineralização. Descreve ainda que se o intervalo proposto por Harris (1989), que foi estimado entre 26-169 °C, processos de *boiling* não ocorreriam se a temperatura fosse a menor do range, e mesmo utilizando o valores de $\delta^{18}\text{O}$ para a água meteórica atual da região, a temperatura estimada estaria entre 39-85 °C. Saunders (1990) afirma ainda que não existe evidência de *boiling*, tal como presença de brecha nas fases pré-formadas. O autor sugere que o fluido mineralizante se enriqueceu em sílica em profundidade, resultando na nucleação de partículas de sílica coloidal enquanto do transporte até as cavidades para precipitar ágata. A supersaturação pode ter ocorrido devido a *boiling* em profundidade, por resfriamento rápido, por reação do fluido aquoso quente com o vidro vulcânico intersticial, ou mesmo combinação de mais de um desses processos, onde, o fluido saturado em sílica depositaria sílica coloidal dentro das cavidades, enquanto que o quartzo cristalino precipitaria mais lentamente, desencadeado pela mistura do fluido hidrotermal com água meterórica. As diferenças na

composição isotópica apresentada por Harris (1989) demonstram para Saunders (1990) que a ágata e o quartzo das cavidades em Karoo foram precipitados por fluidos com características físicas e isotópicas distintas e em tempos distintos.

Scopel (1990) realizou análises de isótopos de C e O em calcitas provenientes de geodos da região de Ametista do Sul. As calcitas analisadas representam as fases finais de preenchimento dos geodos. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ estão na tabela 4.

Tabela 4 – Assinatura isotópica obtida por Scopel (1990) para calcitas em geodos da região de Ametista do Sul.

Amostra	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
3	-13,86	-4,84
17	-6,52	-5,98
20	-6,43	-4,58
4	-5,65	-7,50

Pelos valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos para a calcita a autora assume que o fluido que depositou essa fase mineral é isotopicamente semelhante a fluidos de origem meteórica. Os dados de $\delta^{18}\text{O}$ indicam que esta fase mineral também foi depositada em condições de equilíbrio em temperaturas entre 46 e 58 °C, atribuindo valores de $\delta^{18}\text{O}$ para água meteórica de -6 e -8 ‰.

Juchem (1999) obteve resultados de isótopos de oxigênio em ágata, quartzo incolor, ametista e calcita. Os resultados indicam que os valores de $\delta^{18}\text{O}$ para as fases minerais silicosas e para os cristais de calcita tardia são muito semelhantes. A média dos valores é de: +29,42 ‰ para ágata, +29,53 ‰ para quartzo incolor; +28,96 ‰ para ametista e +26,07 ‰ para calcita. O autor afirma que os valores de $\delta^{18}\text{O}$ dos minerais de sílica são dependentes da temperatura de cristalização e do valor de $\delta^{18}\text{O}$ do fluido mineralizante, interpretando que a constância entre os valores obtidos indica que as diferentes fases silicosas foram cristalizadas em temperaturas semelhantes e por um fluido com $\delta^{18}\text{O}$ constante e em condições geológicas pouco variáveis, em um ambiente de deposição calmo, evidenciado pelo fato de que a ágata se formou a partir de um gel e também pelo fato de que a cristalização de cristais euédricos de ametista requer tal ambiente. Para o cálculo da temperatura o autor utilizou o valor de $\delta^{18}\text{O}$ de -5 ‰ para o fluido mineralizante.

O valor de -5‰ utilizado para o fluido mineralizante por diversos autores (Juchem, 1999; Gilg *et al.*, 2003) foi definido por Matsui *et al.* (1974) para a água encontrada em geodos com ágata na região do Salto do Jacuí. Os resultados de temperatura obtidos por Juchem (1999) são de: $39,8\text{ °C}$ para a ágata; $42,5\text{ °C}$ para o quartzo incolor e $40,8\text{ °C}$ para a ametista. A temperatura de cristalização da calcita, com base no valor médio de $\delta^{18}\text{O}$ de $+26,07\text{‰}$ (SMOW) e de -5‰ para o fluido mineralizante, é da ordem de 30 °C .

Gilg *et al.* (2003) obtiveram dados isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ em calcita de diferentes depósitos da região do Alto Uruguai, obtendo valores muito semelhantes para cristais de calcita formada nas fases iniciais e finais do preenchimento dos geodos, sugerindo que não houve mudanças significativas na temperatura e na composição do fluido durante a cristalização. O valor para cálculo foi de $\delta^{18}\text{O}_{\text{vsmow}} = -5.0 \pm 0.5\text{‰}$ (Matsui *et al.*, 1974). A temperatura de cristalização pôde ser estimada entre 5 a 20 °C . Se ao valor isotópico da água meteórica atual fosse acrescido 5‰ , a temperatura não ultrapassaria os 50 °C . Para valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{vsmow}} = +5.0$ a $+10\text{‰}$, típico de fluidos magmáticos, a temperatura obtida seria entre 50 e 100 °C . Os valores obtidos para $\delta^{13}\text{C}$ em calcitas estão entre -18.7 e -2.9‰ (VPDB). Os cristais de calcita do estágio inicial de cristalização são relativamente mais pesados e homogêneos do que os cristais de calcita dos estágios finais. A assinatura nas fases iniciais é de $\delta^{13}\text{C} = -4,7 \pm 1.1\text{‰}$. Os cristais tardios apresentam também valores semelhantes aos das calcitas iniciais, mas por vezes mostram valores de $\delta^{13}\text{C} = -17.9 \pm 0.9\text{‰}$. Esses valores são sugeridos pelos autores como mais de uma fonte de C durante o preenchimento dos geodos. Os valores para $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ em torno de -5‰ está relacionado possivelmente ao basalto hospedeiro, como fonte de carbono remobilizado do magma que prevaleceu nos estágios iniciais em todos os depósitos e também nas fases finais de alguns depósitos, dado que os valores acontecem também em calcitas tardias. Os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ para algumas calcitas representantes das fases finais de preenchimento dos geodos indicam fonte de carbono orgânico reduzido.

3.5 - DEPÓSITOS DE GEODOS PREENCHIDOS POR AMETISTA EM BASALTO: INTRODUÇÃO AO MODELO EPIGENÉTICO E FEIÇÕES CARACTERÍSTICAS

A idéia de processos epigenéticos atuantes na mineralização dos depósitos de ametista em geodos alojados em basalto andesítico no Distrito Mineiro de Artigas, foi parcialmente divulgada por Duarte *et al.* (2005) e por Duarte & Hartmann (2007 a,b).

O modelo epigenético contempla a abertura e o preenchimento das cavidades após a solidificação da lava. O primeiro evento do processo tem caráter rúptil e acontece logo após a solidificação da lava e antes do próximo derrame acontecer, ou seja, ocorre “derrame a derrame”. As feições características do processo em estágio rúptil são fraturas e brechas hidráulicas, que ocorrem na zona maciça mineralizada e também na base dos geodos. As fraturas hidráulicas são mais bem observadas nas galerias do Museu Ametista Parque (Fig. 10), em Ametista do Sul (Brasil), enquanto as brechas na base dos geodos (Fig. 11) são mais bem observadas nas minas do Distrito Mineiro de Artigas (Uruguai). A presença de brechas de basalto envoltas por calcedônia e outros minerais, como zeolita e calcita, indica que a cavidade foi formada após solidificação da rocha. Brechas hidráulicas também ocorrem na base de geodos da região de Idar-Oberstein, na Alemanha, e são mostradas na figura 12 (a, b).

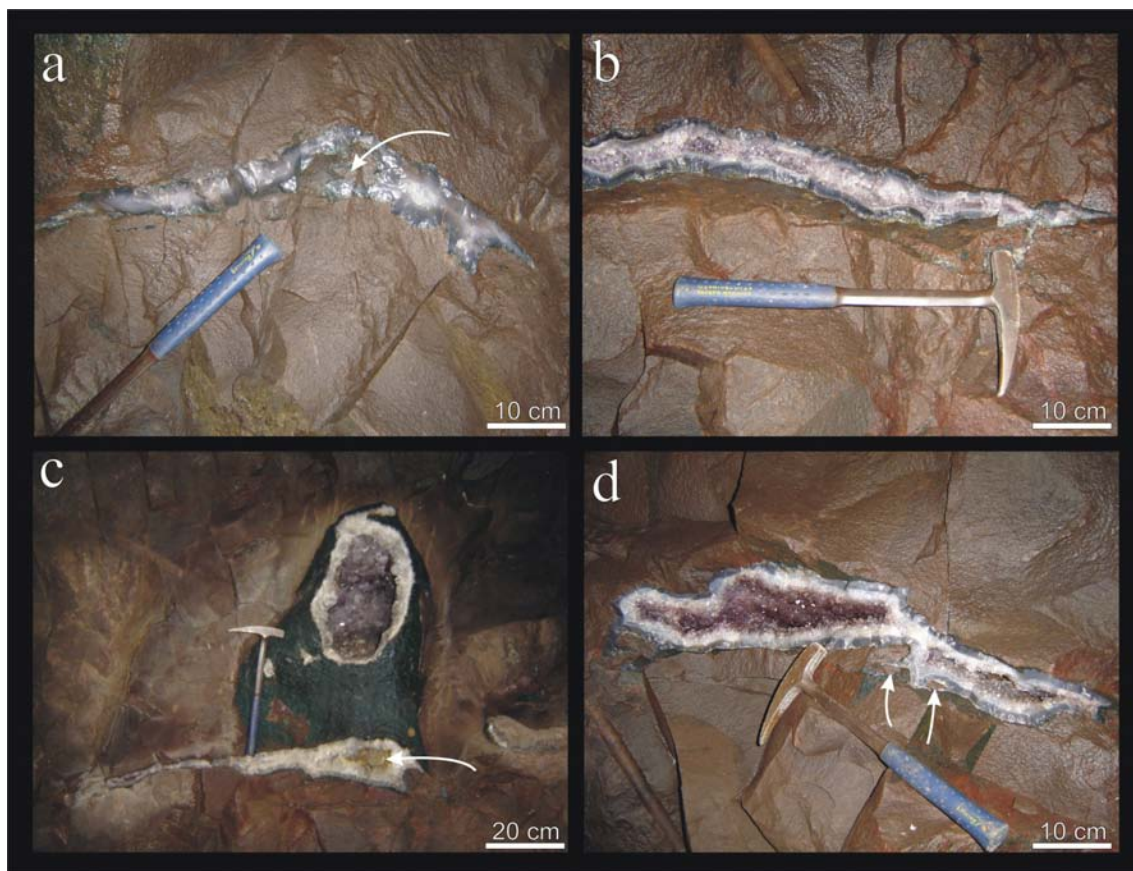


Figura 10 - Fraturas na mina do Museu Ametista Parque, Ametista do Sul. (a) fratura de espaçamento centimétrico preenchida por calcedônia e englobando blocos de basalto (seta); (b) fratura de espaçamento centimétrico preenchida por calcedônia, quartzo incolor e ametista; (c) geodo formado na extremidade de fratura subhorizontal, que funciona como canal de preenchimento, bloco de basalto na base do geodo (seta); (d) geodo formado na fratura subhorizontal, com preenchimento de celadonita, calcedônia, quartzo incolor e ametista, blocos de basalto englobados pela mineralização.

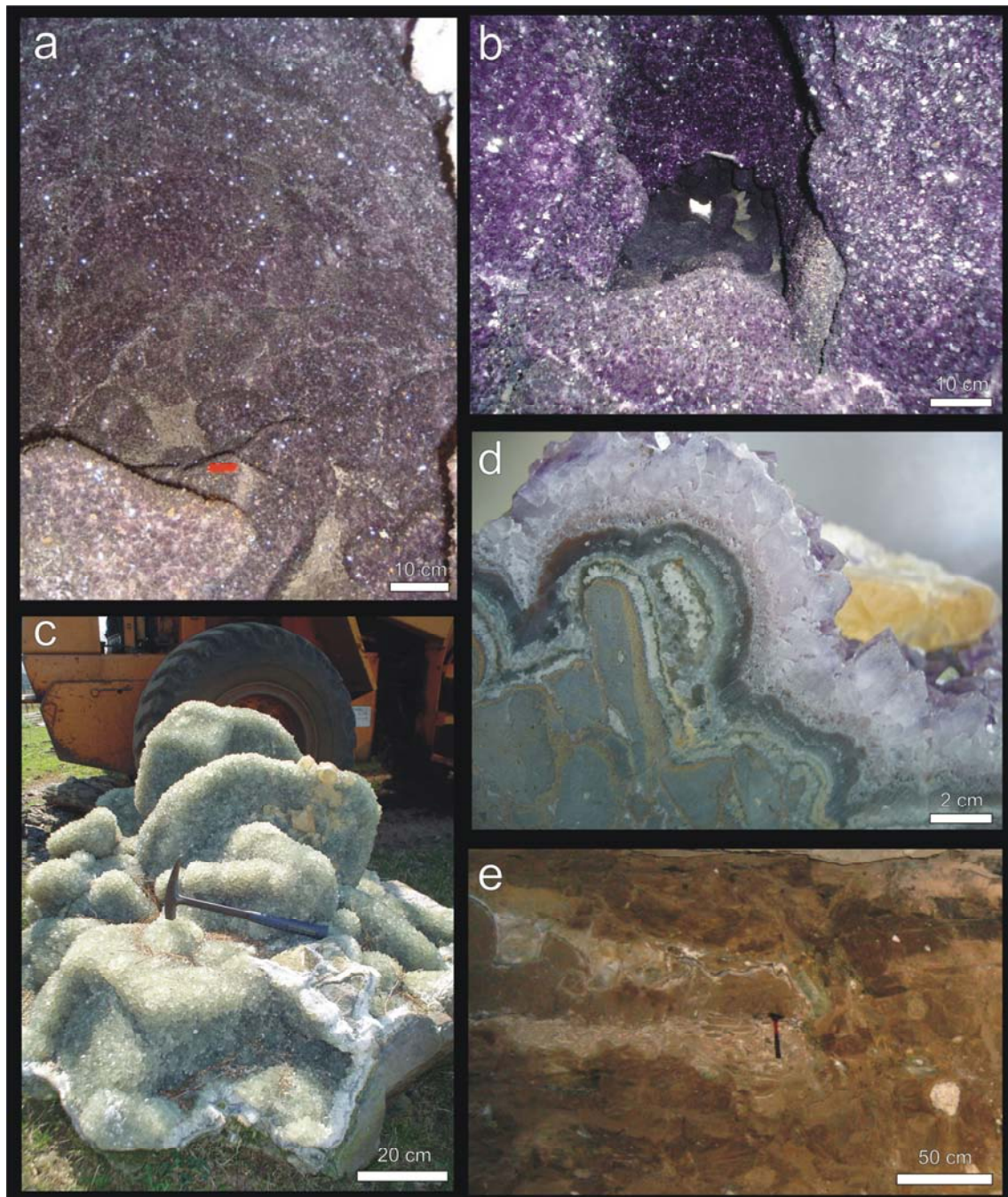


Figura 11 - Brechas hidráulicas na base dos geodos em Artigas. (a) geodo preenchido por ametista, com base irregular, formada por blocos de basalto (~ 2 m de altura); (b) geodo preenchido por ametista também com base irregular (~ 1 m de altura, ~ 4 m de comprimento); (c) base de geodo formada por diversos blocos de basalto angular encobertos por prasiolita (variedade de cor verde), a parte superior foi quebrada; (d) base de geodo da amostra CT-1, com blocos angulares e arredondados de basalto onde se vê a franja de reação de cor amarelada, entre o cimento (zeolita + calcedônia + calcita) e o basalto. A cor amarelada é devido à presença de esmectita; (e) brecha hidráulica na parede de mina na Colada Catalán, envoltos pelo cimento zeolítico. Esta figura representa o processo intermediário na formação dos geodos, sem a cavidade estar formada.

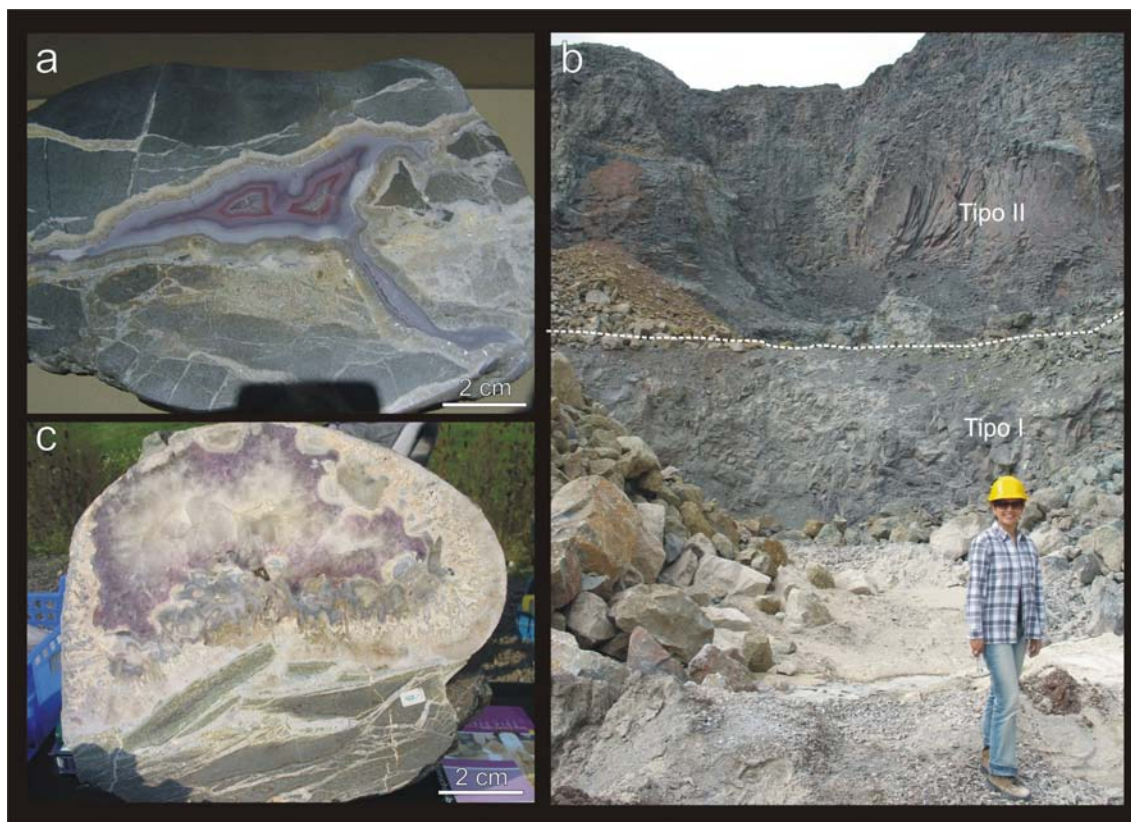


Figura 12 – Fraturas e brechas na base de geodos e estruturas dos derrames em Idar-Oberstein. (a) amostra exposta no Deutches Edelstein Museum, com brechas e pequeno geodo formado na fratura subhorizontal, preenchido por calcedônia, ágata de coloração rosada e quartzo incolor, o cimento é zeolítico; (b) Juchem Quarry com dois derrames: tipo I maciço na base, onde eram explorados os geodos e o superior do tipo II, com fraturas verticais pouco desenvolvidas; (c) brecha hidráulica na base de geodo extraído da Juchem Quarry, preenchido por calcedônia e ametista. O cimento é zeolítico.

A ocorrência de feições epigenéticas em depósitos de localidades distintas de Artigas (Uruguai), como em Ametista do Sul (Brasil) e Idar-Oberstein (Alemanha) levam a suposição de que os processos genéticos são semelhantes para estes depósitos.

As rochas encaixantes do minério em Ametista do Sul são basaltos da Formação Serra Geral (Scopel *et al.*, 1998; Juchem, 1999; Gilg *et al.*, 2003; Proust & Fontaine, 2007a, b). Na região afloram 12 derrames, dentre os quais quatro são mineralizados (Gomes, 1996). A estrutura dos derrames do distrito mineiro de Ametista do Sul é também reconhecida nas rochas mineralizadas e não-mineralizadas de Artigas. As diferenças entre os derrames do tipo I e II, já descritas anteriormente (veja Cap. 3), são de suma importância na elaboração e na facilitação dos processos epigenéticos atuantes na mineralização dos derrames.

Em Idar-Oberstein a mesma estrutura do tipo I e II (Gomes, 1996) é observada nas rochas mineralizadas e não-mineralizadas em áreas de antigas minas e garimpos (Fig. 12c). As jazidas economicamente exploráveis estão exauridas. A mineralização é hospedada por

basaltos, que são parte de uma bacia vulcano-sedimentar, extensional, de idade Carbonífero-Permiana (Korsch & Schäfer, 1995). A pilha vulcânica tem aproximadamente 600 m de espessura de rochas intrusivas rasas, fluxos de lava, igninbritos e piroclásticas (Königer *et al.*, 2002). A composição das rochas varia de riodacito a basalto (Schmitt-Riegraf, 1996). Os derrames são formados de uma parte interna maciça (tipo I; Gomes, 1996) e zonas vesiculares no topo e na base. Nos derrames não-mineralizados a parte central é formada de juntas e diaclase verticais (tipo II; Gomes, 1996). As rochas hospedeiras estão alteradas para esmectita, celadonita e zeolita. Diferentemente de Artigas, a clorita é fase de alteração presente, indicando percolação de fluidos hidrotermais de temperatura mais alta do que em Artigas.

O modelo epigenético aqui proposto é aplicado a derrames do tipo I (Gomes, 1996), depois de solidificados, e então submetidos a fraturamento hidráulico. O fluido é de origem meteórica, tal qual proposto por Gilg *et al.* (2003) e temperatura de até 150 °C. Na faixa de temperatura entre 100-150°C, esse fluido exerce pressão igual ou superior à exercida pela coluna de rocha acima do nível mineralizado. Como o modelo é proposto com a atuação da fase rúptil - formação das fraturas e brechas hidráulicas – ocorrendo “derrame a derrame”, neste caso a coluna de rocha não ultrapassa os 20 metros de espessura (*colada* Catalán) e neste caso exerce pressão de $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ (5 atm). A pressão de vapor de água a temperatura de 150 °C é equivalente à pressão exercida por 20 metros de espessura de basalto, enquanto a 100°C, é equivalente à 5 metros de basalto (Fig. 13). Em pontos onde a pressão do vapor de água supera a pressão exercida pela coluna de rocha (pressão litostática), o fluido passa a ter a capacidade de abrir espaços por explosão hidráulica. Esta explosão cria uma rede de fraturas hidráulicas que permitem o ingresso do fluido nas porções impermeáveis do derrame.

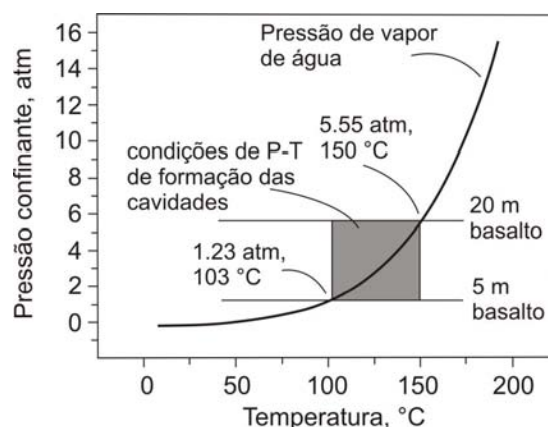


Figura 13 – Diagrama de pressão de vapor da água. Em cinza a zona com as condições para formação das cavidades em profundidades de 5 e 20 m.

O processo de fraturamento hidráulico aumenta a permeabilidade das rochas estruturadas conforme tipo I, o que favorece a ascensão do fluido e facilita a subsequente alteração da rocha. O processo de fraturamento hidráulico aumenta a permeabilidade do meio. Fraturas deste tipo são geradas artificialmente para aumentar a produção e eficiência em poços de água, gás e petróleo (www.arstechnologies.com/pneumatic_fracturing.html) pela formação de uma rede de fraturas conectadas (Fig. 14). O mecanismo utilizado nestes casos é a injeção de água ou de ar sob pressão.

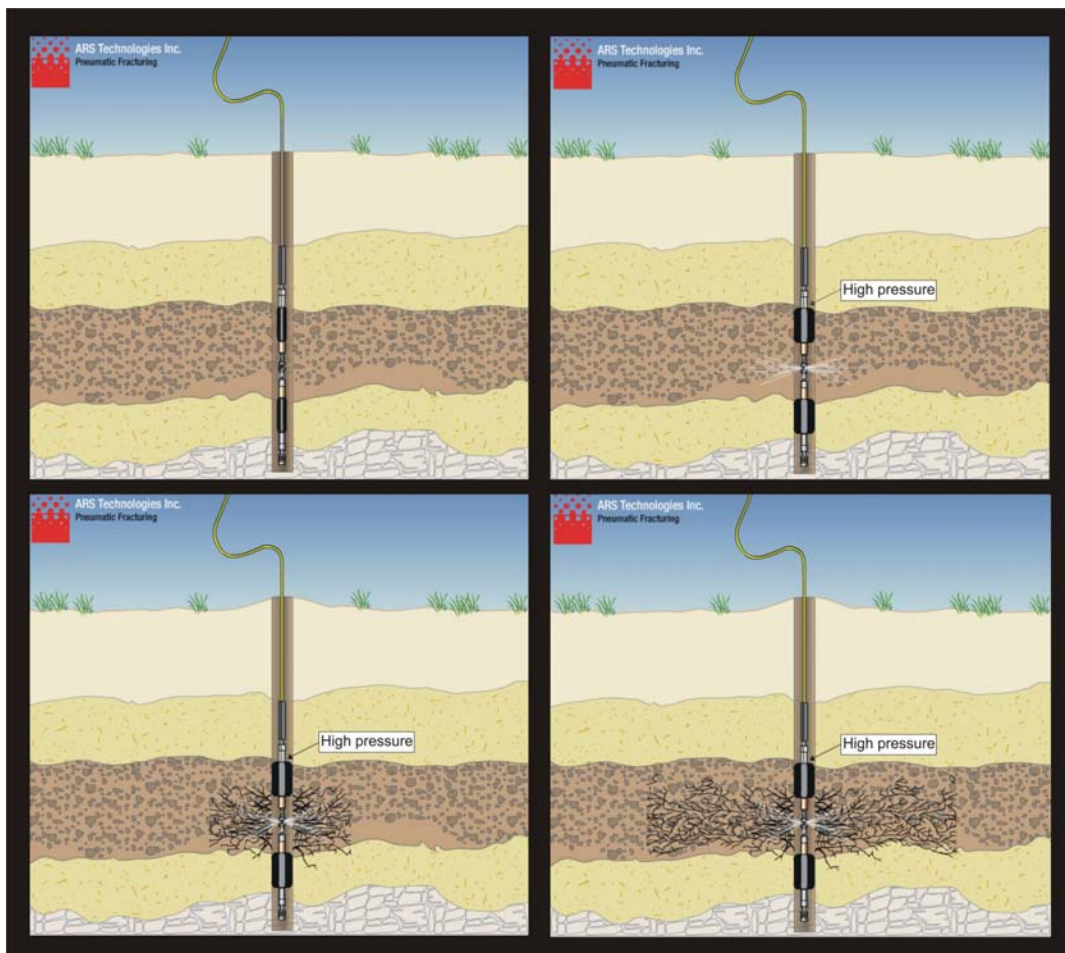


Figura 14 – Seqüência do processo de fraturamento sob pressão de ar comprimido, equivalente ao processo sob pressão de água para formação de permeabilidade secundária.

No processo de mineralização epigenética dos geodos de ametista em basaltos, a abertura das cavidades acontece lentamente, e somente após o fluido ter alterado porções do basalto para argilominerais. Partindo deste ponto, a cavidade se forma por deformação do basalto alterado ou por dissolução dos volumes mais alterados da rocha hospedeira. Na área de Artigas, durante os trabalhos desta tese de doutorado, a doutoranda observou que derrames do tipo I, mineralizados, estão com um grau elevado de alteração para

argilominerais (esmectita e celadonita) se comparados aos derrames estéreis do tipo II. A diferença é a presença de celadonita somente nos derrames mineralizados, tal qual Gomes (1996) já havia constatado para Ametista do Sul. As diferenças na mineralogia de alteração quando comparados derrames mineralizados e não-mineralizados de uma mesma área podem fornecer respostas quanto ao papel dos fluidos externos na alteração da rocha e na formação e preenchimento dos geodos.

Os **Capítulos 4 e 5** trazem os artigos elaborados para publicação que contemplam os processos de formação e preenchimento dos geodos nas jazidas de ametista em basalto, sob condições epigenéticas e o **Capítulo 6** trata da relação da alteração hidrotermal com o processo mineralizante.

CAPÍTULO 4

EPIGENETIC FORMATION OF AMETHYST-BEARING GEODES FROM ARTIGAS, URUGUAY, SOUTHERN PARANÁ BASALTIC PROVINCE

Artigo submetido ao Journal of Volcanology and Geothermal Research

From: "J. Volcanology Geothermal Research" <volgeo-eo@elsevier.com>
To: <leo.hartmann@ufrgs.br>
Sent: Tuesday, January 22, 2008 8:46 AM
Subject: VOLGEO2535: Notice of manuscript number (Research Paper)

Dear Professor Hartmann,

Your submission entitled "**Epigenetic formation of amethyst-bearing geodes from Artigas, Uruguay, southern Paraná basaltic province**" has been assigned the following manuscript number: VOLGEO2535.

You will be able to check on the progress of your paper by logging on <http://ees.elsevier.com/volgeo/> as Author.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Herman Engelen
Journal Manager
Journal of Volcanology and Geothermal Research

**Epigenetic formation of amethyst-bearing geodes from Artigas, Uruguay, southern
Paraná basaltic province**

L.C. Duarte^a, L.A. Hartmann^{a,*}, M.A.Z. Vasconcellos^b, J.T.N. Medeiros^b, T. Theye^c

^a Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento
Gonçalves, 9500; 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil;
leo.hartmann@ufrgs.br, Corresponding author*. Tel: +55-51-33089848; fax: +55-51-
33086340

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

^c Institut für Kristallchemie und Mineralogie, Azenbergstr. 18, Universität Stuttgart, D-
70174 Stuttgart, Germany

Abstract

Giant geodes (up to 4 m tall) in the massive central portion of altered basalt flows from the Paraná Province, southern Brazil and Uruguay, are a world-class source of amethyst and agate. Although the origin of the cavities has been ascribed to degassing of the lava at >1150 °C, field evidence is conclusive that the giant amethyst-filled geodes were formed by hydrothermal processes at low temperatures. Three observations (facts) support this idea. The great majority of giant geodes have explosive hydraulic breccias at their base and also subvertical and subhorizontal hydraulic fractures occur in the mineralized zone. In addition, field mapping shows that, although the flows extend over wide areas, mineralization is restricted to areas 30 to 40 km in diameter (areas of rising hot water from Guarani Aquifer) within these areas only lava flows that are thinner than 30 meters and with the massive central portion are mineralized (thicker flows are lava colonnade structure and transmit water so overpressure never develops). Evidence displays the fragile conditions of basalt deformation at the beginning of the process evolving into intense alteration of the rock to clay minerals ($> 60\%$ clay minerals + zeolites + calcite). Fluid pressure at the top end of concave fractures either caused ballooning in ductile conditions in the massive altered basalt or dissolved the host argillized basalt to generate the cavities. We propose an epigenetic model which describes all known field and laboratory giant cavity-related properties of the basalts, altered basalts and geodes.

Keywords: Giant amethyst-geodes, Paraná Province, rising hot water, epigenetic, Artigas deposit (Uruguay)

1. Introduction

The presence of giant geodes in the massive, central portion of altered basaltic lava flows in the Arapey Formation of Uruguay and the Serra Geral Formation of Brazil, has not been explained although a lava degassing hypothesis for their origin is commonly accepted. Field and laboratory evidence conclusively shows the hydrothermal nature of the processes involved in the opening of the giant cavities. These geodic cavities in the Paraná basalts host some of the most impressive geodes and gem quality amethyst and agate, which are mined extensively in northwestern Uruguay and southern Brazil. International commerce is concentrated in Soledade, Brazil.

A review of the lava degassing process (Proust and Fontaine, 2007a) also evaluates the two main hypotheses for the origin of the giant geodes. These are: (1) the proposal by Duarte et al. (2005) of the epigenetic formation at low temperature ($<150^{\circ}\text{C}$) following an explosive event caused by upward circulation of heated fluid from the ancient Guarani Aquifer; and (2) gas exsolution from supersaturated lava with respect to dissolved volatiles, with the cavities formed at $>1150^{\circ}\text{C}$ (Scopel et al. 1998; Gilg et al. 2003; Proust and Fontaine 2007a).

The outstanding geological puzzle involved in the origin of the giant cavities is their restriction to the central, massive portion of lava flows without direct contact with the vesicular lower and upper zoned portions of such flows. This requires an alternative explanation to the well-established late-magmatic origin (degassing and bubble coalescence) of vesicles commonly present in the upper and lower portions of Paraná basalts flows.

We focused the field work in the Artigas mining district, Uruguay, because important features related to the epigenetic origin of the geodes are well displayed in the mines. We simulated the mechanical behaviour of the host altered basalt with finite elements methods to test the possibility of cavity formation at low temperature.

2. Geological setting

The most important amethyst-bearing deposits in the world are hosted by volcanic rocks of Arapey Formation in Uruguay (Artigas) and Serra Geral Formation in Brazil (Ametista do Sul), two names for the same formation near the top of the volcano-sedimentary Paraná Basin, in southeastern South America (Fig. 1). The total area covered with volcanic rocks is around $1,200,000\text{ km}^2$ and the volume is over $800,000\text{ km}^3$ with remnant thicknesses ranging from a few meters at the borders of the Paraná basin up to more than 1700 m in the depocenter, which is located 300 km north of Ametista do Sul.

The main part of the basin is in Brazil ($1,1 \times 10^6$ km²) and the remainder in Argentina, Uruguay and Paraguay. One of the largest volcanic provinces in the world, the Paraná basaltic province includes (Bellieni et al., 1984) mostly basalts and andesitic basalts (>95 vol.%) but also rhyodacites and rhyolites (~4 vol.%). All these volcanic rock types host some amethyst-geode mineralization (e.g., Sirtolli et al., 2005). The lavas poured out during continental flood volcanism between 137–127 Ma (Turner et al., 1994). Zircon from a dacite sample at the top of the stratigraphic pile yielded 135 ± 2 Ma (SHRIMP U-Pb, Wildner et al., 2006). This major magmatic event occurred in response to the opening of the South Atlantic by the thermal influence of the Tristan da Cunha mantle plume. The strong tectonic control resulted in two main directions of sub-vertical faults: N45°-65°W and N50°-70°E (Zalán et al., 1990). An alternative explanation of the thermal anomaly is the heating of the mantle underneath the supercontinent of Gondwana (Coltice et al., 2007). A thick pack of sedimentary rocks lies below the volcanic pile, and includes aeolian sandstones (Scherer, 2000), the Botucatu Formation, in Brazil, and the Tacuarembó Formation, in Uruguay and are direct by below the contact with the basalts; some are intercalated with the basal flows in all the studied areas in South America. Below this sandstone unit, the Buena Vista Formation (Uruguay) and Rosário do Sul Formation (Brazil), are also part of this Guarany aquifer system (Araújo et al., 1999). The total thickness of the volcano-sedimentary Paraná Basin is around 7500 m in its depocenter. The sedimentation processes in the Paraná basin started in the Triassic, followed by the large volcanic event that occurred in the Jurassic-Cretaceous.

Two out of eight basalt flows in Artigas (this investigation) and four out of twelve (Gomes, 1996) exposed flows in Ametista do Sul are famous and economically significant for the giant geodic cavities partly filled with agate, colourless quartz and amethyst crystals (+ calcite, zeolites and gypsite in a few mines).

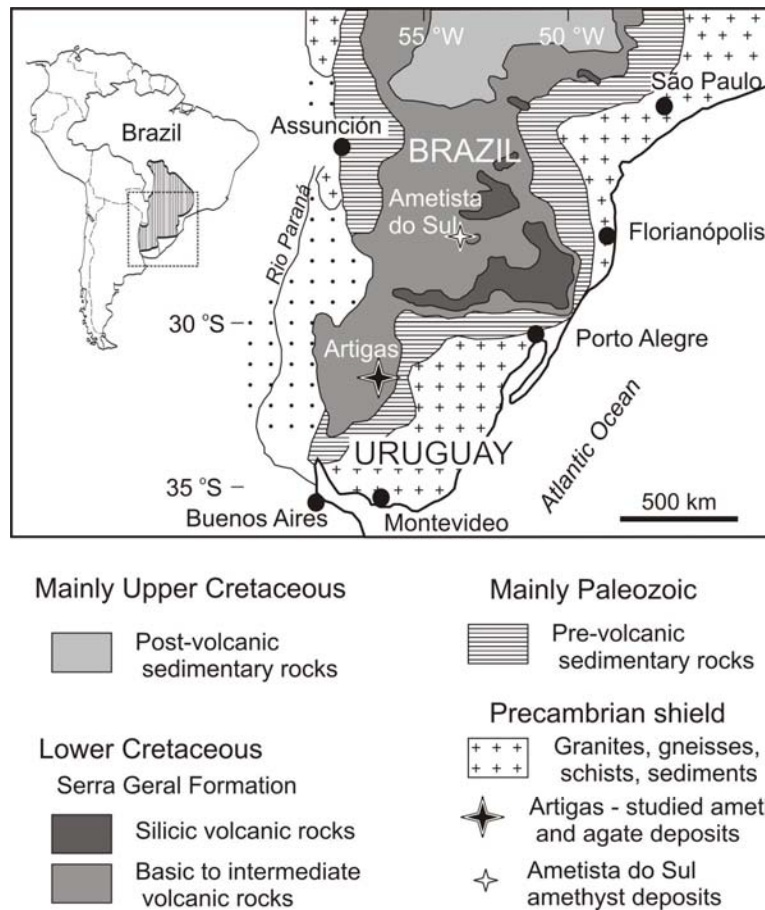


Figure 1 – Simplified geological map of Paraná basaltic province, host of the giant amethyst geodes. Studied Artigas mining district indicated, Ametista do Sul also.

2.1. Description of the lava flows

The structure of the lava flows is comparable in the Artigas mining district and Ametista do Sul. For this reason we use the description of the basalt flows of Ametista do Sul (Gomes et al., 2005) as a reference. The thinner (9-30 m) investigated flows (type I; Gomes, 1996) have a massive, internal portion and a macro-vesicular, mineralized zone (Fig. 2A). The thicker (25-60 m) flows (description by Long and Wood, 1984; type II by Gomes, 1996) display vertical jointing of collonade and entablature types (Fig. 2B). Upper and lower vesicular zones are present in both types I and II. Duarte et al. (2005) interpreted this macro-vesicular zone of type I flows as formed in epigenetic conditions, and not as a consequence of the cooling structure of the rock. We propose that the geodes in type I flows were initially inexistent and not filled until the arrival of the hydrothermal fluids (Fig. 2C). It is well known (e.g., Proust and Fontaine, 2007a) that the vesicular zone in the upper and lower part and the vertical joints in the central portion of the flows are generated at magmatic temperatures greater than 1150 °C whereas late-magmatic temperatures (900-

1100 °C) generate joints. These contrasting structures of the central portion of these two different kinds of flows have a profound effect on the permeability of the rocks, because type I flows have extremely low permeability whereas type II have very high permeability.

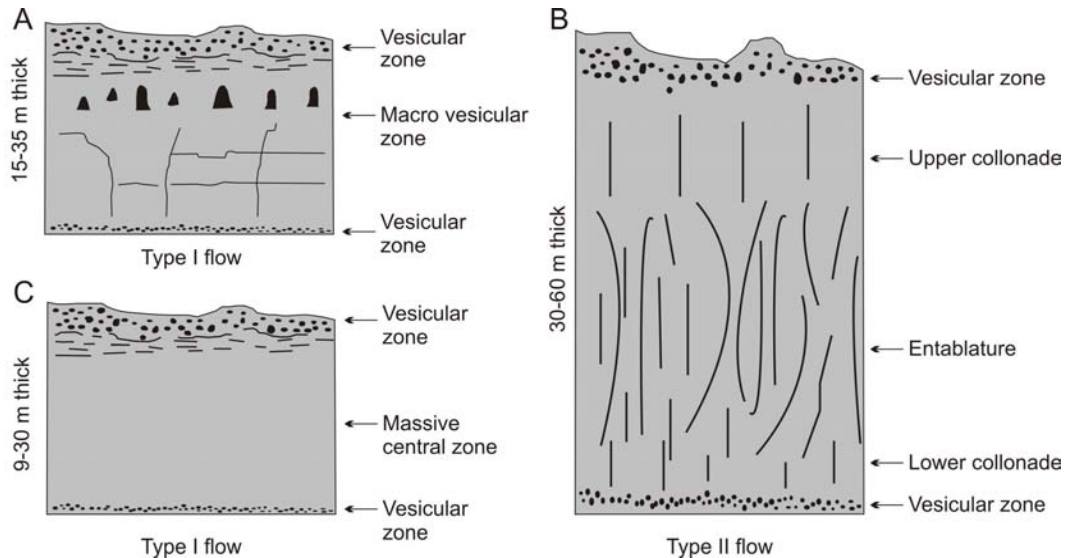


Figure 2 – Internal structure of lava flows from the mining districts. (A) Type I described by Gomes (1996); (B) Type II, also named by Gomes (1996) and following previous description by Long and Wood (1986); (C) Type I flow after cooling of the lava and before formation of the geodic level, as proposed in this investigation.

The different thicknesses of the lava flows causes type II rocks to become coarser-grained (0.5 mm) and better crystallized (Fig. 3A, B) than type I rocks, which are typically very fine grained (<0.1 mm) and hypocrySTALLINE (Fig. 3C, D). The alteration of type I basalt flow by hydrothermal fluids is favored by this fine grained structure and glass-rich sites.

In the Artigas region, six lava flows were mapped with variable thicknesses (9–50 m) each as sub-horizontal. Two flows are mineralized with amethyst and agate in geodes, presently called as colada Catalán (flow number 2) and colada Cordillera (flow number 6). Colada is the Uruguayan word for flow. The geode zone is located in the massive, vesicle-free zone of type I flows.

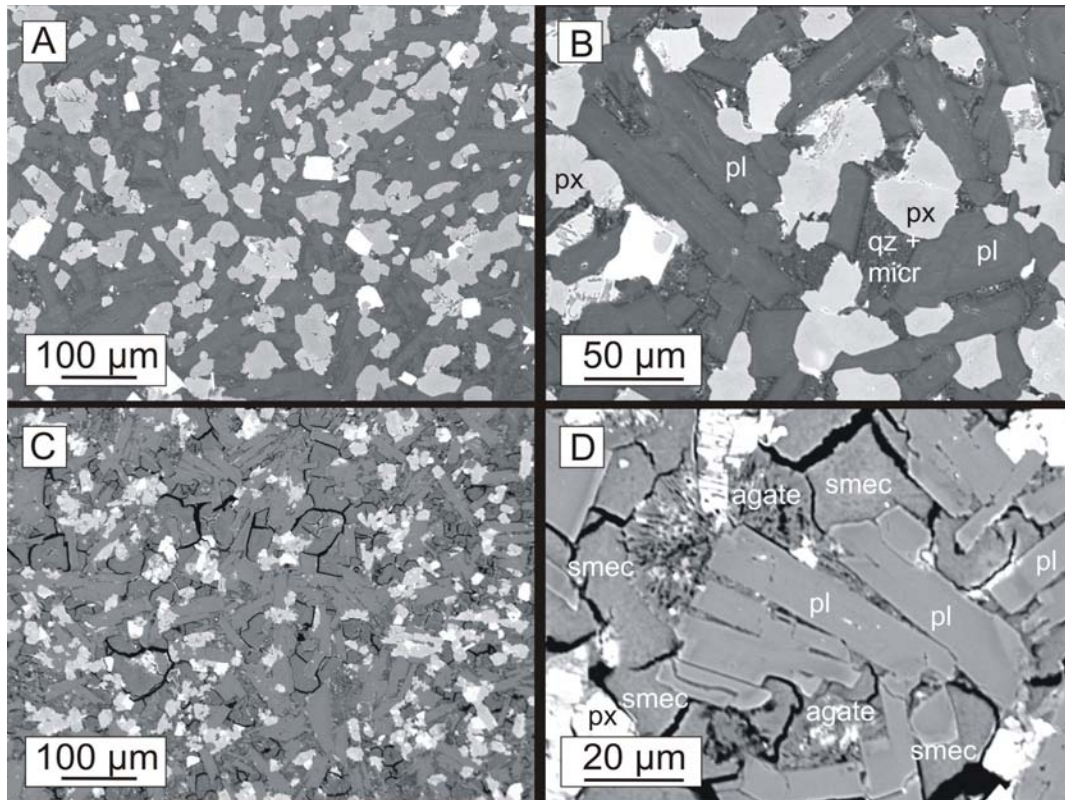


Figure 3 – Back-scattered electron images of unaltered and altered flows from Artigas. (A) and (B) unaltered, unmineralized basalt flow number 5, type II flow; (C) and (D) altered, mineralized flow 2, type I flow. Unaltered flow is coarser grained (50-150 μm) and has pyroxene (augite + pigeonite) and plagioclase whereas mineralized flow is finer grained (20-60 μm) and has few pyroxene grains preserved from alteration to smectite, plagioclase is well preserved. Bright crystals are magnetite-ilmenite, well preserved only in unaltered flow. Some agate present in altered flow; microcrystalline quartz + microcline in matrix of unaltered flow. Increased porosity in altered flow originates from smectite contraction. Abbreviations: pl = plagioclase, px = pyroxene, smec = smectite, qz + micr = quartz + microcline.

Colada Catalán (Fig. 4A) is around 30 m thick and displays a thick mineralized zone (up to 10 m). The upper portion of this flow is highly weathered in the mine region. The geodes have variable sizes, from centimeters up to meters. The main characteristic of these geodes is their variable oblate shape. Many geodes have bases which are wider than their height (rarely taller than 1 m). Some geodes are up to 5 m in width. In the mining district, the geodes are mined in the colada Catalán over the entire thickness of the massive portion of the flow. Underground mining has only extended less than 100 m into the away from the putcrop. Colada Cordillera (Fig. 4B) is thinner (9 m thick) than colada Catalán and has geodes with vertical, prolate shapes (up to 1 m tall). The geodes are thus shorter than those from Ametista do Sul which range up to 4 m in height. The mineralized portion is 2 m thick, and the underground mining operation is also less than 100 m into the rock.

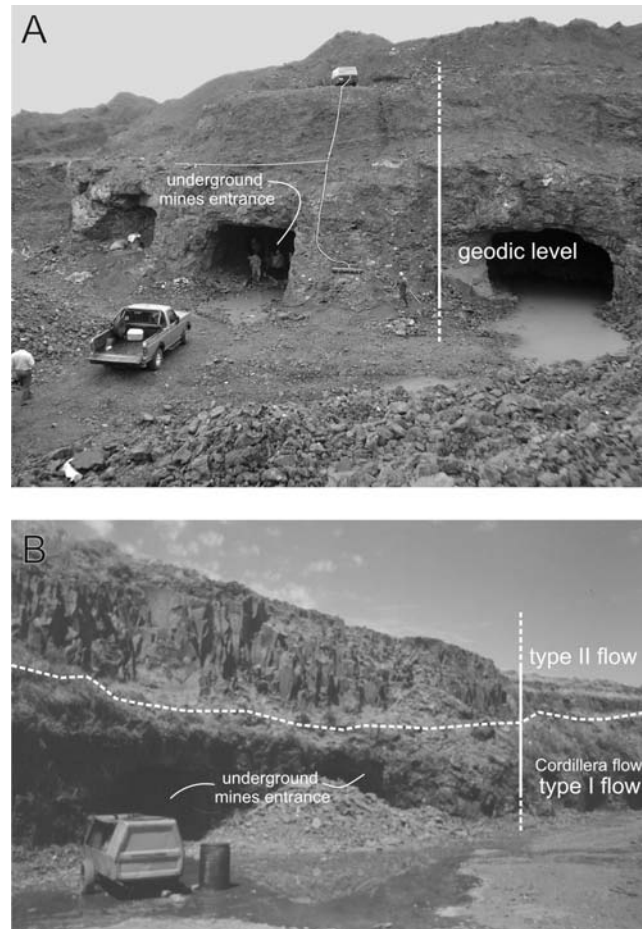


Figure 4 – Mineralized flows (type I) in Artigas. (A) *colada* Catalán, number 2; (B) *colada* Cordillera, number 4, with the unmineralized, overlying flow number 5 (type II), showing the vertical cooling structure.

A very significant feature observed in Artigas, is the presence of hydraulic breccias associated directly with the base of the geodes (Fig. 5A, B) (Duarte et al., 2005) and sub-horizontal hydraulic fractures that connect breccias and geodes (Fig. 6A, B).

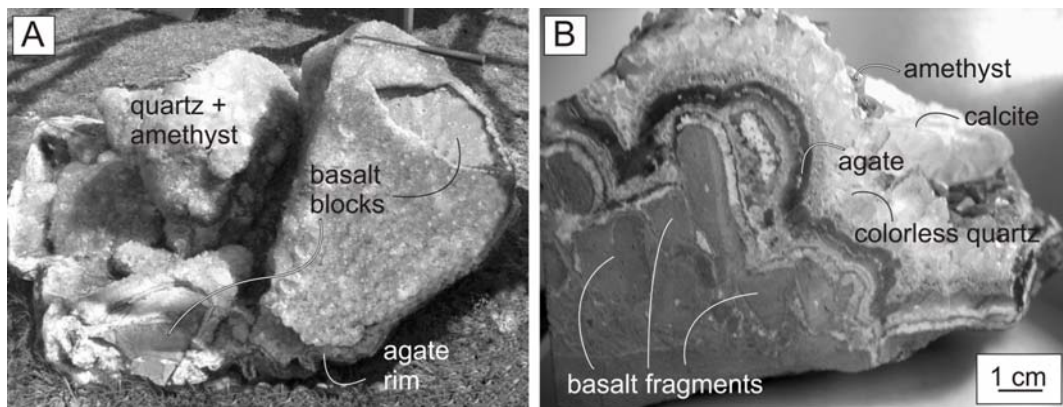


Figure 5 – Explosive, hydraulic breccias at the base of giant geodes from Artigas. (A) Very coarse (up to 1 m) breccia blocks of basalt covered by agate and amethyst; giant (1 m tall) geode above this base was broken off. (B) Similar hydraulic breccia at the base of a large (0.5 m tall) geode; upper portion of geode broken off.

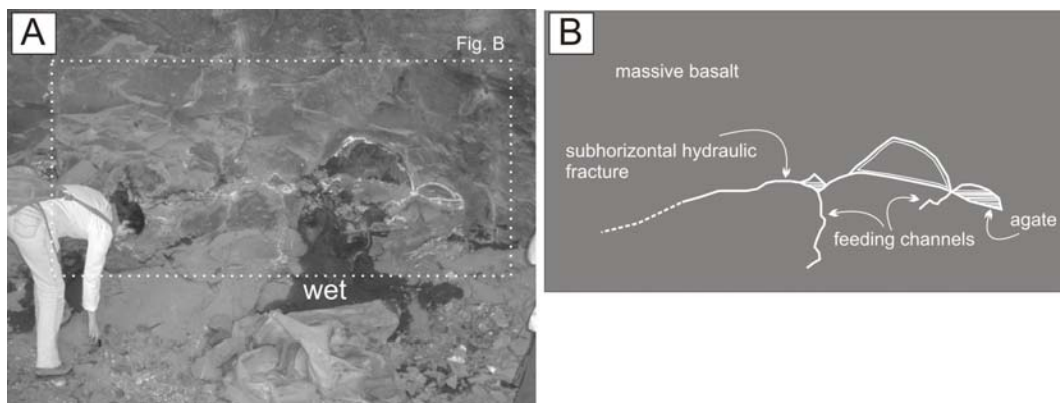


Figure 6 – Mineralized portion of colada Catalán (flow number 2), Artigas. (A) Sub-horizontal fracture in massive portion of basalt connecting geodes. (B) Drawing of fracture and geodes.

3. Methodology

This study includes extensive field work and geological mapping in the Artigas mining district mostly during 2004. Thin-sections from these rocks were analyzed with an electron microprobe (EPM Cameca SX-100) at Universität Stuttgart using the routine work for silicates with 15 kV and 15nA current and beam size around 1 μm . For clay minerals, the microprobe work was undertaken with a 10 nA current and beam size around 4 μm . In addition to wavelength dispersion, the microprobe investigation included the use of both energy-dispersive system and back-scattered electron images. The altered material was also analyzed by a X Ray Rottinger Diffractometer[®]. The results of microprobe analysis and X-ray diffraction will be published in another paper, but some comments are essential here. We also made some simulations of the cavity opening by finite element methods using the software package Abaqus[®] at Ruhr Universität, Bochum, Germany.

4. General observations

The degassing model is well established in basalt flows (Aubele et al, 1988; Sahagian et al., 1989) and explains the formation of the two vesicle-rich zones, one at the top and one at the bottom, separated by a vesicle-poor interior, as commonly observed in lava flows in general. The presence of a vesicular-free zone in the middle of a flow is well known. Gas bubbles are concentrated just below its upper surface leaving the inner part of the flow vesicular-free, because the top of a flow cools and solidifies before its bottom (Aubele et al. 1988). The model of Proust & Fontaine (2007a) infers degassing and bubble coalescence as the process responsible for the formation of the giant vesicles in the massive, internal vesicle-free zone. Earlier Gomes et al. (2005) proposed that confined

volatiles from the still flowing magma formed the cavities in Ametista do Sul mining district.

Gilg et al. (2003) proposed that the mineralization occurred in two stages. The first one includes degassing of volatile content of the magma during emplacement to form the giant cavities, in agreement with Proust & Fontaine (2007a). In this stage, protogeodes are formed by degassing of the lava and bubble rise and coalesce. The second stage is the percolation of incoming fluids with low temperature and low salt content, a gas-poor aqueous solution originated from the sandstone of Botucatu Formation (Guarani aquifer). In contrast to this interpretation, Proust and Fontaine (2007b) restrict the origin of the fluid to residual hot fluids from the cooling lava flows that contain the mineralization. The support for the late stage filling model of Gilg et al. (2003) are ages obtained by K/Ar in celadonite (Santos and Bonhomme, 1993) from Planalto region (~10 km from Ametista do Sul) that indicate formation at 10 to 50 m.y. after the basalt extrusion. Vasconcelos (1998) published Ar^{40}/Ar^{39} data obtained in celadonite from an amethyst-bearing flow and obtained three different age clusters: 132-133, 116-118 and 110-112 Ma. It is very significant that these ages indicate that low temperature alteration (132-133 Ma, celadonite formation) started shortly after basalt extrusion. Celadonite from the base of the geodes yielded 80-90 Ma and celadonite inclusions in amethyst crystal yielded 65-70 Ma. This age range can be interpreted as a long history of fluid percolation in the mineralized zones of the Paraná basaltic province.

Fluid inclusion data indicate low temperature conditions during the filling of the geodes (Juchem, 1999; Gilg *et al.*, 2003; Fischer, 2004). Most inclusions are aqueous-one phase and have low salt content, indicating trapping at 50 to 80 °C (Arnold 1986; Goldstein and Reynolds, 1994). All salinity data available are in the range of 0.7 to 9.0 wt.% NaCl equivalent (Scopel et al. 1998; Juchem, 1999; Gilg et al., 2003; Fischer, 2004) and suggest a mixture of fluids of meteoric and magmatic sources (Fischer, 2004). Few two-phase inclusions are present and were homogenized in a liquid phase at temperatures from 66 to 230 °C (Fischer, 2004).

In strong contrast with all previous investigations, Proust and Fontaine (2007b) found two fluid-phases (vapour + liquid) in all studied fluid inclusions in amethyst crystals from Ametista do Sul (Triz Quarry). These authors point to low salinity fluids, with mean value of 1.4 wt.% NaCl equivalent and scattered homogenization temperatures from 152 to 238°C. They suggest that the mineralization of amethyst-bearing geodes occurred in a

closed geochemical system, from 200 to 300°C, and that the necessary fluid originated entirely from within the mineralized flow.

Isotopic data from agate, colourless quartz, amethyst and calcites from geodes from Ametista do Sul region have similar values for all mineral phases (Juchem, 1999). The mean values obtained are +29.42 ‰ for agate, +29.53 ‰ for the colourless quartz, +28.96 ‰ for amethyst and +26.07 ‰ for calcite. The temperatures obtained with the equation of fractionation of quartz and water (Clayton et al, 1972) are 39.8 °C for agate, 42.5 °C for colourless quartz and 40.8 °C for amethyst; the value of $\delta^{18}\text{O}$ for the mineralizing fluid was assumed as -5 ‰ (Matsui et al., 1974).

There are two contrasting for the origin of the fluid responsible for the infilling of the cavities with silica and carbonate minerals: the fluids originated externally from underlying aquifers and or from late magmatic fluids from within the lava flow (Proust and Fontaine, 2007b). An external source was proposed by Gilg et al. (2003) based on rare-earth element geochemistry. Rare-earth elements (REE) from calcite and Botucatu sandstone (Gilg et al., 2003) display negative Eu anomalies and no Eu anomalies in the host basalt. These data point to large scale fluid circulation with contribution from the underlying sandstones. Fischer (2004) also obtained additional REE data on silica minerals which also show negative Eu anomaly.

5. New hypothesis

Our epigenetic model for amethyst-bearing geode formation in the Artigas mining district in Uruguay is based on voluminous field evidence, supported by laboratory observations and computer simulations. Our model recognizes the brittle condition of the basalt during the first step of fluid percolation and the argillization of the basalt by rising overpressured hot water. Latter two distinct processes are suggested for the cavity opening: dissolution of now argillized basalt or simple compression of the ductile argillized by overpressured, hot water (ballooning). The brittle condition in the basalt is represented by hydraulic breccia, present at the base of many geodes and by subhorizontal and subvertical fractures in the mineralized zone. The second step involves hydrothermal alteration of the basalts, followed by either (or both) dissolution or deformation (ballooning) of the altered basalt in ductile conditions, at the low temperatures of 100-150°C. The result of the second process are small to giant cavities in the massive portion of type I flows within the limits of mining districts. Our model includes the formation of the cavities at much lower temperature (100-150 °C instead of 1150 °C) than the presently accepted paradigm.

5.1 - Brittle conditions

Field evidence shows that the brittle stage of amethyst-bearing geodes formation (hydraulic breccia) preceded the cavities opening process (geodes) because the geodes are not brecciated (e.g., Fig. 5). The geodic cavities started to open after the basalt reached brittle conditions at temperatures much lower than 1150 °C which is the closing temperature for degassing of the lava (Proust and Fontaine, 2007a). The overpressured aqueous fluid reached the rocks in a P,T field delimited by temperatures between 100 and 150°C and vapor pressures between 1.2 and 5.5 bar (Fig. 7). At this temperature, the vapor produces the same pressure as the lithostatic pressure exerted by an overlying 5 to 20 m thick column of basaltic rock of. At these conditions, the fluids are capable of lifting the roof and fracturing the host rock along newly subhorizontal and subvertical fractures in the massive lava flow.

The processes related to the formation of subhorizontal and subvertical fractures and breccias must have occurred at shallow depths, flow-by-flow, because the vapour pressure of water required to lift ~1000 m of basalt (~300 bar) can only be attained at much higher temperatures than those registered in the altered basalts in the mining district. Thus we propose that all the breccia associated with geodes formed within 5 to 20 m of the top of the cooling flow.

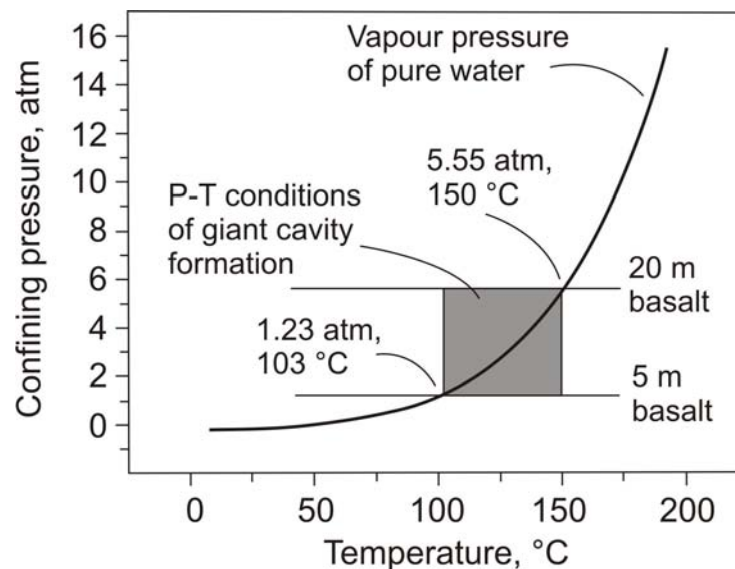


Figure 7 – Estimated temperature x pressure conditions (shaded) of formation of giant cavities in altered basalt. Water vapor at 103 °C exerts the pressure necessary to lift 5 m of basaltic seal and at 150 °C a 20-m basaltic seal. At 200 °C, water vapour can lift 70 m of basaltic seal, a geologically unrealistic situation.

Overpressured conditions of the fluid were reached in the massive portion of type I flows because this portion acted as a seal to rising fluids. The fragile behaviour of the rock during the initial stage of deformation is registered by the explosive hydrothermal breccias and fractures, as mentioned.

The subhorizontal hydraulic fracture works as a feeding channel for fluids and later ore deposition in the geodes. These structures are observed in the Artigas mines (e.g., Fig 6). Angular, basaltic breccias occur at the base of many geodes (e.g., Fig.5) and along irregular, subhorizontal fractures (Fig. 8), but also in vertical sets of fractures (Figs. 9A, B). The presence of hydraulic breccias at the base of the geodes could be caused by dissolution processes by which debris could fall from the ceiling to the bottom of the already opened cavity. But field evidence supports the processes of hydraulic explosion for the formation of the breccias because many breccias occur without the presence of a cavity above (e.g., Figs. 8, 9). In our interpretation, fluid pressure dropped after the formation of these breccias inhibiting the formation of the cavity where only breccias are present (e.g., Fig. 8). These blocks have a jig-saw structure in many cases, usually interpreted as evidence of hydrothermal explosion (e.g., Figs 8, 9).

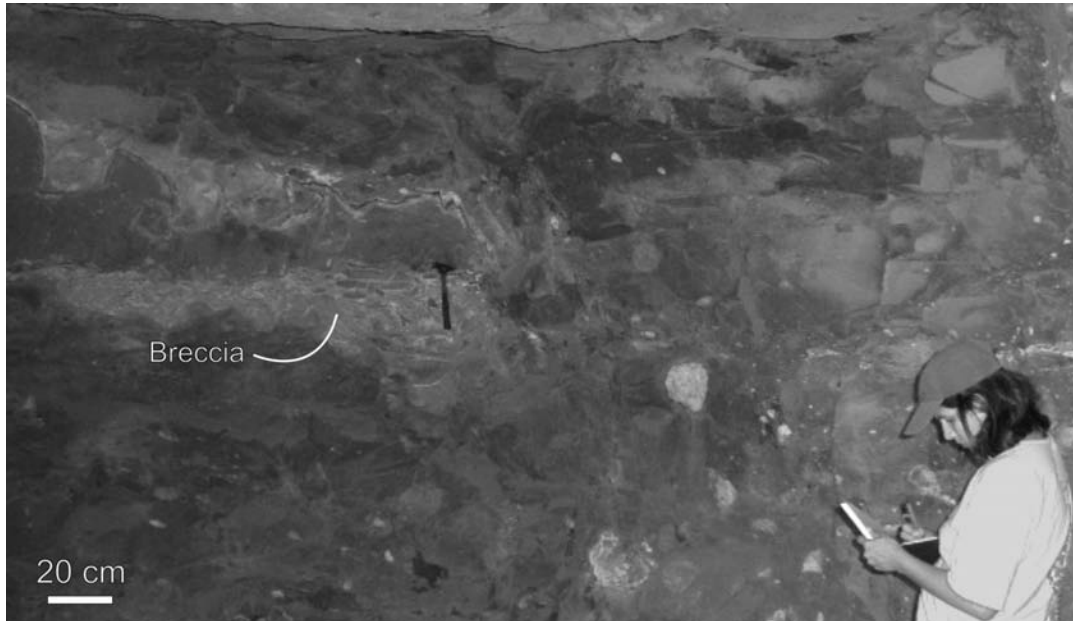


Figure 8 – Subhorizontal structure containing blocks of basalt without cavity above; blocks surrounded by zeolites + calcite (light grey).

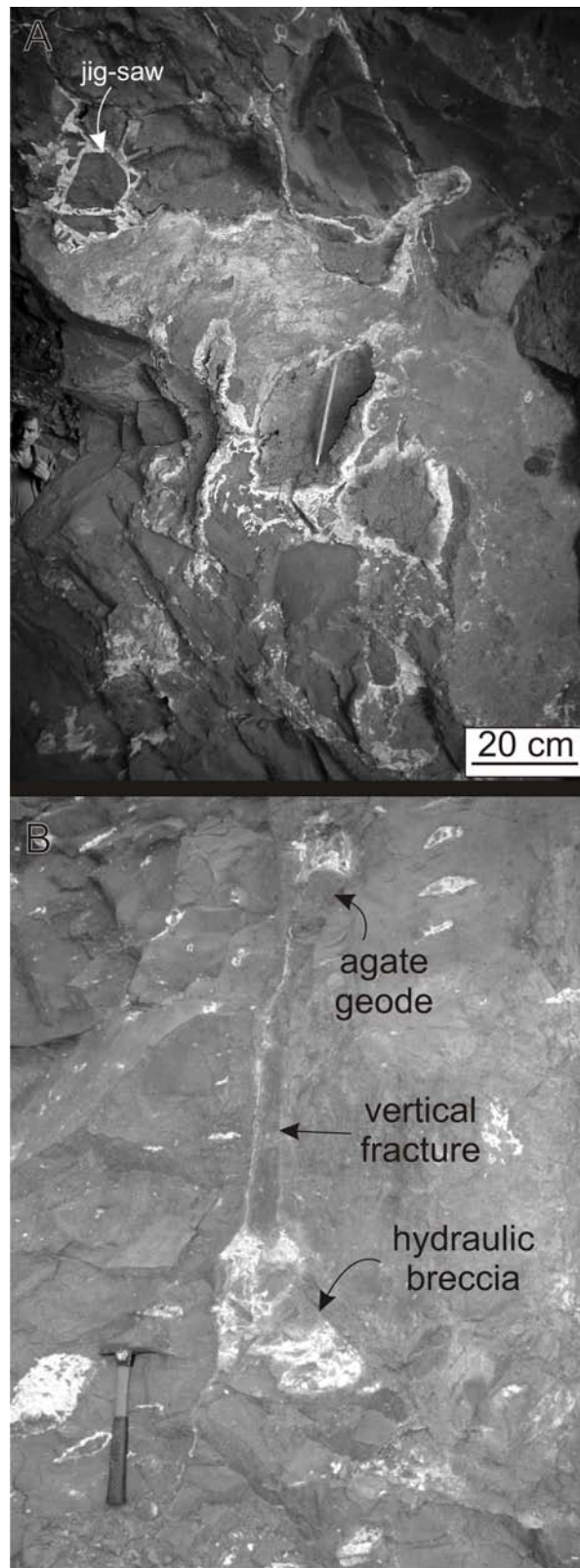


Figure 9 – Complex fracturing system of basalt in colada Catalán showing dark large blocks and bright zeolite + calcite fracture filling. (A) Pilar of hydraulically fractured basalt displaying jig-saw structure in places; no cavities formed above the breccias (Photo by Gustavo Amorim Fernandez). (B) Fracturing system in colada Catalán. Breccias formed along vertical fracture; concave base of geode on tip of vertical fracture; geode filled with agate.

This initial brittle stage of hydrothermal activity expands considerably the permeability of the massive portion of the flow and fosters the access of additional fluid that causes alteration of the basalt. This altered rock could re-enter the ductile field of deformation or be dissolved to form the cavities.

We have thus established that giant cavity formation occurred after low-temperature, brittle conditions were attained by cooling of the basalt lava. We now proceed to detail the processes related to cavity opening by dissolution and under ductile conditions of the host rock.

5.2 - Dissolution processes

Dissolution processes are intrinsically linked with the highest alteration grade on mineralized flows in Artigas mining district. The aqueous fluid percolation was channelized along the sub-horizontal fractured and brecciated zones formed during the first brittle stage described above. High volumes of fluid are required for large scale dissolution to form the giant cavities. Dissolution processes are observed in micrometer-scale in the studied basalts (Fig. 10). The primary mineralogy, consisting of labradorite (\pm andesine) + augite + pigeonite + mesostasis (K-rich), was altered during the interaction of large volumes of hot aqueous fluid with the rock. The alteration processes are well observed in their initial stages. The alteration of pigeonite and its replacement by smectite is observed around a small cavity, followed by the precipitation of amorphous silica and microcrystalline quartz along clay-rich sites (Fig. 10B). Associated zeolites (heulandite + clinoptilolite) fill the formed cavities in progressive stages of hydrothermal alteration (Fig. 10 A). Clay minerals are the most important secondary product formed during the hydrothermal alteration, mostly the smectite group; celadonite forms when the alteration is pervasive and capable of extracting potassium from the host. Preliminary studies of altered basalts around a geode from the Ametista do Sul mining district (Florisbal et al., 2005) suggest increase of potassium towards the geode and suggest a link between geode and celadonite formation. In the next step, pigeonite is completely altered at Artigas but some plagioclase and augite remain on the vicinity of small cavities filled with microcrystalline quartz (Fig. 10 C,D). With even more alteration, augite is also altered; no augite is moreover, observed in the most intensely altered portions. This can be seen in the altered basalt blocks in the breccias at the base of many geodes (Fig. 10 E, F). In these blocks, only plagioclase remains fresh and is surrounded by a newly formed silica-rich mesostasis. The angular basalt blocks in the hydraulic breccias (Fig. 10E) become rounded and display

irregular and corroded borders after alteration (Fig. 10 G, H). In succeeding stages, fluid percolates most intensely through the highest positions of the brecciated zones, now represented by the concave upward bottoms of the geodes. As the temperature drops, dissolution is replaced by siliceous precipitation which may come from the newly-formed mesostasis (>70% SiO₂). For the Ametista do Sul mining district, the altered rock is suggested as the source of silica (Floribal et al. 2005; Proust & Fontaine, 2007b).

Dissolution of the magmatic minerals, particularly of the pyroxene, is not congruent and obviously did not happen isochemically. Clay minerals were formed and remained in place, whereas excess silica and other soluble components were carried away by the aqueous fluid. If dissolution was a major process in geode formation, an alteration (“blackwall”) around the geodes would be expected, containing a higher portion of alteration phases compared to the surrounding basalt. However, only a thin (1 mm) veneer of smectite + celadonite is observed in the wall of the geodes. This delimits the dissolution process to small volumes of altered basalt and requires an alternative explanation as major processes for geodes formation.

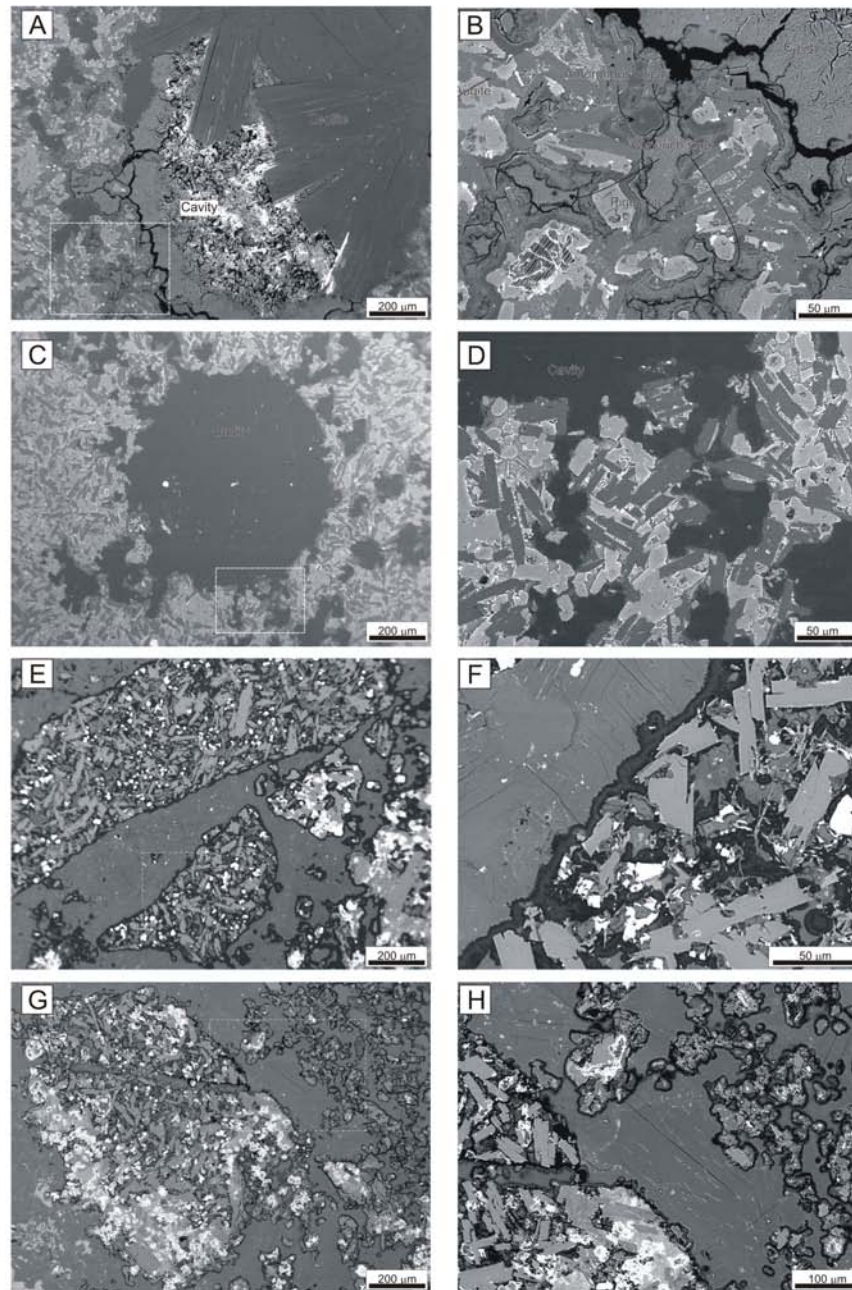


Figure 10 – Back-scattered electron images from mineralized flows in Artigas. (A) Small cavity filled by clay minerals+zeolites and (B) a detail (with square in fig. 10A) of the cavity vicinities showing the high alteration of pigeonite crystals and its replacement as smectite. Precipitation of amorphous silica and microcrystalline quartz and clay-rich sites are indicated by arrows. (C) Another small cavity filled by quartz (dark grey) and (D) the presence of augite and plagioclase, without the presence of pigeonite. Note that plagioclase and augite crystals are evolved by the siliceous filling. (E) Pieces of altered basalt from the breccia in the bottom of a cavity (see fig. 5B) showing well defined limits and (F) detail of the figure E (white square) showing a rim of clay, followed by zeolite (clinoptilolite + heulandite) sealing the hydraulic fractures. In the core of these small pieces of altered basalt, the open circles (white) indicate places of a new-formed mesostasis, siliceous-rich (>70% SiO₂). (G) Evolutionary stage of the hydrothermal alteration on altered basalt blocks from the breccia (same fig. 10E), showing the corrosion process in a pieces of altered basalt, with progressively dimensions losses and (H) is a detail of these small pieces showing plagioclases new formed siliceous-rich mesostasis.

5.3 - Ductile conditions

The detailed examination of ductile deformation of the altered basalt leading to the giant cavities by a ballooning process involves many different parameters (lithology, stress, temperature, confining pressure, preexisting weaknesses, strain rate, accumulated strain and pore fluid pressure) that contribute to the total strain (e.g., giant cavity) seen in the rocks.

It is very significant that the lithology of the host rock is a metabasalt, intensely altered to >60 vol.% clay minerals (mostly smectite). Pristine basalt is formed by olivine + pyroxene + plagioclase (+ some trace minerals + variable amounts of glass) and is only ductile at high temperature. Because plagioclase is the most abundant mineral, it controls the deformation of the rock, requiring temperatures >500 °C to impart ductility to the basalt. There is no indication in the rocks (minerals, fluid inclusions, stable isotopes) that alteration occurred at such high temperatures (equivalent to amphibolite facies of regional metamorphism). Lava degassing is interrupted below 1150 °C, so the upward ballooning should have occurred at this high temperature, ductile condition of pristine basalt.

All data indicate temperature <200 °C and probably <150 °C for the alteration of the rocks in the Artigas mining district, including the alteration mineralogy (smectite + zeolites). Oxygen isotope data on silica minerals that fill the geodes in these mines indicate temperatures <70 °C (Duarte and Hartmann, 2007). In addition, similar mineralization in Ametista do Sul, investigated by Proust and Fontaine (2007b), indicates temperature around 152-238 °C from fluid inclusions in amethyst crystals. These higher temperatures contradict the data from Juchem (1999) and Gilg et al. (2003) in Ametista do Sul mines, because they obtained a variable range of temperatures in monophasic fluid inclusions less than 100°C.

Crystallization temperature of the amethyst is not directly relevant to the evaluation of the opening of the giant cavity, because it may be due to reheating of the rock pile. It is necessary to examine the bulk volume of the altered basalt in order to understand the deformation of the basalts.

The presence of voluminous interstratified smectite-group minerals + illite in the massive, altered basalt restrains the temperature of rock alteration to <200 °C (Kristmannsdóttir and Tómasson, 1978; Scopel et al., 1998; Pe-Piper, 2000). No single high-temperature, alteration mineral has been identified in the metabasalts (e.g., amphibole, biotite, even chlorite or epidote), thus excluding the possibility of alteration processes in late-magmatic, high-temperature (e.g., 900 °C) conditions.

Investigations by Pe-Piper (2000) of the repetitive zonation in many amygdaloides and the occurrence of copper precipitates in the alteration assemblage suggest an origin of the alteration minerals by active circulation of a hydrothermal fluid. Both in the Artigas and Ametista do Sul mining districts, the repetitive zonation in the cavities is a common feature, and copper precipitates are common in the Ametista do Sul region. Regional metamorphism or alteration during cooling of lava, as suggested by Proust and Fontaine (2007a) would not cause such structures.

The altered basalts in the Artigas mining district are actually clay-rich rocks and have similar mechanical responses to applied forces as claystones. They are weak rocks, not strong, pristine basalts. The clay content in altered basalts in the mineralized flows in Artigas is higher than 60 vol.% of clay minerals. A mineral that is present in volume higher than 30% exerts control on the ductility of the rock; in Artigas, the volumetrically dominant mineral is smectite. The temperature required for ductile behaviour in this altered rock is much lower than the temperature of pristine basalt, which requires deformation of plagioclase and pyroxene.

The fluid pressure applied to the altered basalt results in strain, the cavities. This altered basalt is a stronger seal after alteration because of the expansive properties of smectite. This seal corresponds to the top portion of the lava flow and can have a variable thickness of 5-20 m, dependant on the characteristics of fluid (volume, temperature, flow) and of the rock (permeability). The fluid tends to escape to the surface above the focus of fluid pressure at the end of inclined fractures. The bottom of the cavity is preserved from deformation as a fracture showing flat or concave-upwards shape, generated during the initial explosive hydrothermal event and positioned originally at the upper end of the fracture. The cavity can attain different shapes as seen in the mines, mainly as a result of the different upwards buoyancy forces applied to different regions of the ballooning cavity.

Pristine basalt is known to deform in ductile conditions at temperatures >500 °C because of the deformation behaviour of plagioclase and constraints from field geology (amphibolite facies commonly required). This is probably the reason for the universal misinterpretation of giant cavity formation in the basaltic province, because researchers consider the host rock as a basalt. The altered basalt reached its intense (>60 vol.%) alteration in the temperature conditions (100-150 °C) registered by the alteration minerals.

The confining pressure for cavity formation is considered to be equivalent to a thickness of 5-20 m overlying basalt. At 150 °C, pure water can lift 20 m of basalt roof and at 100 °C it can lift 5 m (Fig. 7). After the initial hydraulic explosion, the fluid pressure

and the temperature decreased, so that intra-grain diffusion predominated and altered progressively the basalt seal over time. As alteration progressed, the fluid caused ballooning of the altered basalt. For this reason, cavities in thinner flows (e.g., colada Cordillera, Artigas, 9 m) are taller (prolate shape) than in thicker flows (e.g. colada Catalán, Artigas, 30 m); e.g. the confining pressure of the overlying basaltic rock restrains the vertical expansion of the cavity in the thicker flows. In other words, the ratio height of cavity/width of base of cavity is interpreted as controlled by the confining pressure determined by the thickness of the seal. The aspect ratio can vary from 10:1 oblate to 1:10 prolate; high cones are the most common shape of cavities in the thinner colada Cordillera, whereas wide, short cones are dominant in the thicker colada Catalán.

Preexisting weakness in the basalt and new weakness generated during alteration also exerted control on the shape of the cavity as it formed. Thus, the cavity can have the form of a single pipe or several pipes extruding upwards from a larger cavity generating the abnormally large metre-sized geodes (up to 4 m tall, Ametista do Sul) with their upwards branching shapes. The structure of the rock is an additional factor that controls the shape of the cavity and explains the large variety of forms of the geodes. Nevertheless, all cavities keep the upwards-concave basal fracture, the hydraulic breccias at the base and their overall conical shape.

Lifting of the roof in fragile conditions caused a very high strain rate on the pristine basalt, resulting in fragmentation of the rock and generation of the sub horizontal and inclined systems of filled fractures. After this hydraulic explosion, the strain rate of the metabasalt was much slower, because the cavity could only open as the basalt was progressively altered. This is a slow intercrystalline and intracrystalline process in the massive, central portion of the lava flow.

The effect of accumulated strain is more difficult to evaluate. It seems plausible that a cavity would increase in size after it has been established, because of preferential fluid flow into the existing cavity. The cavity will stop growing after cooling of fluid, cessation of fluid ascent or stress release due to other causes, e.g., fracturing of the seal up to the surface. Evidence of paleo-seismic activity is present in the mining districts, as is common in active volcanic provinces. Seismic activity can cause fractures that reach the surface and relieve the stress, interrupting the growth of the cavity.

Pore fluid pressure has a purely physical effect, corresponding to the pressure the fluid transmits to the pore space. The pore fluid pressure counteracts the confining

pressure, reducing the overall strength of the rock. The fluid concentration beneath nearly impermeable, massive basalt layers in the flow increases the capability of cavity formation.

The entire process of giant cavity formation can occur in ductile conditions, such as in pervasively altered basalt (a claystone) at 100-150 °C near the surface (under a 5-20 m-thick seal). Pristine basalt can only deform in the fragile field in such environment and this is observed in the explosive, beginning stage of the process. The cavity will only start forming by ballooning after the basalt is intensely altered into clay minerals and reaches ductile conditions at low temperature. These mechanical processes can be numerically simulated.

6- Simulation of cavity formation in ductile conditions

To test the hypothesis of the cavity formation by upward ballooning of the altered basalt at low temperature we made simulations using finite elements methods. The underlying physical concept on which these methods are based is that any deformable structure can be subdivided into a collection of smaller elements. The governing equations for the entire structure are obtained and numerically solved from the characteristics of individual structural elements and their combination.

The Young's modulus E and the Poisson's ratio ν completely characterize the deformation of an isotropic, elastic solid body. E is defined as the ratio of the axial stress to the axial strain, and ν is the ratio of transverse strain to axial strain. For rocks in general, E has values in the range 50 to 150 *GPa* and ν from 1/4 to 1/3. Increasing the stress ultimately results in failure of the rock. The failure can be brittle or ductile. Brittle failure occurs when fractures are formed; e.g., subhorizontal hydraulic breccias. Ductile failure occur when a critical stress Y is reached and the rock yields by a plastic flow; e.g., a cavity is formed by the upward ballooning of the altered basalt.

We modeled the cavity formation in two steps, starting with brittle breccia formation and continuing with ductile ballooning. The first step begins with a hydraulic explosion of the hydrothermal fluid that occurs when brittle failure condition of the pristine basalt is reached. The fluid lifts the roof and cracks the rock along subhorizontal fractures. We model this fracture as a strong oblate cavity with lenticular shape. In our simulations, this cavity is our initial condition.

The second step is the upward ballooning process. It occurs after hydrothermal alteration of the basalt into a clay-rich rock and its deformation in ductile conditions. The fluid pressure p of the aqueous fluid is the mechanical agent of cavity growth. The

deformable structure is assumed as a cylinder with height h and rigid horizontal base with a hole in the bottom representing the first step. Boundary conditions at the lateral surface are almost irrelevant and a rigid surface is used.

The free parameters of the simulations are the metabasalt properties E , n and Y , the thickness of the lava flow h above the cavity and the fluid pressure P . Larger P means larger strain, but we constrain it to geologic limits and 1 *MPa* (10 bar) is used as maximum pressure. Lower values of E and Y give larger deformation (larger cavity), but we limit their values to physical acceptable values; 1 *GPa* was the minimum value for E . This value (1 *GPa*) is probably the Young's modulus for the altered basalts we studied. Fresh basalt from Iceland has an E of 35 *GPa*, but in altered basalts from Etna Volcano this E value falls to 25 *GPa*, and result from pre-existing micro-cracks (Heap et al., 2007). Because our sample has more than 60% clay minerals an E value was chosen much lower than fresh basalt. Typical values for Y (the yield stress) were in the range $E/1,000$ to $E/500$. Higher values of h require a higher buoyant force for cavity formation and the presence of more incompressible material. In our experiments, several pairs of h and n are used, but cavities with strong prolate shapes (e.g. 4 m-tall geodes) were not obtained, although a good qualitative agreement is obtained between our simulations and geode forms (Fig. 11).

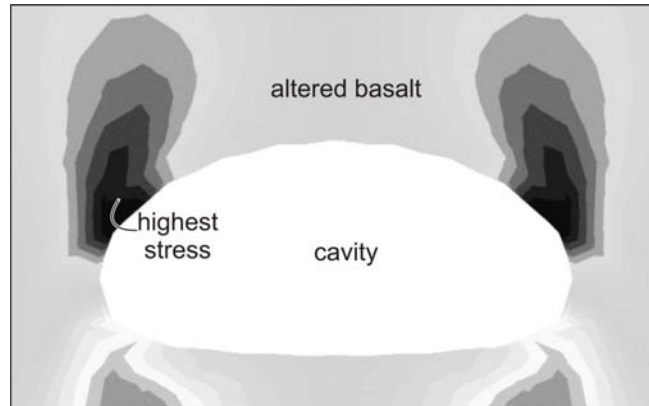


Figure 11 – A typical cavity (blank) obtained with Abaqus. Shades of grey represent different stress values in the metabasalt. The height of the overlying metabasalt column is much larger than shown.

Additional studies will better constrain the experiments within the limits of the physical properties of the altered basalt, and these are presently under way. Nevertheless, this preliminary investigation strongly indicates that cavities can be generated by ductile deformation of altered basalt at low temperature, with shapes similar to the amethyst-bearing geodes seen in the mines.

7. Proposed model

We propose (Fig. 12) a sequence of events starting with lava emplacement and cooling. The structure of the lava flows at this stage includes two vesicular zones at the top and bottom, the presence of a massive internal portion in thin, type I flows. Type II flows are permeable and not mineralized, than will be discarded from the epigenetic model. Outside the known amethyst-geode mining districts, the lava flows may remain in such structural condition to this day. High heat flow in 30 to 40 km portions of the Paraná basaltic province causes intense alteration of the flow, as described above, by fluids originated in the underlying Botucatu sandstones (Guarani aquifer). Overpressured aqueous fluid lifts 5-20 m of basaltic rock and explodes along subhorizontal fractures, generating hydrothermal breccias. Fluid overpressure at the tip of the inclined fractures then causes upward ballooning of the altered basalt and the formation of the giant cavities under ductile conditions. Another possibility requires dissolution along new fractures formed at the brittle stage. The processes related to the opening of the cavities include the deformation of the altered basalt, so the expansion of the cavity may be interrupted when the fluid temperature drops below a critical level ($\sim 60^{\circ}\text{C}$), when the rock is affected by strain hardening or when newly-formed fractures reach the surface. Filling of the cavity with amethyst and other minerals occurs afterwards.

The final structure of the lava pile in the mining district is the contrasting in flow types I and II (Fig. 2). Thicker type II flows remain in similar structural conditions as before the alteration process, because this type of flow is highly permeable along the vertical joints; lack of fluid overpressure limits the alteration to thin zones along the fractures. Thinner type I flows display the outstanding giant cavities in their massive portions, now partly filled with the worldwide famous, valuable amethyst, agate, calcite, zeolites, colourless quartz and gypsite crystals.

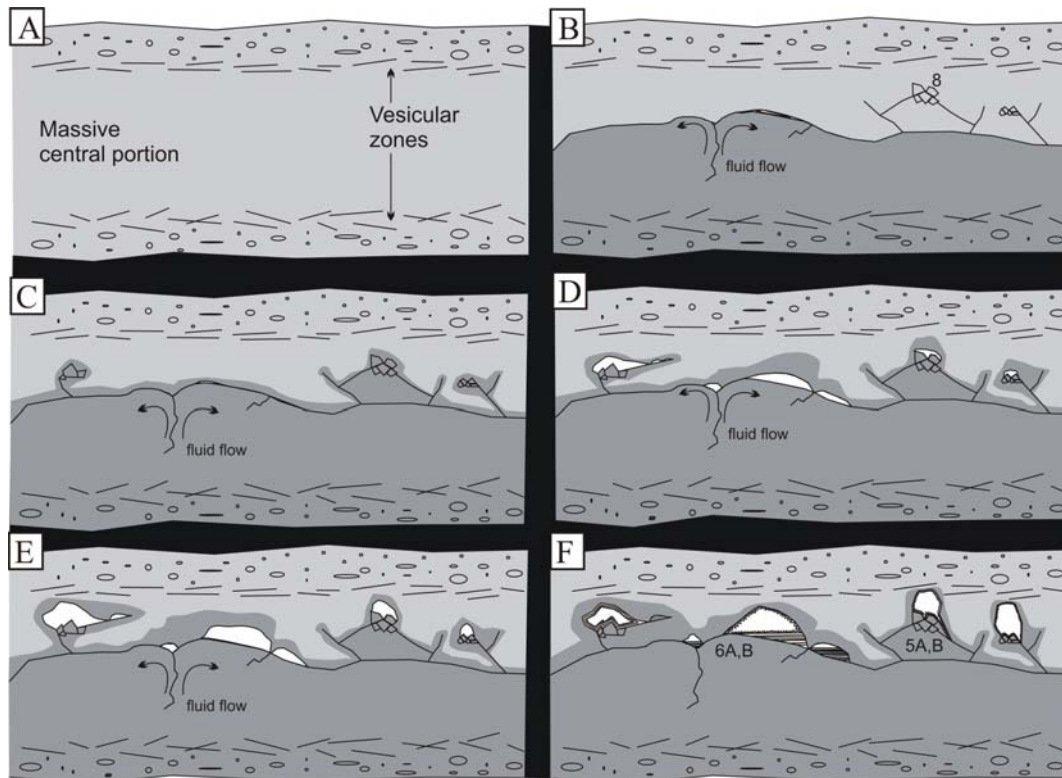


Figure 12 – Six evolutionary stages of basaltic deformation in the brittle and ductile fields for the formation of giant geodes in massive, altered metabasalt; type I, 9-30 m thick flow. (a) Lava flow cools to ambient temperature; upper and lower vesicular portions present, central portion massive; vesicles partly filled by zeolites and other low-temperature minerals. (b) Flow of hydrothermal fluids from the Botucatu sandstones at 100-150 °C into the base of the basalt flow; low permeability requires a slow process over a long period of time in order to alter the seal. (c) An explosive event occurs along sub-horizontal fractures when the heated aqueous fluid reaches a critical depth below 5-20 m of massive basalt. Hydraulic breccias are formed along the fracture; inclined fractures shoot upwards into the massive basalt and form breccias at their upper end. (d) Alteration of pristine basalt continues, both upwards from the initial sub-horizontal fracture and most intensely from the upper part of the inclined fractures. As the fine-grained basalt is altered into metabasalt (a clay-rich rock), the focussing of fluid pressure at the tip of the inclined fractures triggers the beginning of the ballooning process, responsible for the formation of the giant geodes. Minor ballooning also occurs along the sub-horizontal fracture. (e) Continued alteration upwards into the basalt allows the continued growth of the cavities to their final size. (f) The fluid reaches the upper vesicular portion of the flow and escapes to the surface; the growth of the cavity is interrupted.

In the Ametista do Sul district Proust & Fontaine (2007a) thought it unlikely that fluid would pass through three underlying flows before reaching and mineralizing flow number 4. Actually, there is an additional 800-m pile of basaltic lavas underneath the Ametista do Sul mining district, as registered in a well drilled by the Geological Survey of Brazil for underground water in the lowest valley of the region. We propose that the fluid passed through nearly 940 m of basalt in the Ametista do Sul mining district until it

reached and mineralized flow number 4 (numbering restricted to exposed flows) and this occurred before flow number 5 was extruded. For the Artigas mining district, the volcanic pile is thinner (40-70 m) and the fluid can reach the non-permeable flow more easily. Large-scale hydrothermal systems are known in many sedimentary and volcanic basins in the world, particularly during emplacement of a mantle plume underneath the lithosphere.

8. Discussion

Our intensive field works in the mining district of the amethyst-bearing giant geodes of the Paraná basalts in Uruguay (Artigas) points to the beginning process of cavity formation in the brittle field of basalt deformation. This is shown by the presence of a feeding channel of fluids at the base of every giant geode and the presence of hydraulic breccias in most geodes. Degassing of basalt lava only occurs above 1150°C (Proust and Fontaine, 2007a) and cannot occur at the low temperatures required for hydrothermal explosion. The hypothesis of lava degassing at >1150 °C for the origin of the giant cavities is refuted by the evidence here shown. An epigenetic origin of the giant geodes and their filling with amethyst (and other minerals) is only the correct explanation of the process.

In Ametista do Sul, Proust and Fontaine (2007a) observed “no hydraulic breccia at the base of the geode which could account for a feeding channel and indicate cooling to brittle conditions before geode formation”. We have here shown the common presence of such a hydraulic breccia at the base of the flat or upwardly curved base of the geodes and the presence of a feeding channel for the fluids, with emphasis in Artigas but also in Ametista do Sul. We restrict our interpretation to low-temperature, ductile conditions or dissolution for the formation of the giant cavity. We find it unnecessary to comment on the Proust and Fontaine (2007a) argument regarding the possible availability of sufficient dissolved gas in the lava to form all the cavities now observed, because the occurrence of the process at magmatic temperatures is refuted by field evidence as presently demonstrated.

A few chemical elements are known to be mobilized by zeolite alteration of basalts; e.g., Si, Mg and K (Wood et al., 1976). The origin of the silica for the filling of the cavity may be from the altered basalts underlying the geode, Si for agate, quartz and amethyst and Si, Mg and K for celadonite. But the presence of 400 m thickness of Botucatu Formation sandstones underneath the volcanic pile requires additional investigations of the source of silica. We found evidence that the fluid that opened and later filled the cavities also reacted with the immediate rim of the geode, as previously observed (Florisbal et al., 2005; Proust

and Fontaine, 2007b). But the evidence identified by us indicates that the fluid reached the cavity from below. In our interpretation, the alteration halo around the geodes is a consequence of the entire opening and filling processes.

The origin of the fluids responsible for the scavenging of silica from the basalt cannot be restricted to the basaltic lava, as proposed by Proust & Fontaine (2007b). This proposal of closed-system behaviour (on a meter-scale) runs against all evidence of open-system hydrothermalism observed in the mining districts, including the presence of presently active thermal springs (*e.g.*, Arapey, 90 km from Artigas and Iraí, 30 km from Ametista do Sul mines). For instance, sub-vertical faults and fractures cross the entire volcanic pile and were formed by seismic activity related to the volcanic event and concomitant South Atlantic Ocean opening. Some of the fault traces stop below specific lava flows, a strong evidence of syn-volcanic seismicity. Seismic activity is also intense in presently active volcanic fields, for example, Iceland. No pyroclastic activity is known in the mining districts, but should be common in water-saturated magmas, implying that the basalts were under saturated in water as is usual in plateau provinces. Basaltic pegmatite should be common in the lava flows saturated with water, and these are known in the basaltic province, but are very rare and minor and have no hydrated minerals. Fluid movement more likely occurred from bottom to top of the Paraná sedimentary-volcanic province in a plume-heated, hydrothermal environment.

Evidence that refutes the paradigm of lava degassing for the formation of the giant cavities and reinforces the hypothesis of epigenetic origin includes:

- (1) Giant cavity occurrence restricted to the internal, vesicle-free, massive portion of the lava flow.
- (2) Giant cavity occurrence restricted to a mining district 30-40 km in size; no giant cavities found in the same flow outside the district. Degassing of the lava should occur along the entire flow and generate giant cavities in many places, but this is not true in the Arapey and Serra Geral Formations.
- (3) Along the same line of reasoning, amethyst mining districts are rare in the Paraná province (two major and several minor districts), but should be common if lava degassing were the origin of the giant cavities. The lava flows are individually more extensive than the district, but only a few mineralized pipes (a district) occur in the basaltic province. Our interpretation calls for fluid focusing along weaker pathways in the basin.

- (4) Also, water should be available at the surface of the Botucatu desert in the same vertical position for every mineralized flow (two flows in Artigas and four flows in Ametista do Sul). This would be required to sustain the most widely proposed origin for the abnormally large vesicle cylinders (giant cavities) in basaltic lava flows, namely the interaction of the flowing lava with surface water or a water-rich substratum during emplacement. This seems a very unlikely geological coincidence.
- (5) No empty giant cavity has been found. Thus the two processes of cavity formation and filling must have occurred in sequence as part of the same overall process; otherwise empty cavities should be present.
- (6) A mining district contains several (two to four) mineralized flows in one vertical section. Degassing of the lavas to form the giant cavities as they flow over the same geographic location would be an unbelievable coincidence.
- (7) Giant cavities are restricted to the thin (5-30 m), type I flows. The thick, type II flows (30-60 m) do not have giant cavities, irrespective of chemical composition of the rock. Thicker flows should contain higher content of dissolved gas and form more and bigger cavities, but this did not occur in the basaltic province.
- (8) On a basin-wide scale, the presence of a large aquifer below the lava flows seems required for the formation of the giant cavities, such as the Guarani aquifer (the largest fresh-water aquifer in the world) under the Paraná basalts. In our days, deserts store highest volumes of water in aquifers and this seems to have occurred in the Botucatu desert also. Large basaltic provinces that lack such an aquifer also lack giant cavities in the rocks. Otherwise, by the lava-degassing hypothesis every large basaltic province in the world should have giant cavities, but this is not observed.
- (9) No chlorite and epidote occur as alteration phases.
- (10) The base of the giant geodes everywhere flat or concave-upwards in all cases.

Giant cavity opening can occur by dissolution processes or upward ballooning under ductile conditions, and these are attained in the altered basalt (a claystone) at 100-150 °C at 5-20 m depth. Cavity opening by ballooning occurred in the altered basalt due to continued influx of overpressured, heated fluids from the underlying Botucatu sandstone (Guarany aquifer). The variable cylindrical and conical shapes are governed by preexisting and newly formed weaknesses in the rock, in case dissolution processes were dominant.

Growth of the cavity will stop after the fluid pressure drops below confining pressure due to lower fluid pressure from below or to the formation of fractures that relieve the pressure to the surface in thermal springs.

9. Conclusions

We have thus presented our interpretation of the origin of the small to giant amethyst geodes in massive basalts, starting with an explosive event, passing to the opening of the cavity by ballooning or dissolution of altered basalt (a claystone) at 100-150 °C, a temperature much lower than presently accepted (1150 °C). Degassing of the lava at >1150 °C remains the best explanation for the origin of the vesicular layers in the upper and lower portions of the flow, but degassing was not active in the initially fragile conditions of explosive basalt deformation before cavity initiation.

10. Acknowledgements

This research was founded by two projects on the “Evolution of strategic minerals from southern Brazil”, supported by CAPES-DAAD (UFRGS-Universität Stuttgart) and PRONEX-FAPERGS/CNPq. Hans-Joachim Massone offered all the support at Universität Stuttgart for this work and participated intensely in theoretical evaluation and field work in Brazilian amethyst mines. Joerg Renner from Ruhr Universität (Bochum) provided access to Abaqus software and computer facilities. Adelir J. Strieder, Wilson Wildner and Pedro L. Juchem participated in many enlightening discussions on the subject. Simone Zwirtes cooperated with the project in many ways, including collection of some key samples in Artigas. The Geological Survey of Brazil (CPRM) has given support to the projects in many forms. Support was offered by Fernando Barrios, Eduardo Barrios, Maria Helena Barrios, Rodolfo Barrios (Artigas) and Delmir Potrich (Ametista do Sul) to whom we are grateful. Paul Potter contributes with English language and general suggestions. This paper is a result of the PhD thesis of LCD at Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brazil; LCD acknowledges the receipt of a scholarship from Conselho Nacional do Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Brazilian Government, for her PhD studies.

11. References

Araújo, L.M., França, A.B., Potter, P.E., 1999. Hydrogeology of the Mercosul aquifer system in the Paraná and Chaco-Paraná Basins, South America, and comparison with the Navajo-Nugget aquifer system, USA. *Hydrol. J.* 7: 317-336.

- Aubele, J.C., Crumpler, L.S., Elston, E.E., 1988. Vesicle zonation and vertical structure of basalt flows. *J. Volcan. Geoth. Res.* 35: 349-374.
- Bellieni, G., Comin-Chiaramonti, P., Ernesto, M., Melfi, A.J., Pacca, I.G., Piccirillo, E.M., 1984. Flood basalt to rhyolite suites in the southern Paraná plateau (Brazil): paleomagnetism, petrogenesis and geodynamic implications. *J. Petrol.* 25: 579-618.
- Clayton, R.N., O'Neil J.R., Mayeda, T.K., 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. *J. Geophys. Res.* 77:3057-3067.
- Coltice, N., Phillips, B.R., Bertrand, N., Ricard, Y., Rey, P., 2007. Global warming of the mantle at the origin of flood basalts over supercontinents. *Geol.* 35: 391-394.
- Duarte, L.C., Hartmann, L.A., Vasconcellos, M.A.Z., 2005. Epigenetic geode formation in the world class amethyst deposits of the southern Paraná Basaltic Province. CD-ROM Simpósio Brasileiro de Metalogenia, Sociedade Brasileira de Geologia, Gramado, 4 pp.
- Duarte, L.C., Hartmann, L.A., 2007. Low temperature cavity opening (100-150°C) and filling (20-66°C) with amethyst and agate, Serra Geral Formation, Artigas, Uruguay. CD-ROM XI Congresso Brasileiro de Geoquímica, Sociedade Brasileira de Geoquímica, Atibaia, 4 pp.
- Fischer, A.C., 2004. Petrografia e geoquímica das fases silicosas dos geodos mineralizados à ametista (região do Alto Uruguai, RS, Brasil). PhD Thesis, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.
- Florisbal, L.M., Gomes, M.E.B., Mexias, A.S. 2005. Avaliação das perdas e ganhos de elementos químicos no processo de alteração hidrotermal de basaltos da formação Serra geral, região do Alto Uruguai. CD-ROM Simpósio Brasileiro de Metalogenia, Sociedade Brasileira de Geologia, Gramado, 3 pp.
- Gilg, H.A., Morteani, G., Kostitsyn, Y., Preinfalk, C., Gatter, I., Strieder, A.J., 2003. Genesis of amethyst geodes in basaltic rocks of the Serra Geral Formation (Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil): a fluid inclusion, REE, oxygen, carbon, and Sr isotope study on basalt, quartz, and calcite. *Miner. Dep.* 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, Brasil.
- Gomes, M.E.B., Mexias, A.S., Scopel, R.M., Bongioiolo, E.M., Formoso, M.L.L., Milara, T., 2005. Volcanic sequence of the amethyst district in south Paraná province, Rio Grande do Sul, Brazil: Flow emplacement mechanisms and geodes formation. CD-ROM Simpósio Brasileiro de Metalogenia, Sociedade Brasileira de Geologia, Gramado, 3 pp.
- Heap, M.J., Lewis, O., Meredith, P.G., Vicinguerra, S., 2007. Elastic and mechanical properties of etna basalt. *Geoph. Res. Abst.* 9, 6750.
- Juchem, P.L., 1999. Mineralogia, geologia e gênese dos depósitos de ametista da região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul. PhD Thesis, Universidade de Sao Paulo, Brasil.
- Kristmannsdóttir, H., Tómasson, J., 1978. Zeolite zones in geothermal areas in Iceland. In: Mumpton, F.A. (Editor), *Natural Zeolites*. Pergamon, Oxford, pp. 277-284.
- Long, P.E., Wood, B.J., 1986. Structures, textures and cooling histories of Columbia River basalt flows. *Geol. Soc. Am. Bull.* 97:1144-55.

- Matsui, E., Salati, E., Marini, O. J., 1974. D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in waters contained in geodes from the basaltic province of Rio Grande do Sul, Brazil. *Geol. Soc. Am. Bull.* 85: 577-580.
- Pe-Piper, G., 2000. Mode of occurrence, chemical variation and genesis of mordenite and associated zeolites from the Morden area, Nova Scotia, Canada. *Can. Mineral.* 38: 1215-1232.
- Proust, D., Fontaine, C., 2007a. Amethyst-bearing lava flows in the Paraná basin (Rio Grande do Sul, Brazil): cooling, vesiculation and formation of the geodic cavities. *Geol. Mag.* 144:53-65.
- Proust, D., Fontaine, C., 2007b. 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. *Geol. Mag.* 144:731-740.
- Sahagian, D.L., Anderson, A.T., Ward, B., 1989. Bubble coalescence in basalt flows: comparison of a numerical model with natural examples. *Bull. Volcan.* 52: 49-56.
- Santos, R.P., BONHOMME, M.G., 1993. Datação K/Ar de argilas associadas às mineralizações e aos processos diagenéticos, em relação com a história da abertura do oceano Atlântico Sul. *Rev. Bras. Geo.* 23: 61-67.
- Scherer, C.M.S., 2000. Eolian dunes of the Botucatu Formation (Cretaceous) in southernmost Brazil: morphology and origin. *Sed. Geol.* 137: 63-84.
- Scopel, R.M., Gomes, M.E.B., Formoso, M.L.L., Proust, D., 1998. Derrames portadores de ametista na região de Frederico Westphalen-Iraí-Planalto-Ametista do Sul, RS-Brasil. *Actas Congreso Uruguayo de Geología, Punta Del Este*, pp. 234-252.
- Sirtoli, M., Juchem, P.L., Augustin, A.H., 2005. Depósitos de ametista em Caxias do Sul (RS) nas rochas vulcânicas da Formação Serra Geral. III Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados, Sociedade Brasileira de Geologia, Cabo Frio. *Anais...Cabo Frio*, p. 53-58.
- Turner, S., Regelous, M., Kelley, S., Hawkesworth, C., Mantovani, M., 1994. Magmatism and continental break-up in South Atlantic high precision $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology. *Earth Planet. Sci. Letters* 121: 333-348.
- Vasconcelos, P.M., 1998. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of celadonite and the formation of amethyst geodes in the Paraná Continental Flood basalt Province. *Abstr. Am. Geophys. Union Fall meeting, San Francisco*, F933.
- Wood, D.A., Gibson, I.L., Thompson, R.N., 1976. Elemental mobility during zeolite facies metamorphism of the Tertiary basalts of eastern Iceland. *Contrib. Mineral. Petrol.* 55: 241-254.
- 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. *CD-ROOM Congresso Brasileiro de Geologia, Sociedade Brasileira de Geologia, Aracaju*, 1pp.
- Zalán, P.V., Wolff, S., Conceição, J.C.J., Marques, A., Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S., Appi, V.T., Zanotto, O.A. 1990. Bacia do Paraná. In: Raja-Gabaglia, G.P., Milani, E.J. (Editors) *Origem e Evolução de Bacias Sedimentares*. PETROBRÁS/SEREC/CEN-SUD, Rio de Janeiro, pp. 135-168.

CAPÍTULO 5

CONTRIBUTION OF STABLE ISOTOPES (C, O, S) AND FLUID INCLUSIONS TO THE FORMATION AND FILLING OF GIANT GEODES IN PARANÁ BASALTS AT ARTIGAS, URUGUAY

Artigo submetido à Mineralium Deposita

Dear Lauren da Cunha Duarte

Thank you very much for your manuscript submission. You will hear from me once I have obtained the opinions of the referees.

With best regards,

Bernd Lehmann

Editor "Mineralium Deposita"

Contribution of stable isotopes (C, O, S) and fluid inclusions to the formation and filling of giant geodes in Paraná basalts at Artigas, Uruguay

Lauren da Cunha Duarte*, Léo Afraneo Hartmann, Luiz Henrique Ronchi, Zsolt Berner, Hans-Joachim Massonne, Thomas Theye

L. C. Duarte *corresponding author

Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Avenida Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, Brazil

E-mail: laurenduarte@terra.com.br

Tel: +21-51-33087784

L. A. Hartmann

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Avenida Bento Gonçalves, 9500; 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil

E-mail: leo.hartmann@ufrgs.br

Tel: +21-51-33089848

Fax: +21-51-33086340

Luiz Henrique Ronchi

Universidade do Vale do Rio dos Sinos

Avenida Unisinos, 950; 93022-000 São Leopoldo, Rio Grande do Sul, Brazil

E-mail: ronchi@unisinos.br

Z. Berner

Institute für Mineralogie und Geochemie, Universität Karlsruhe

Adenauerring 20, Karlsruhe, Germany

E-mail: Zsolt.Berner@img.uni-karlsruhe.de

H-J. Massonne

Institute für Mineralogie und Kristalchemie, Stuttgart Universität

Azenbergstrasse 18, Stuttgart, Germany

E-mail: h-j.massone@mineralogie.uni-stuttgart.de

T. Theye

Institute für Mineralogie und Kristalchemie, Stuttgart Universität

Azenbergstrasse 18, Stuttgart, Germany

E-mail: thomas.theye@mineralogie.uni-stuttgart.de

Abstract

Amethyst-bearing basalt flows from the Artigas mining district of Uruguay are the most famous amethyst deposits in the world, together with those of the Ametista do Sul mining district of Brazil. Mineralization occurs in cavities- geodes – primarily filled with silica minerals hosted in basaltic rocks of the Arapey Formation, equivalent to the Serra Geral Formation on Brazil. Fluid inclusion study of silica phases, mostly in fine-grained quartz, colorless quartz and amethyst, shows that the mineralizing fluid is an aqueous solution with low salt content, and that minerals crystallized at low temperature (~50°C). Stable isotope study of silica minerals and calcite also indicate low temperatures of formation (20-70°C). The wide range of sulphur isotopic values ($\delta^{34}\text{S}$) in the geode hosting basalts suggests the precipitation of sulphur of different origin (magmatic and sedimentary) in the percolating hydrothermal fluids. The data presented here support an epigenetic model for the formation and filling of the amethyst geodes hosted by the volcanic rocks.

Keywords: Amethyst, Uruguay, fluid inclusions, stable isotope, hydrothermal

Introduction

Amethyst-bearing basalt flows are found in many regions of northeastern Uruguay and southern Brazil. The famous amethyst mines in Uruguay are in the Artigas region and in the Ametista do Sul region of Brazil (Fig. 1). In both locations, many galleries and pits were opened in andesitic basalt and basalt flows. The mineralization occurs as geodes partly filled by chalcedony, agate, colorless quartz, amethyst and calcite. The geodic cavities are hosted by basalts of the Arapey Formation (Uruguay) and the Serra Geral Formation (Brazil). The genesis of amethyst (\pm agate)-bearing geodes is controversial. The two main hypotheses are lately in discussion: (1) epigenetic geode formation at low

temperature (<150 °C) by over-pressurized introduced fluids (Duarte et al. 2005) and (2) magmatic gas exsolving from a supersaturated melt with respect to dissolved volatiles (Scopel et al. 1998; Gilg et al. 2003; Proust and Fontaine 2007a). Concerning the filling of the geodes there are also two hypotheses in debate: (1) post-magmatic infilling by external non-magmatic fluids (Gilg et al. 2003) and (2) infilling by fluids derived from the mineralizing magma in a late-magmatic stage (Proust and Fontaine 2007b). In both cases, the cavity was already formed during an early-magmatic stage, as postulated by the above mentioned second hypothesis (2) on geode formation.

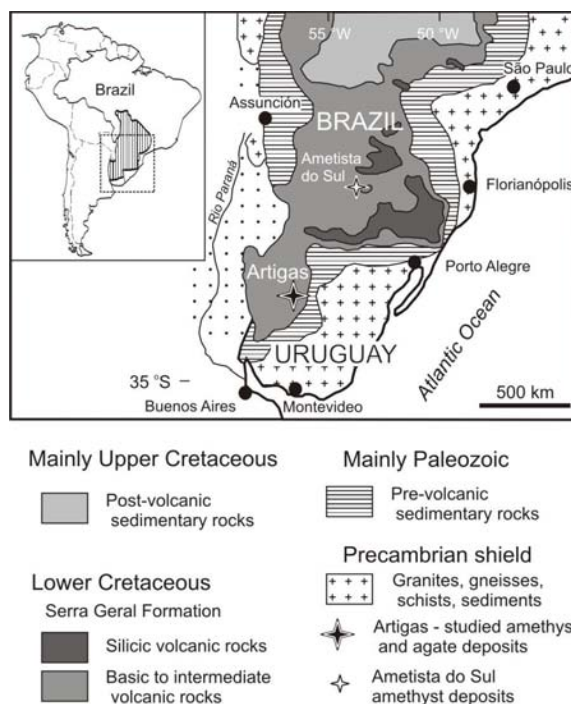


Figure 1 – Simplified geological map of Paraná basaltic province, host of the giant amethyst geodes. Studied Artigas mining district indicated, Ametista do Sul is also showed.

To better understand the processes and the conditions related to the formation of the amethyst-geodes from the Artigas mining district, we collected oxygen isotope data on silica minerals, carbon and oxygen isotope data in calcite, and studied the fluid inclusions in amethyst and quartz crystals. Sulphur isotope measurements on the mineralized, highly-altered host rocks aimed to constrain the source of sulphur in the mineralizing fluid. Microprobe analysis (EPMA) complements the fluid inclusions and geochemical data set.

Regional geology

The amethyst-bearing flows of the Arapey formation in Uruguay and their correlatives the Serra Geral Formation in Brazil, host the most impressive amethyst geodes

known in basaltic rocks. The volcanic rocks of these formations are situated at the top of the sediments which fill the Paraná Basin. This basin is one of the largest volcanic provinces, occurring in Brazil, Argentina, Uruguay and Paraguay. The volcanic rocks are mainly represented by basalts and andesitic basalts, more than 95 vol.%, and subordinate by rhyodacites and rhyolites, more than 5 vol.% (Bellieni et al. 1984). The occurrence of the amethyst-geodes is neither correlated with any specific rock or magmatic type, occurring both in the high-Ti basalts of Ametista do Sul (Brazil) as well as in low-Ti rocks in Artigas, according to the classification proposed by Peate et al. (1992). The amethyst-geodes occur mostly in basalts, but also occurrences have been described in rhyolites of the Paraná Basin (e.g., Juchem, 2007).

Volcanism is correlated with the opening of South Atlantic Ocean by the influence of the Tristan da Cunha mantle plume, between 137–127 Ma (Turner et al., 1994). An alternative explanation for the thermal anomaly is the heating of the mantle beneath the Gondwana supercontinent (Coltice et al. 2007). The major tectonic event of Gondwana rapture imprinted two main directions of sub-vertical faults on the rock pile, which cross the basin and sometimes reach the basement. These two fault systems mainly oriented N45°-65°W and N50°-70°E (Zalán et al. 1990); these faults were the preferential paths for magma rising to the surface. The volcanic sequence with a volume of over 800,000 km³ covers an area of ca. 1,200,000 km² on thicknesses ranging from a few meters at the borders of the Paraná basin to up to over 1700 m in the area of the depocenter. In Cuenca Norte, the Uruguayan part of the basin, the total area covered by these up to 2500 m thick sequence is around 100,000 km², comprising a volcano-sedimentary history which spans the between Devonian and late Cretaceous (De Santa Ana and Veroslavsky 2004). As part of the long lasting volcanic evolution, sills and dikes of the Cuaró Formation intruded the sedimentary rocks and also the volcanic pile of the Arapey Formation (Preciozzi et al. 1988).

Underlying the volcanics, there is a thick pile of sedimentary rocks that includes the aeolian sandstones of the Rivera Formation and fluvial sediments of the Tacuarembó Formation (Pesce 2002). In the Brazilian part of the basin, aeolian sediments deposited in a desertic environment, the Botucatu Formation, are underlying the volcanic pile (Scherer, 2000). The Buena Vista Formation (Uruguay) and Rosário do Sul Formation (Brazil) are also part of the underlying sedimentary rock section and both are part of the Guarani Aquifer System (Araújo et al. 1999). This desert covered a great area of Gondwana.

The fluid flow from the sedimentary aquifer towards the volcanic rocks through the fault and fracture system started to be active in ancient times (Araújo et al. 1999) and is still active today (Reginato 2003). Artesian wells of thermal waters with temperatures between 33 to 45°C occur along the Uruguay River (Pesce 2002). Water temperatures, in the deep, confined zone of the Brazilian part of the aquifer, reach above 60 °C (Sracek and Hirata 2002). This indicates the presence of a thermal anomaly in the area and is in line with the artesian character of the aquifer beneath the Artigas mining district. Gilg et al. (2003) proposed a contribution from aqueous fluid originated in the Botucatu Formation (part of Guarani aquifer system) for the filling of the geodes. Their hypothesis is based on REE studies of Botucatu sandstone and calcite crystals, plus on fluid inclusions data from amethyst.

Local Geology

This study identifies in the Artigas mining district two mineralized flows named colada Catalán and colada Cordillera (“colada” is Spanish for flow). In the studied area, six lava flows (including the two mineralized) were identified from field mapping and supported by chemical data. The flows have horizontal to sub-horizontal structure with thicknesses ranging from approximately 10 to 60 m, approximately. The cooling structures such as columnar joints, vesicular levels on the top and on the bottom of the flow, a massive central portion, of the mineralized and unmineralized flows in Artigas are similar to those described by Gomes (1996) in Ametista do Sul, corresponding to type I and type II flows, respectively (Fig. 2). Type I is represented by 15 to 35 m thick flows composed of a basal vesicular level, with approximately 50 cm thick, covered by a central massive level with 10 to 25 m thickness. This massive central portion is only slightly fractured and normally is vesicle-free. A mineralized zone is located at the top of this massive level and is followed by 2-4 m of massive, fractured basalt with widely spaced fractures. The upper portion is vesicular, 1-2 m thick, and contains cavities filled by zeolites, calcite, quartz and clay minerals, represented especially by celadonite and smectite. The unmineralized type II basalt flows are thicker, 30-50 m, and have closely spaced sub-vertical cooling joints in the central portion. In these flows there is 40-100 cm-thick basal unit with vesicles filled with calcite and quartz. In sequence, there is a massive (vertically fractured) portion in which three different levels are recognized. A lower columnar portion (“colonnade”) has vertical, planar fractures that form long, pentagonal or hexagonal prisms. A 30 m-thick portion named entablature occurs above the colonnade zone and is characterized by vertical,

irregular fractures. In sequence, an upper colonnade zone occurs, comparable to, but thicker, than the lower colonnade. The uppermost level of type II flow is vesicular and contains many cavities sized 1-10 cm, filled with quartz, zeolites, calcite and clay minerals of the smectite group.

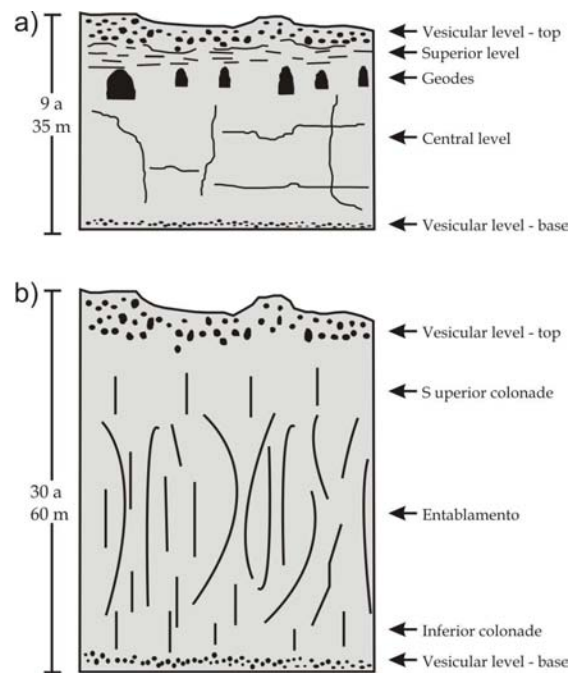


Figure 2 – Internal structure of lava flows from the mining districts. (A) Type I described by Gomes (1996); (B) Type II, also named by Gomes (1996) and following previous description by Long and Wood (1986); (C) Type I flow after cooling of the lava and before formation of the geodic level, as proposed in this investigation.

Colada Catalán is around 30 m thick and has a thick mineralized zone up to 10 m thick. The upper portion of this flow is highly weathered in the mine region. The geodes have variable sizes from centimeters up to meters with variable oblate shapes. Some geodes are up to 5 m in width. The mining activities occur over the entire thickness of the massive portion of the flow. This flow produces agate-amethyst geodes and also geodes totally filled by agate.

Colada Cordillera is thinner (9 m thick) than colada Catalán and has geodic cavities with vertical, prolate shapes up to 1 m tall. Its geodes are thus smaller than those from Ametista do Sul, which range up to 4 m. The mineralized portion is about 2 m thick, and the mining operation is underground, but less than 100 m into the rock in year 2004. In this flow, geodes filled only by agate are uncommon.

The detailed description of the filling phases is important for isotopic and fluid inclusions study, to better understand the changes on temperature and fluid composition during the mineralization process.

The geodes are normally partially filled by a sequence of silica minerals and some calcite. The complete sequence starts with a millimetric to centimetric layer of microcrystalline quartz (MQ), followed by fine grained colorless quartz (FQ), also with millimetric thickness, finishing with zoned crystals, which start colorless (Qz) passing to violet color quartz, amethyst variety (Am). Late calcite crystals (Cc) occur in some geodes. The filling by silica minerals is not homogeneous and regular. In the same mineralized flow; e.g., all the Catalán mines, geodes may have an incomplete sequence of filling by microcrystalline quartz plus fine grained quartz, but sometimes more than one sequence is present. The maximum number of sequences observed was three. In this flow, some geodes are completely filled with microcrystalline quartz, in banded layers forming agate. Geodes from colada Cordillera have on the other hand a simple filling, form only one sequence. The absence of FQ phase was observed in only two samples.

Analytical techniques

Nine doubly polished sections for fluid inclusion studies from the three main different quartz and amethyst growth zones were prepared from the Artigas mining district. Petrographic studies allowed determining and classifying the fluid inclusion assemblages present that were subsequently characterized by microthermometric runs and Raman spectroscopy. The latter technique used a Raman multichannel spectrometer from the Physics Institute of Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Raman lines were excited using a 30 mW He-Ne laser beam (Coherent). The detection uses a liquid nitrogen cooled CCD, model LN/CCD-100EB with a backilluminated EEV 1340x100 chip, with a ST 133 controller. The detection system was attached to a Spectrograph/Monochromator SP500i (Acton Research) with a 600-g/mm grating. A spot laser beam of 10 μm was obtained using a 50X achromatic objective in the HD25 Zeiss Axiotech optical microscope. A holographic laser bandpass filter was used to filter unwanted plasma lines and fluorescence from laser sources and a super-notch filter (Kaiser Optics) to attenuate the Rayleigh line.

A Chaix Meca heating-freezing stage, calibrated at CO_2 and H_2O triple points and by the final melting temperatures of Merck standards (306 and 398 $^\circ\text{C}$), was used to collect microthermometric data. Estimated precision for the measurements is nearly 0.2 $^\circ\text{C}$, and

accuracy is ± 0.5 °C at temperatures up to 135 °C, steadily increasing to up to 12 °C at temperature of 398 °C. Salinities were determined from ice-melting temperatures using the Bodnar (2003) equations of state.

The isotopic studies include oxygen isotope composition of silica minerals and calcite, and the carbon isotope composition on calcite crystals, and were obtained in Universität Tübingen. The oxygen isotope composition of agate was measured using a conventional extraction of oxygen by BrF_5 reagent, according to a method adopted after Clayton and Mayeda (1963). About 7 mg of sample were used and the extracted oxygen was converted to CO_2 . The samples were loaded into a Ni-reaction vessel in a dry N_2 stream and pumped for at least 2 h before BrF_5 was added. Reaction was performed at 550 °C for 16-18 h. Isotope measurements were made using a Finnigan MAT isotope ratio mass spectrometer (Finnigan MAT 252). Oxygen isotope compositions are given in the standard δ -notation, expressed relative to VSMOW in permil (‰). The precision of $\delta^{18}\text{O}$ values was better than 0.2‰ compared to accepted $\delta^{18}\text{O}$ values for NBS-28 of 9.64‰. For amethyst and colorless quartz the oxygen isotope composition (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) were measured using a method similar to that described by Sharp (1990) and Rumble and Hoering (1994) and more detailed description in Kasemann et al. (2001). Between 0.5 to 2 mg of sample was loaded onto a small Pt-sample holder and pumped out to a vacuum of about 10^{-6} mbar. After pre-fluorination of the sample chamber overnight, the samples were heated with a CO_2 -laser in 50 mbars of pure F_2 . Excess F_2 is separated from the O_2 by bumping the fluorine as KF on KCl held at 150°C, followed by subsequent cryogenic trapping of the liberated Cl_2 . The extracted O_2 is collected on a molecular sieve (13X) and subsequently expanded and analyzed using a Finnigan MAT 252 isotope ratio mass spectrometer. Oxygen isotope compositions are given in the standard δ -notation, expressed relative to VSMOW in permil (‰). Replicate oxygen isotope analyses of the standards used (NBS-28 quartz and UWG-2 garnet; Valley et. al., 1995) generally have an average precision of ± 0.1 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$. The accuracy of $\delta^{18}\text{O}$ values is commonly better than 0.2‰ compared to accepted $\delta^{18}\text{O}$ values for NBS-28 of 9.64 ‰ and UWG-2 of 5.8‰. C- and O- isotope composition in calcite crystals were measured using a Gasbench II device connected online with a Finnigan MAT 252. Isotope ratios of samples are calibrated using NBS18 ($d^{13}\text{C} = -5.00$, $d^{18}\text{O} = -22.96$ ‰, relative to VPDB) and NBS19 ($d^{13}\text{C} = 1.95$, $d^{18}\text{O} = -2.20$ ‰, relative to VPDB). External reproducibility is better than ± 0.1 ‰ for $d^{13}\text{C}$ and ± 0.1 ‰ for $d^{18}\text{O}$ measurements. External reproducibility for carbonate concentration is better than ± 5 %.

Sulphur isotope ratios in the basaltic host rocks were determined in samples collected close to amethyst filled geodes. Sulphur was extracted from the powdered bulk rock material by treating the samples for three hours with hot Thode solution (a mixture of HCl, HI and H₃PO₂; Thode et al., 1961) in a special designed glassware apparatus. Sulphur liberated in form of H₂S was transferred under a constant N₂ - stream to a vessel with Cd-acetate solution and trapped quantitatively as CdS. The isotope ratios were measured by continuous flow technique with an isotope ratio mass-spectrometer (Optima, Micromass UK) coupled on-line with a CSN element analyser. About 150 µg of CdS mixed in stoichiometric proportions with V₂O₅ was filled into tin caps and combusted in the reactor column of the element analyser in an oxygen enriched environment. In the element analysed the gaseous reaction products, carried by a stream of He are separated with a gaschromatographic column before the purified SO₂ is transferred to the mass spectrometer. During the measurement the isotope ratio of the sample gas is compared to that of a reference gas with known isotopic composition. However, because the isotope composition of oxygen in sample and reference SO₂ are different, in this technique results must be calibrated relative to samples with known isotopic composition measured in the same analytical batch. Calibration was carried out using the IAEA standards S-1, S-2 and S-3, results being given as deviation in ‰ relative to V-CDT. Each reported value is the average of three independent measurements, yielding a precision better than 0.2‰.

Total sulphur concentrations in the host rocks were measured by non-dispersive infrared spectrometry using a carbon-sulphur element analyser CSA-5003 (Leybold). The detection limit of the instrument for sulphur is about 50 µg/kg.

Petrography and Raman microspectroscopy of fluid inclusions

Fluid inclusions petrography was performed on fragments of geodes with variable stages of filling. The detailed study was done on a sample with two sequences of filling of silica minerals. The first sequence is composed by microcrystalline quartz (MQ), followed by a fine-grained quartz zone (FQ). A thinner rim of microcrystalline quartz (MQ) marks a new sequence of crystallization made up of quartz (Qz) crystals that begins as colorless and pass into amethyst (Am) (Fig. 3a). The FQ zone situated immediately above the first agate portion of microcrystalline quartz (MQ), is composed by fine grained, colorless euhedral to subhedral quartz crystals. This zone contains much of intercrystalline black and leaked cavities with polygonal, irregular, triangular or pyramidal shapes and size smaller than 1mm (Fig. 3b). Toward the top of the crystal, these cavities are smaller and less

frequent. Roughly paralleling the quartz axis C, from base to top, there are inter and intracrystalline branched, pseudo-secondary trails essentially composed of clear aqueous one-phase all-liquid or leaked black fluid inclusions with sizes up to 60 μm (Fig. 3c). Additionally, primary clear aqueous one-phase fluid inclusions were observed, with irregular shapes and size up to 30 μm in trails or random groups parallel to the growth zones (Fig. 3d). Associated to both types are clear necking down and leaking evidences. The leaking can be partial with irregular filling degrees of air bubbles or forming totally leaked black inclusions. This is probably due to the preparation of polished sections and was observed directly while occurring (Figs. 4a,b). Usually it is possible to see the fracture responsible for the leaking phenomena (Figs. 3b and 5b,c). Although the widely predominant fluid inclusions type is smaller and aqueous all-liquid (Figs. 5a,d,e,f), less than 1% are aqueous two phase, specially the bigger ones (Figs. 5b,c,d).

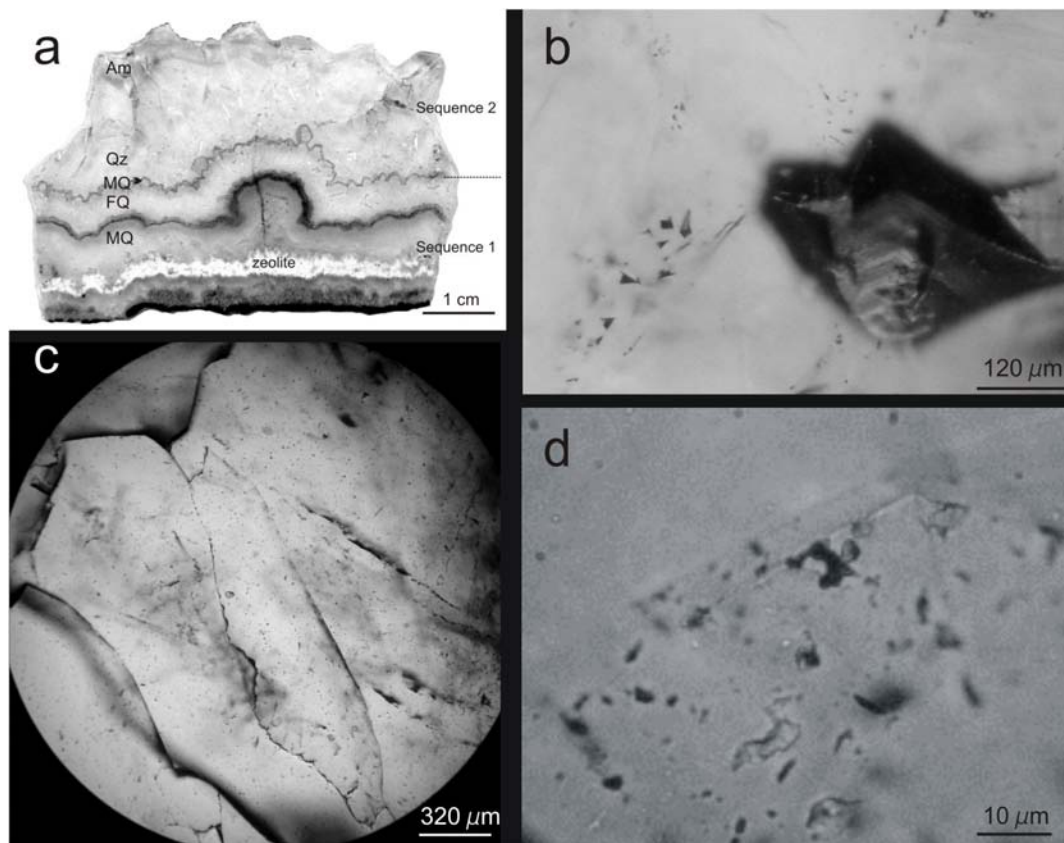


Figure 3 – Fluid inclusions: a) sample CT1 showing two sequences of filling and correlated minerals that fill the geodes, where MQ means microcrystalline quartz, FQ is fine-grained quartz, Qz is colorless quartz and Am amethyst variety; b) inter and intracrystalline black and leaked cavities with polygonal irregular, triangular or pyramidal shapes; c) inter and intracrystalline branched pseudo-secondary trails composed of clear aqueous all-liquid or leaked black fluid inclusions; d) primary clear aqueous one-phase fluid inclusions, constrained by growth lines, the black inclusions are leaked.

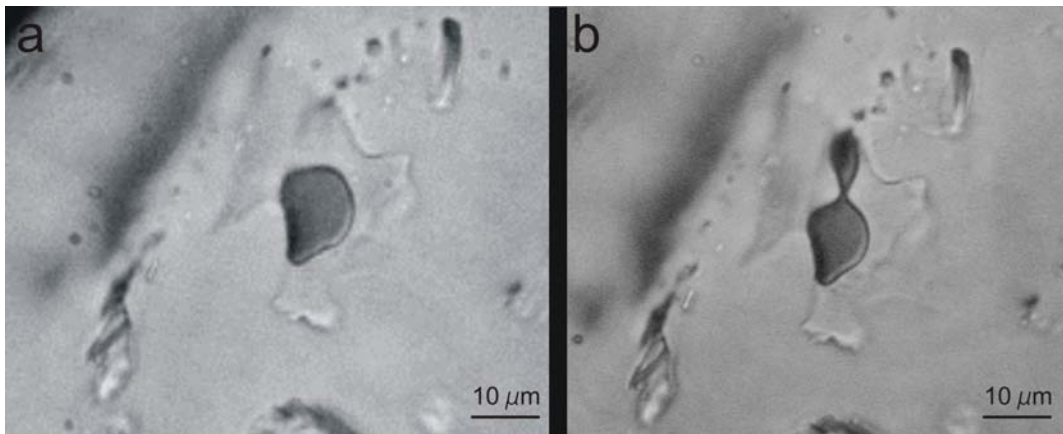


Figure 4 - Necking down and leaking evidences: a) partial leaking with irregularly shaped air bubbles; b) same inclusion of (e), photograph taken two days after the first showing progressive leaking.

The following growth bands include medium size subhedral to euhedral colorless crystals (Qz) and euhedral amethyst crystals (Am). In these, the same fluid inclusions assemblage described above are also present, including the empty cavities, the branching pseudo-secondary trails and primary inclusions. Fluid inclusions are less abundant in amethyst crystals (Am), where a different shape of the primary type was observed; this different shaped as composed of groups of either nearly tubular fluid inclusions parallel to growth zones (Fig. 5d) or elongated with tapering edges orthogonal to growth lines (Fig. 5e,f). Both are usually clear aqueous one-phase inclusions, sometimes black leaked, rarely two phases occur. The size is up to 30 μm .

Conflicting data are described in fluid inclusions from Ametista do Sul mining district. Proust and Fontaine (2007b) described only the presence of two-phase inclusions (vapour + liquid) in amethyst crystals. Otherwise, one phase fluid-inclusions have been reported by other authors (Juchem 1999, Gilg et al. 2003, Fischer 2004).

Investigation with Raman microspectroscopy of CO_2 , CH_4 and N_2 was performed in all fluid inclusions types from Artigas, including the black leaked. No positive results were observed for the presence of these specific components.

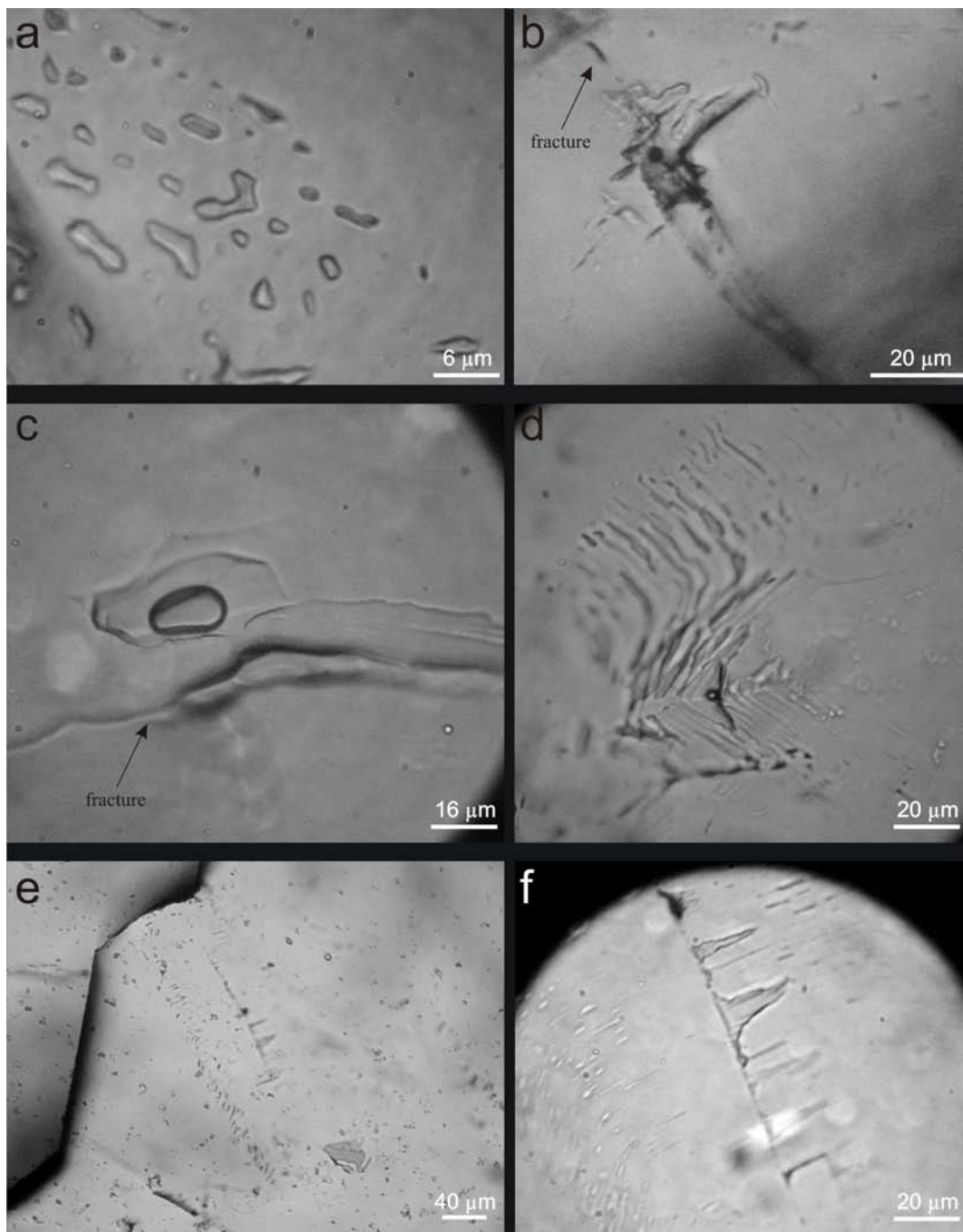


Figure 5 – a) aqueous all-liquid primary fluid inclusions; b) and c) leaked probably primary inclusion showing the fracture responsible for the leaking phenomena; d) nearly tubular aqueous all-liquid primary fluid inclusions paralleling growth lines with one central triangular two phase aqueous inclusion, probably the bubble result from leaking phenomenon; e) elongated all liquid primary fluid inclusions with tapering edges orthogonal to growth lines; f. detail of (e).

Microthermometry

From the petrographic description, the dominant type of fluid inclusion in Artigas is primary and pseudo-secondary, composed of liquid, such as described for the Ametista do Sul mining district (Juchem 1999, Gilg et al. 2003, Fischer 2004). A liquid one phase fluid

inclusion indicates a low trapping temperature, usually below 50 °C (Goldstein and Reynolds, 1994). Homogenization temperatures are meaningless because the vapor bubble of some of the two-phase inclusions results from leaking and shows a wide variation of filling degree.

The one-phase inclusions do not generate bubbles during cooling suggesting that they are not significantly metastable. In only two inclusions did the melting temperature produce the same results in two different runs: -0.4 and -0.6 °C, corresponding to 0.7 and 1.1 wt.% NaCl eq. Recognizing freezing was very difficult for the other all-liquid inclusions at room temperature which commonly formed superheated ice persisting until +6 °C.

Freezing of aqueous two-phase fluid inclusions gave three distinct situations - first, the bubble disappeared by vapor escaping when undercooled ice formed at nearly -50 °C; second a sudden disappearance of the vapor bubble simultaneous to the ice formation produced to negative pressure (Roedder 1967); and third the bubble shrunk or changes position on freezing around -50 °C and gradually disappears at nearly -15 °C. It is well known that the presence of a vapor bubble is required to obtain a valid final melting temperature (Goldstein and Reynolds 1994). Usually disappeared bubbles did not return and ice melting corresponded to metastable results above 0 °C. For example, six runs were done over the same inclusion producing different final ice melting results: +0.4 when bubble nucleated at the same time as the final ice melting; +2.1, +3.9 and + 1.5 °C with final ice melting occurring without the presence of vapor bubble; and two results of -1.0 °C registered with the bubble present. The latter result is valid and corresponds to 1.74 wt.% NaCl eq. The number of two phase aqueous inclusions is relatively small, so the attainment of final ice melting in the presence of bubble is an even rarer phenomenon. Therefore, there are few valid calculated salinities, but all coherently between 0.5 and 2.0 wt.% NaCl eq., which seems to be an acceptable result for these fluid inclusions.

Amethyst-bearing geodes from Ametista do Sul are comparable with those of Artigas. The microthermometric data available for Brazilian amethyst deposit are not in agreement. Gilg et al. (2003) agree that the fluid inclusions are aqueous liquid, low salt monophasic inclusions and correspond to low temperature trapping (~50°C), as suggested by Juchem (1999) and Fischer (2004), in agreement with the Artigas description here made. Contrasting data are presented by Proust & Fontaine (2007b), who described two-phase fluid inclusions formed at temperatures around 238°C. Two-phase fluid inclusions in amethyst crystals are described in a vein system epithermal deposit. In this different kind

of amethyst deposit, a higher range of temperature is observed, with values around 240°C, for the calculated trapping temperature of the fluid (Robinson & Norman 1987).

Stable isotope results

Stable isotopic studies were performed in silica minerals, calcite and in the host amethyst-geode andesitic basalt.

Isotopic composition of the silica minerals

The oxygen isotope composition of silica minerals (relative to VSMOW) are in Table 1. Oxygen isotopes discriminated among microcrystalline quartz (MQ), fine-grained quartz (FQ), colorless quartz (Qz) and amethyst (Am), have different signatures between these mineral phases. Eleven samples of geodes (six from colada Catalán and five from colada Cordillera) were studied (Fig. 6). The sampling includes the different kinds of filling material and also different number of filling sequences.

The oxygen isotopic signature measured in silica minerals from colada Catalán varies from 21.2 to 31.5‰ (Fig. 7 a-f). The values obtained from MQ from the first sequence of filling in all sampled geodes from this flow, have values around $30 \pm 2\%$, two samples from the second sequence showed lower values of 28.6 and 24.1‰. For the third sequence, only one analysis is available, 24 ‰. The values of $\delta^{18}\text{O}$ from the FQ from the first sequence of filling are in the range $23.25 \pm 2.05\%$, lighter than those of MQ from the same sequence. The FQ from the second sequence of filling presents values of 24.9 and 24.5‰ and in the third sequence then value is 23.6‰. Zoned crystals are present only in the third sequence and yielded $24.7 \pm 2.5\%$ for Qz and $28.5 \pm 1.3\%$ for Am.

Table 1 - Oxygen isotope composition of silica minerals (relative to VSMOW), and oxygen and carbon isotope composition of calcite (relative to VPDB). CC = calcite; Am = amethyst; Qz = colorless quartz; FQ = fine-grained quartz; MQ = microcrystalline quartz.

Sample	colada	Mineral	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ (‰)	$\Delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ (‰)
CT1-2D	Catalán	Cc		-5,03	-10,47
CR1-1D	Cordillera	Cc		-7,34	-9,09
CR2-1D	Cordillera	Cc		-5,12	-14,93
CR4-1D	Cordillera	Cc		-9,97	-9,23
CT1-2C2	Catalán	Am	28,5		
CT2-2C2	Catalán	Am	29,8		
CT3-3C2	Catalán	Am	29,4		
CT5-3C2	Catalán	Am	29,7		
CT7-1C2	Catalán	Am	27,7		
CR1-1C2	Cordillera	Am	29,4		
CR2-1C2	Cordillera	Am	29,7		
CR3-1C2	Cordillera	Am	28,0		
CR4-1C2	Cordillera	Am	27,2		
CR5-1C2	Cordillera	Am	27,0		
CT1-2C1	Catalán	Qz	24,3		
CT1-1B	Catalán	FQ	23,3		
CT2-2C1	Catalán	Qz	27,2		
CT2-1B	Catalán	FQ	25,2		
CT3-3B	Catalán	FQ	23,6		
CT3-3C1	Catalán	Qz	24,9		
CT3-2B	Catalán	FQ	24,5		
CT3-1B	Catalán	FQ	24,9		
CT5-3C1	Catalán	Qz	22,5		
CT5-3B	Catalán	FQ	22,2		
CT5-2B	Catalán	FQ	24,9		
CT5-1B	Catalán	FQ	25,2		
CT 7-C1	Catalán	Qz	22,2		
CT7-1B	Catalán	FQ	21,2		
CT 7-C1	Catalán	Qz	22,2		
CT7-1B	Catalán	FQ	21,2		
CR2-1C1	Cordillera	Qz	25,9		
CR3-1C1	Cordillera	Qz	26,8		
CR4-1C1	Cordillera	Qz	26,4		
CR4-1B	Cordillera	FQ	21,9		
CR5-1C3	Cordillera	Qz	26,7		
CR5-1C1	Cordillera	Qz	22,2		
CR5-1B	Cordillera	FQ	22,3		
CT1-1A	Catalán	MQ	30,7		
CT2-2A	Catalán	MQ	24,1		
CT2-1A	Catalán	MQ	31,5		
CT3-3A	Catalán	MQ	24,0		
CT3-1A	Catalán	MQ	29,6		
CT5-1A	Catalán	MQ	29,5		
CT7-1A	Catalán	MQ	28,6		
CR1-1A	Cordillera	MQ	32,1		
CR2-1A	Cordillera	MQ	22,6		
CR3-1A	Cordillera	MQ	25,0		
CR4-1A	Cordillera	MQ	25,4		
CR5-1A	Cordillera	MQ	29,0		

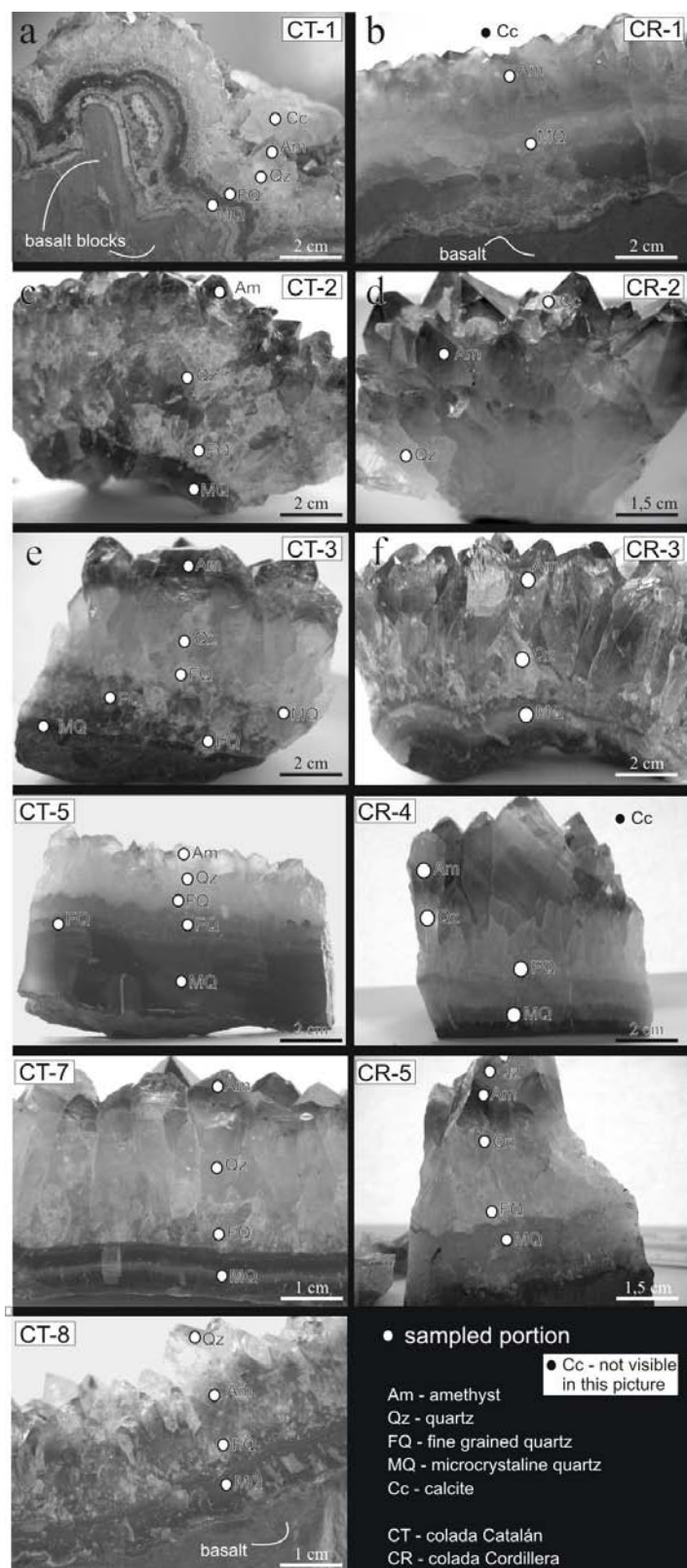


Figure 6 - The collected samples to oxygen isotope study, including the different siliceous phases and different filling stages.

The oxygen isotopic signature obtained on silica minerals from colada Cordillera is in the range 21.9 to 32.1‰ (Fig. 7 g-k). In this flow only one sequence of mineralization was recognized. Values of $\delta^{18}\text{O}$ for MQ samples are $25.8 \pm 3.2\text{‰}$. On FQ the $\delta^{18}\text{O}$ values of three samples have a range of $23.25 \pm 2.05\text{‰}$. For Qz the values are $24.5 \pm 2.3\text{‰}$, while in Am crystals the values average $28.35 \pm 1.7\text{‰}$.

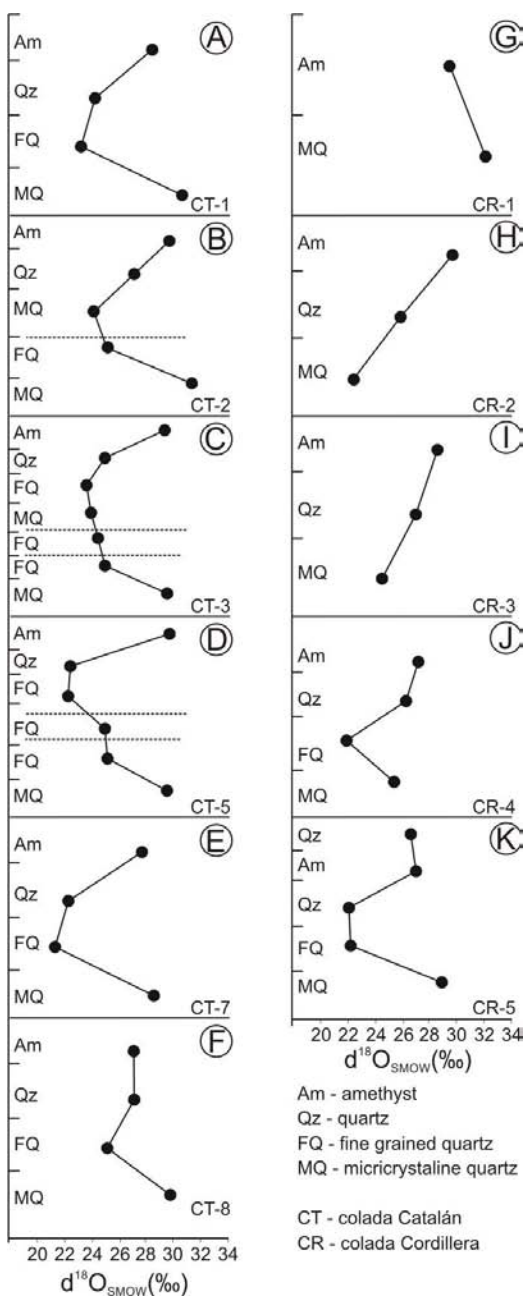


Figure 7 - The oxygen isotopic signature measured in each different silica minerals from colada Catalán (CT) from (a) to (f) and from colada Cordillera (CR) from (g) to (k). Where MQ means microcrystalline quartz, FQ is fine-grained quartz, Qz is colorless quartz and Am is amethyst.

Different stages of filling have well-defined characteristics. For the first one, the $\delta^{18}\text{O}$ values obtained on MQ are around 30.5‰. The MQ on the following stages are lighter, with values around 26.6‰ for the second and 24‰ for the last one. For fine-grained quartz (FQ) the same path observed for MQ occurs, with highest $\delta^{18}\text{O}$ values obtained on the first stage, around 24.78‰, with lighter values on the second and third, $\delta^{18}\text{O}$ around 23‰. The colorless quartz that passes to amethyst variety shows a decrease of $\delta^{18}\text{O}$ values. In the first sequence of filling the results from Qz and Am are the same, 27.2‰. For the second, the values of $\delta^{18}\text{O}$ decrease to 25‰ for Qz and a lighter value was obtained for the Qz on third sequence, with $\delta^{18}\text{O}$ of 23.7‰. In the amethyst, the opposite behavior is observed, with $\delta^{18}\text{O}$ signatures of 28.4‰ on the second, passing to 29.5‰ on the third. In agates from Skeleton Coast (Harris 1989) the highest $\delta^{18}\text{O}$ values were also obtained on MQ from the rim, equivalent in our understanding to the first stage of deposition.

Comparable results on both mineralized flows from Artigas suggest that the second fluid percolation event that deposited the second sequence of filling on geodes from colada Catalán have similar signature from the first sequence of filling obtained on geodes from the single sequence of colada Cordillera (Fig. 8).

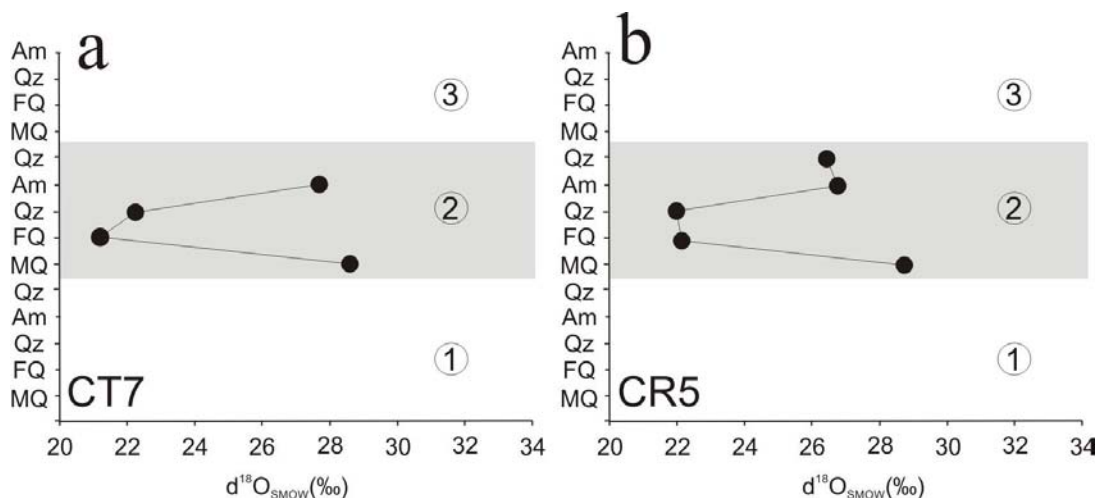


Figure 8 - Comparable results obtained on colada Catalán (CT) (a) and colada Cordillera (CT) (b), showing similar signature and path of isotopic compositions in each different siliceous phase. Numbers on circles corresponds to different filling stages.

The oxygen isotopic results from Artigas are scattered when compared with the results for other amethyst/agate mineralized areas. For Ametista do Sul, the signature obtained on microcrystalline quartz is between 28 to 30.1‰, on quartz from 27 to 30.8‰ and on amethyst from 27 to 34.1‰ with 7.1‰ of difference between these mineral phases (Juchem et al. 1999). Agates from Skeleton Coast hosted by volcanic rocks from Karoo

basin studied by Harris (1989) have signature from 22.1 to 28.9‰ and quartz from 20.4 to 25.8‰, with $\delta^{18}\text{O}$ variation of 8.5‰. In Artigas mining district the range is 10.9‰.

The $\delta^{18}\text{O}$ of each silica phase is dependent on the $\delta^{18}\text{O}$ of the fluid that deposited the minerals; the temperature of deposition and the oxygen-isotope fractionation factor between quartz and water affect $\delta^{18}\text{O}$ values. The fluid that deposited the silica minerals is assumed to be close to pure water with low salinity, as suggested by fluid inclusion studies and literature data (Gilg et al. 2003) typical of low-temperature, low-pressure fluids because these are unlikely to contain dissolved CO_2 (Roedder 1984). To estimate the temperature of deposition for the range of $\delta^{18}\text{O}$ values observed in each different silica mineral, the isotopic fractionation curve for quartz-water of Clayton et al. (1972) was used [1], where α is assumed to be the fractionation factor. A hypothetical value of $\delta^{18}\text{O}$ for the mineralizing fluid is assumed.

$$10^3 \cdot \ln \alpha^{18}\text{O}_{\text{Q-w}} = 3.38 (10^6 \text{ T}^{-2}) - 3.40 \text{ [1]}$$

In the isotopic studies in amethyst-bearing geodes from Ametista do Sul mining district, the value of -5‰ is assumed (Juchem 1999; Gilg et al. 2003). This value was obtained in water inside agate-geodes from Salto do Jacuí, Rio Grande do Sul State, Brazil (Matsui et al. 1974). The Salto do Jacuí district is the largest deposit of agate-bearing geodes in the Serra Geral Formation in Brazil; although no amethyst geodes have been described there. Values of $\delta^{18}\text{O}$ obtained in Guarani Aquifer System water collected in wells located on São Paulo state were also used (Silva 1983). The calculated temperatures assuming different values of $\delta^{18}\text{O}$ for the fluid are in Table 3. The value of -3‰ was suggested by Harris (1989) and the value of -9.8‰ is for Guarani Aquifer System (Silva 1983). The estimated crystallization temperature range is between 25 to 78°C (Tab. 2), using for the calculations a fluid with $\delta^{18}\text{O}$ signature of -3‰. For fluids with $\delta^{18}\text{O}$ of -5‰ the calculated temperature varies from 18 to 66°C and for fluids with $\delta^{18}\text{O}$ of -9.8 ‰ the temperature are between 2 to 41°C. The estimated temperatures formation using $\delta^{18}\text{O}$ from present Botucatu waters (Guarani aquifer System) of -9.8 ‰ will be discarded, because the temperatures of formation are not reasonable. The $\delta^{18}\text{O}$ isotopes of the fluid at the time of mineralization are not available, than these approximate values represent only an approximation of the real value of $\delta^{18}\text{O}$ during the filling of the geodes. To better compare the most important mineralized areas of Ametista do Sul and Artigas, we prefer the use of -5‰ for the estimated calculations temperature. Using this value of -5‰ for the fluid, the

same range of temperature from Ametista do Sul mining district (Juchem 1999) is obtained in Artigas mining district, from 18 to 66°C, that indicate similar processes involved in both.

Table 2 – Calculated temperatures for crystallization of silica minerals assuming different values of $\delta^{18}\text{O}$ for the mineralizing fluid.

$\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$	T_{max} (°C)	T_{min} (°C)
-3 ‰	78	25
-5 ‰	66	18
-6,3 ‰	59	13
-9,8 ‰	41	2

Note: T_{max} and T_{min} are temperatures calculated for the range of $\delta^{18}\text{O}$ obtained on silica minerals show in table 2, calculated using the equation of Clayton et al. (1972) $\delta_s - \delta_w = (3.38 \times 10^6) T^2 - 2.90$ where T is in Kelvins.

In colada Catalán, an increase of estimated crystallization temperature is systematically observed from MQ to FQ and Qz and than a small decrease in Am (Figs. 9a-f). In colada Cordillera, on the other hand, this pattern is observed only in the samples that contain FQ crystals (Figs. 9j,k). Two samples with a sequence of MQ-Qz-Am have an inverse correlation, show a different pattern – temperatures increase from agate to amethyst (Figs. 9g, h, i).

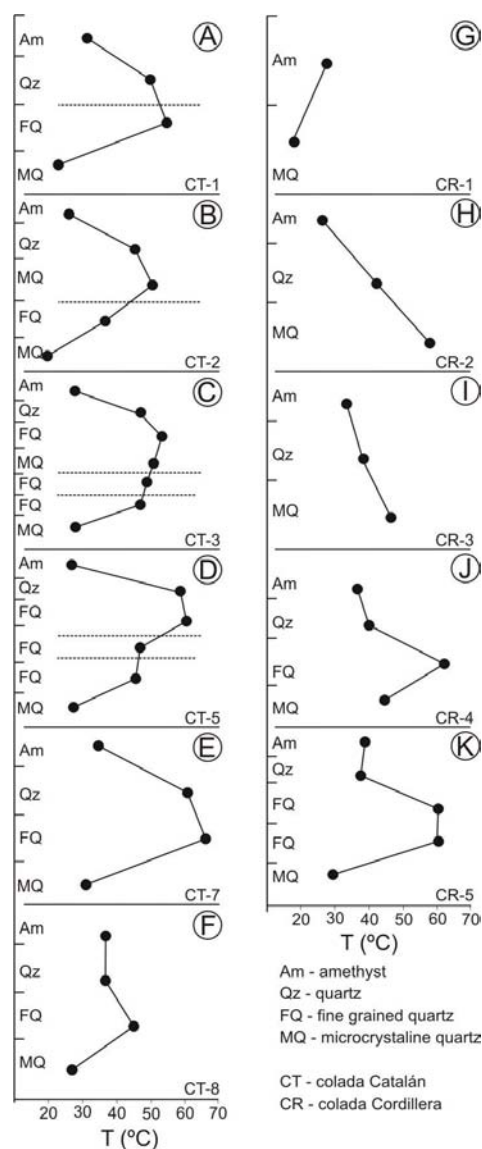


Figure 9 – Estimated temperature of crystallization based on Clayton et al. (1979) fractionation between quartz and water, $10^3 \ln \alpha^{18}\text{O}_{\text{Q-w}} = 3,38 (10^6 \text{ T}^{-2}) - 3,40$, where α is the fractionation factor. Colada Catalán is CT (a – f) and colada Cordillera is CR (g – k). Where MQ means microcrystalline quartz, FQ is fine-grained quartz, Qz is colorless quartz and Am is amethyst.

Isotopic composition of calcite (C and O)

The oxygen and carbon isotope compositions of late calcite (relative to VPDB) are in Table 1. Four samples with calcite were analyzed for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$. Three out of four samples are from colada Cordillera (has the most calcite) and one from colada Catalán. The late calcite of colada Cordillera comes from the single stage of filling, whereas calcite from colada Catalán forms in the second stage. The results of $\delta^{18}\text{O}$ were on VPDB, but to better compare with the isotopic data available from Ametista do Sul, we used the equation of Coplen et al. (1983) to transform the VPDB results those of V-SMOW (Tab. 3). The

values of $\delta^{13}\text{C}$ range from -9.23 to -14.93 ‰ relative to VPDB. The equilibrium temperatures ranging from 14 to 38°C using the oxygen isotope fractionation equation of O'Neil et al. (1969) in the system calcite-water [2], where α is the fractionation factor.

$$10^3 \cdot \ln \alpha = 2.78 (10^6 T^{-2}) - 3.39 [2]$$

Using the diagram proposed by Trumbore and Druffel (1995), the values obtained for $\delta^{13}\text{C}$ for Artigas, plot all in the range of fresh water (Fig. 10), although part of volcanic source is in this range too. The scattered range obtained on samples from Ametista do Sul (Gilg et al. 2003) is also seen in Fig. 10.

Table 3 - Isotopic signature on VPDB and on V-SMOW for calcite crystals from Artigas. To transform the values was used the equation of Coplen et al. (1983).

	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$
Sample	(‰ VPDB)	(‰ V-SMOW)	(‰ VPDB)
CT1-2D	-5,03	25,7	-10,47
CR2-1D	-5,12	25,6	-14,93
CR4-1D	-9,97	20,6	-9,23
CR1-1D	-7,34	23,3	-9,09

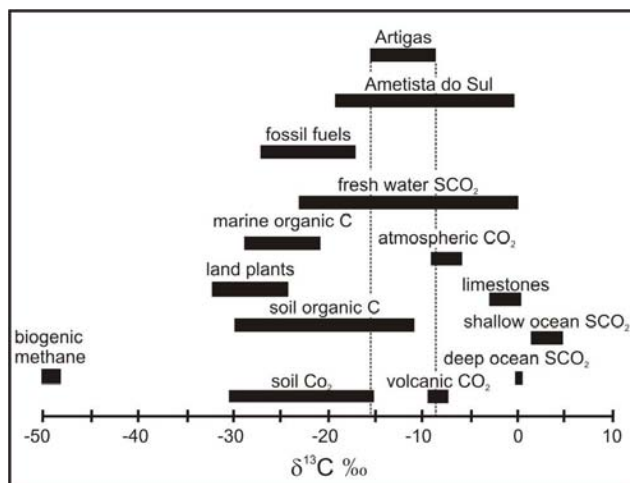


Figure 10 – Modified diagram proposed by Trumbore and Druffel (1995) with the range of the values obtained for $\delta^{13}\text{C}$ for Artigas and the scattered range obtained on samples from Ametista do Sul (Gilg et al. 2003).

Sulphur isotopes

The isotopic composition of sulphur was determined in bulk rock samples from both colada Catalán and colada Cordillera. The $\delta^{34}\text{S}$ values of the analyzed basalt samples (Tab. 4) are between -14.99 and -0.3‰, with no significant differences between the two lava flows (Fig. 11). Figure 12 shows the range of $\delta^{34}\text{S}$ values of the mineralized rocks from Artigas compared with materials of different origin (Rollinson 1994). The basalts from Artigas deviate considerably from the isotope composition of mantle derived sulphur at about $0 \pm 5\%$ (e.g., Ohmoto and Rye 1979; Chaussidon and Lorrain 1990; Hoefs 1977). Similar to the isotope data the sulphur contents in basalts vary also in a relatively wide range (67 to 917 $\mu\text{g/g}$; Table 4). Though strictly speaking sulphur isotope and concentration data do not correlate, samples with high sulphur contents tend to be coupled with low $\delta^{34}\text{S}$ values (e.g., sample CT1 with 917 $\mu\text{g/g}$ S and a $\delta^{34}\text{S}$ value of -12.1‰).

Table 4 - Isotopic composition and concentration of $\delta^{34}\text{S}$ from the host basalt.

<i>Sample</i>	$\delta^{34}\text{S}$ (‰ CDT)	STD	Concentration (ppm)
<u>Colada Catalán</u>			
CT1	-12,1	0,18	917
PA/Gq 33	-0,4	0,05	207
PA/Gq 34	-7,6	0,29	180
PA/GQ 35	-11.2	23,3	167
<u>Colada Cordillera</u>			
PA/Gq 21	-14,99	0,07	n.d.
PA/Gq 23	-3,9	0,12	67
PA/Gq 25	-5,6	0,03	215
PA/Gq 28	-0,3	0,08	117

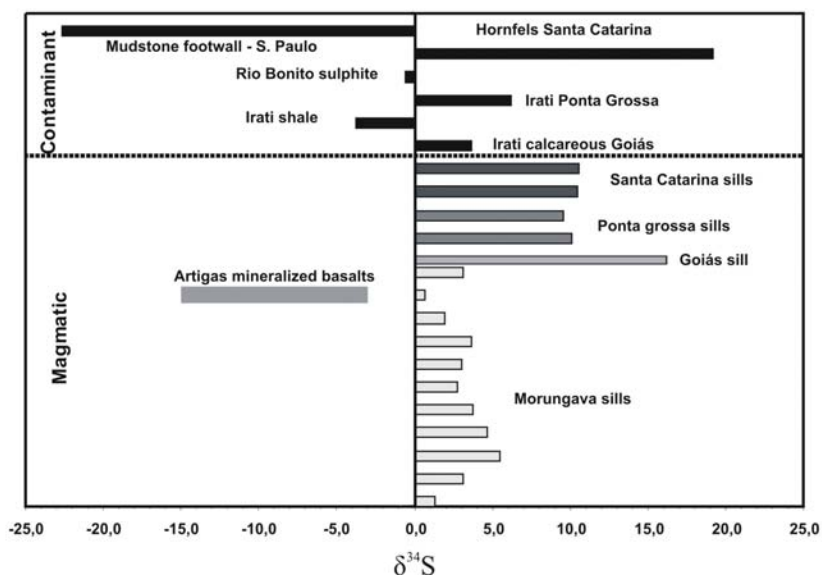


Figure 11 - Collected samples from sills from Serra Geral Formation (modified from Nakamura et al. 2003) and the possibilities of contaminants lithologies situated under on the basin. Artigas $\delta^{34}\text{S}$ signature is plotted (grey square).

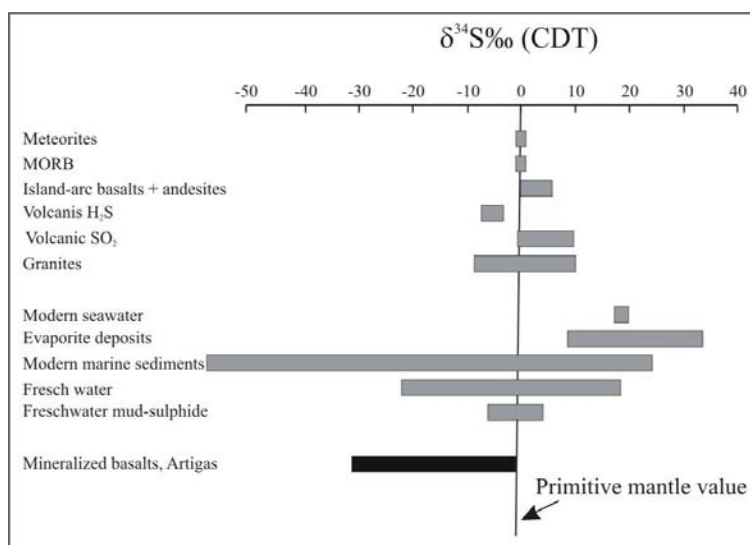


Figure 12 - Signature range of $\delta^{34}\text{S}$ obtained on mineralized rocks from Artigas (black), compared with geological and extraterrestrial material (modified by Rollinson 1994).

Discussion

The scattered range obtained on $\delta^{18}\text{O}$ signatures on silica minerals represents either variations in the fluid temperature or different grades of interaction between the fluids and the affected rock. The heterogeneity on alteration halo around geodes is also indicated by $\delta^{34}\text{S}$ data obtained.

Three different temperature ranges were described in the international literature for the origin of agate and quartz zones inside geodes: (1) precipitation of agate from

supercritical fluids with temperatures higher than 374°C and quartz crystallization with temperatures lower than 100°C (Flörke et al. 1982); (2) Brazilian agates at <250°C (Graetsch et al. 1985) and (3) agates from Scotland at temperatures <50°C (Fallick et al. 1985). Of these three proposals, only the temperature range proposed by Fallick et al. (1985) is plausible for MQ crystallization in Artigas mining district. The $\delta^{18}\text{O}$ data measured on agates from Scotland (Fallick et al. 1985) range from +20-26‰ and the estimated temperature is ~63°C, using the calibration of Clayton et al. (1972).

In the area of Skeleton Coast, Harris (1989) suggest that the differences around 3‰ observed in the oxygen isotopic signature between MQ and Qz are due to boiling processes, that culminate with the precipitation of MQ in a liquid phase of the fluid and crystallization of Qz under the vapor phase of the fluid. To support this idea, the author suggested that the fluid could reach temperatures around 120°C. If boiling processes occurred, it could be easily recognized in fluid inclusions, as in many kinds of ore deposits but never described for amethyst in geodes. The presence of hydraulic breccias at the base of many geodes (Duarte et al. 2005), described as an important process in the epigenetic model for cavity formation, represents an explosive event in the beginning of the processes that culminate with the opening of the cavity. But no evidences of boiling processes were observed in the silica minerals of the Artigas mining district. Juchem et al. (1999) agree that the variance of $\delta^{18}\text{O}$ is not significant, and suggest that the mineralization of silica minerals in Ametista do Sul region occurred from a homogeneous fluid in composition and temperature. For the Artigas mining district, the differences observed of the calculated crystallization temperature of the sequences in geodes could represent equilibrium temperatures or different interaction grades between rock and fluid, or new injections of fluid during the different stages of the filling history.

The different stages of filling in amethyst-bearing geodes yield key information about the history of the mineralization. With the use of isotopic oxygen data from both mineralized flows in Artigas, we suggest a correlation between the second stage of filling from colada Catalán with the first stage of filling from Colada Cordillera. The path of isotopic oxygen signature observed on samples CT7 and CR5 is the same (Fig.8a,b). Epigenetic formation of amethyst-bearing geodes is a new hypothesis and requires testing. The correlation between isotopic signatures from both mineralized flows in Artigas gives some information about the epigenetic process. The data suggest that the mineralizing event occurred in large scale and mineralized the two flows at the same time in sequence two of silica mineral deposition. The hydrothermal event that deposited the second stage of

filling in geodes from colada Catalán deposited also the first (and only) stage of filling in geodes from colada Cordillera. Also the presence of calcite agrees with this correlation. This mineral only occurs in the second stage in geodes from colada Catalán, but is common in the single stage in geodes from colada Cordillera.

The main purpose of the sulphur isotopic analyses of the basalts was to put additional constraints on the models for the genesis of the amethyst filled geodes by weighing up possible links to processes which caused variations in the isotopic composition of the sulphur. Different possibilities may be considered to explain the broad range of relatively low $\delta^{34}\text{S}$ values in the investigated basalts: (i) contamination of the magma or lava by assimilation of external, non-magmatic sulphur; (ii) shifts related to hydrothermal processes that have affected the lavas, and (iii) isotope ratio variations that are related to degassing during or after eruption. While recent studies by de Hoog et al. (2001) suggest that degassing of basaltic magmas generates very little variation in the isotopic composition of sulphur, the other two alternatives should be considered in more details.

Crustal contamination appears to be a common feature of continental flood basalts (CFB) (e.g., Fodor 1987; Gibbson et al. 1995; Reichow et al. 2005) while compositional variations in the low-Ti Gramado magmas, which host the amethyst geodes, are interpreted to mainly reflect crustal assimilation (Peate and Hawkesworth 1996). Hence, the deviations in $\delta^{34}\text{S}$ values from a pristine magmatic signature may be well attributed to assimilation of sulphur from the continental crust during ascent. Though the scarcity of data on the isotope composition of sulphur in CFB does not allow a generalization, the low-Ti basalts of the present study are significantly depleted in ^{34}S compared to sulphur in sills of the Serra Geral Formation, as reported by Nakamura et al. (2002) (Fig. 11) or in other continental flood basalts (e.g., -4.7 to 8.5‰ in the Siberian trap, Ripley et al. 2003).

More likely the broad range of the $\delta^{34}\text{S}$ values (-14.99 to -0.3 ‰) and notably the depletion of the basalts in ^{34}S suggests their contamination by sedimentary sulphur later during their alteration by hydrothermal fluids that mineralized the basalt. The fluid passed through a thick sedimentary rock pile before reaching the flows to mineralize the rock. The hydrothermal contamination is supported not only by the stronger alteration of the basalts in proximity of the geodes, but also by the coincidence between zones of intensive argillic alteration and low $\delta^{34}\text{S}$ values, like in samples GQ34 and GQ35 (-7.6 and -11.2‰, respectively) from the colada Catalan or sample GQ21 (-15.0‰) in colada Cordillera. The low $\delta^{34}\text{S}$ value (-12.1‰) of total sulphur in sample CT-1 from the brecciated base of a

geode, strongly enriched in secondary pyrite (917 $\mu\text{g}/\text{kg S}$), suggests the uptake of primarily biogenically affected, reduced, sedimentary sulphur by the fluids. The relative wide range of $\delta^{34}\text{S}$ values may reflect variations in the portion of sulphur of magmatic and sedimentary origin, though the isotope composition of the sedimentary sulphur may also vary, depending on the possible presence of some ^{34}S enriched marine sulfate. The contribution of microbial processes to the origin of a part of sulphur is supported also by the low $\delta^{13}\text{C}$ values of the late stage calcite precipitated within the geodes (-9.1 to -15.0‰). Such carbonate, resulting from mineralization of organic matter seems to occur also in geodes of the Serra Geral Formation, Brazil, where late stage calcite may have $\delta^{13}\text{C}$ values as low as -18.7‰ (Gilg et al. 2003). We have no data on the isotope composition of distinct sulphur bearing minerals, but the relatively high $\delta^{34}\text{S}$ values of gypsum reported by the same authors of 5.2 to 6.0 ‰, reflect the partition of sulphur isotopes between the reduced and oxidized sulphur species according to the temperature and H_2S / sulfate ratio in the hydrothermal fluid.

Although a comparison between the isotopic composition of the sulphur in the mineralized and un-mineralized flows would have been relevant, we did not succeed to extract from a reasonable amount of basalt sufficient sulphur for the isotope analyses, due to the low sulphur content of the un-mineralized lava flows. But this is a further indication that the higher sulphur contents of the mineralized flows are due to hydrothermal alteration by fluids which altered the initial $\delta^{34}\text{S}$ signature of the rock.

Conclusions

The use of fluid inclusions associated with stable (O, S) isotopic studies suggest that an aqueous fluid of low salt content and low temperature ($\sim 60^\circ\text{C}$) filled the geodes with silica minerals and calcite in the Artigas mining district.

The epigenetic model is corroborated by the similarity between the $\delta^{18}\text{O}$ path and values obtained in both flows, colada Catalán (flow 2 out of a total of 6) and colada Cordillera (flow 4 out of 6). In our interpretation, the first sequence of filling in the geodes from colada Cordillera belongs to the same fluid that mineralized the second stage of filling of geodes from colada Catalán. The epigenetic model includes large-scale fluid percolation and the path of $\delta^{18}\text{O}$ observed corroborates the model. The flows were mineralized at the same time, and the fluid that mineralized colada Cordillera also percolated colada Catalán and filled the geodes. These data suggest that this fluid percolation acted during a long time. Previous data of ^{40}Ar - ^{39}Ar in celadonite inside geodes

and in the host basalt point to 40–60 million years for the filling of the geodes in Ametista do Sul mining district (Vasconcelos 1998).

The data obtained with isotopic (S and O) and fluid inclusion data support the source of fluid from the underlying aquifer. Oxygen isotopes on calcite and sulphur isotopes on bulk rock also indicate that some interactions occurred with the volcanic host rocks.

Acknowledgments

This is a result of two projects on the “Evolution of strategic minerals from southern Brazil”, supported by CAPES-DAAD (UFRGS-Universität Stuttgart) and PRONEX-FAPERGS/CNPq. Pedro L. Juchem participated in many enlightening discussions on the subject. Simone Zwirter cooperated with the project in many ways, including collection of some key samples in Artigas. The Geological Survey of Brazil (CPRM) has given support to the projects in many forms. Support was offered by Fernando Barrios, Eduardo Barrios, Maria Helena Barrios and Rodolfo Barrios (Artigas) for which we are grateful. Cornelia Haug and Gesine Preus are thanked for sulphur isotope sample preparation and laboratory facilities at Karlsruhe University. Marcos AZV is thanked for the use of the laboratory of Raman microspectroscopy. Paul Potter contributed with English language and general suggestions. This paper is a partial result of the PhD thesis of LCD at Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brazil; LCD acknowledges the receipt of a scholarship from Conselho Nacional do Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Brazilian Government, for her PhD studies.

References

- Araújo LM, França AB, Potter PE (1999) Hydrogeology of the Mercosul aquifer system in the Paraná and Chaco-Paraná Basins, South America, and comparison with the Navajo-Nugget aquifer system, USA. *Hydrogeol J* 7: 317-336
- Bellieni G, Comin-Chiaramonti P, Ernesto M, Melfi AJ, Pacca IG, Piccirillo EM (1984) Flood basalt to rhyolite suites in the southern Paraná plateau (Brazil): paleomagnetism, petrogenesis and geodynamic implications. *J Petrol* 25: 579–618
- Bodnar RJ (2003) Introduction to aqueous-electrolyte fluid inclusions. In: Samson I, Anderson A, Marshall D (eds.) *Fluid Inclusions – Analysis and interpretation*. Mineralogical Association of Canada Short Course Series, Vancouver, 32, pp 81-100
- Chaussidon M, Lorand JP (1990) Sulphur isotopic composition of orogenic spinel lherzolite massifs from Ariège (N.E. Pyrenees, France): An ion microprobe study. *Geochim Cosmochim Acta* 54: 2835-2846
- Coltice N, Phillips BR, Bertrand N, Ricard Y, Rey P (2007) Global warming of the mantle at the origin of flood basalts over supercontinents. *Geology* 35: 391-394
- Clayton RN and Mayeda TK (1963) The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochim Cosmochim Acta* 27: 43-52
- Clayton RN, O'Neil JR, Mayeda TK (1972) Oxygen isotope exchange between quartz and water. *J Geophys Res* 77: 3057-3067
- Coplen TB, Kendall C, Hopple J (1983) Comparison of stable isotope reference samples. *Nature* 302: 236-238
- De Hoog, J.C.M., Taylor, B.E., van Bergen, M.J. (2001). Sulphur isotopic systematics of basaltic lavas from Indonesia: Implications for the sulphur cycle in subduction zones. *Earth Planetary Sciences Letters* 189: 237-252
- De Santa Ana H, Veroslavsky G (2004) La tectono secuencia volcanosedimentaria de la Cuenca Norte de Uruguay. In: Veroslavsky G, Ubilla M, Martinez S (eds.) *Cuencas sedimentarias de Uruguay-Mesozoico*. 2ed, DIRAC-SUG, Montevideo Uruguay, pp 53-76

- Duarte LC, Hartmann LA, Vasconcellos MAZ (2005) Epigenetic geode formation in the world class amethyst deposit of the southern Paraná Basaltic Province. CD-ROM I Simp Bras Metal, Gramado
- Flörke OW, Kohler-Herbertz B, Larger K, Tonges I (1982) Water in microcrystalline quartz of volcanic origin: agates. *Contrib Mineral Petrol* 80: 324-333
- Fallick AE, Jocelyn J, Sonnelly T, Grey M, Behan C (1985) Origin of agates in volcanic rocks from Scotland. *Nature* 21: 672-674
- Fodor, R.V. (1987) Low- and high-TiO₂ flood basalts of southern Brazil: origin from picritic parentage and a common mantle source. *Earth and Planetary Science Letters* 84: 423-430
- Gibson, S.A., Thompson, R.N., Dickin, A.P., Leonardos, O.H., (1995) High-Ti and low-Ti mafic potassic magmas: Key to plume-lithosphere interactions and continental flood-basalt genesis. *Earth and Planetary Science Letters* 136: 149- 165
- Gil HA, Morteani G, Kostitsyn Y, Preinfalk C, Gatter I, Strieder AJ (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. *Miner Dep* 38: 1009-1025
- Goldstein RH, Reynolds TJ (1994) Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. SEPM Society for Sedimentary Geology Short Course 31, 199 p.
- Graetsch H, Flörke OW, Mieke G (1985) The nature of water in chalcedony and Opal-C from Brazilian agate geodes. *Phys Chem Miner* 12: 300-306
- Harris C (1989) Oxygen-isotope zonation of agates from Karoo volcanics of the Skeleton Coast, Namibia. *Am Mineral* 74: 476-481
- Kasemann S, Meixner A, Rocholl A, Vennemann T, Schmitt A, Wiedenbeck M (2001) Boron and oxygen isotope composition of certified reference materials NIST SRM 610/612, and reference materials JB-2G and JR-2G. *Geost News* 25: 405-416
- Juchem PL (1999) Mineralogia, geologia e gênese dos depósitos de ametista da região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul. PhD Thesis, Universidade de Sao Paulo
- Juchem, P.L., Strieder, A.J., Hartmann, L.A., Brum, T.M.M., Pulz, G.M., Duarte, L.C., 2007. Geologia e mineralogia das gemas do Rio Grande do Sul. In: Roberto Iannuzzi & José Carlos Frantz (eds.). 50 Anos de Geologia. Instituto de Geociências.

- Contribuições. Editora Comunicação e Identidade, CIGO e IG-UFRGS, Porto Alegre, 2007, pp 177-197
- Leosson MA (1999) A Contribution to the Sulphur Isotope Geochemistry of the Upper Continental Crust: The KTB Main Hole – A Case Study. *Karlsruher Geochemische Hefte, Schriftenreihe des Instituts für Petrographie und Geochemie*. Karlsruhe, 147p.
- Matsui E, Salati E, Marini OJ (1974) D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in waters contained in geodes from the basaltic province of Rio Grande do Sul, Brazil. *Geol Soc Am Bull* 85: 577-580
- Nakamura K, Wildner W, Shibuya A, Masuta K, Murakami T, Romanini S (2003) Mineral exploration of the Cu-Ni PGE deposits in the Paraná Basin Southern Brazil, phase II. Japan Mining Engineering Center for International Cooperation – JMEC and Geological Survey of Brazil – CPRM, internal report, 441p
- Ohmoto H, Rye RO (1979) Isotopes of sulphur and carbon. In: Barnes HL (ed.) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. John Wiley & Sons, New York, pp 509-567
- Pesce A (2002) Thermal Spas: an economical development alternative along both sides of the Uruguay River. *GHC Bull* September: 22-28
- Peate DW, Haquesworth CJ, Mantovani MSM (1992) Chemical stratigraphy of Paraná lavas (South America): classification of magma types and their special distribution. *Bull Volcanol* 55: 119-139
- Preciozzi F, Spoturno J, Heinzen W, Rossi P (1988) *Carta Geológica del Uruguay a escala 1.500:000 y memoria explicativa*, 2ed. Programa de Cartografía Geológica del Uruguay. DINAMIGE, Montevideo
- Proust D, Fontaine C (2007a) Amethyst-bearing lava flows in the Paraná basin (Rio Grande do Sul, Brazil): cooling, vesiculation and formation of the geodic cavities. *Geol Mag* 144: 53-65
- Proust D, Fontaine C (2007b) 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. *Geol Mag* 144: 731-740
- Reginato PAR (2003) *Integração de dados geológicos para prospecção de aquíferos fraturados em trecho da bacia hidrográfica Taquari-Antas*. PhD Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- Reichow, M.K. Saunders, A.D., White, R.V., Al'Mukhamedov, A.I., Medvedev A.Ya. (2005) Geochemistry and petrogenesis of basalts from the West Siberian Basin: an extension of the Permo-Triassic Siberian Traps, Russia. *Lithos* 79: 425-452
- Ripley, E.M., Lightfoot, P.C., Li, C., Elswick, E. (2003) Sulphur isotopic studies of continental flood basalts in the Noril'sk region: Implications for the association between lavas and ore-bearing intrusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(15): 2805-2817
- Robinson RW, Norman DI (1984) Mineralogy and fluid Inclusion Study of the Southern Amethyst vein System, Creede Mining District, Colorado. *Econ Geol* 79: 439-447
- Roedder E (1967) Metaestable superheated ice in liquid-water inclusions under high negative pressure. *Nature* 282: 1413-1418
- Roedder E (1984) Fluid Inclusions. *Rev Mineral* 12: 1-644
- Rollinson HR (1994) Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Scientific & Technical, England, pp 1-352
- Rumble DIII and Hoering TC (1994) Analysis of oxygen and sulphur isotope ratios in oxide and sulfide minerals by spot heating with a carbon dioxide laser in a fluorine atmosphere. *Acc Chem Res* 27: 237-241
- Scherer CMS (2000) Eolian dunes of the Botucatu Formation (Cretaceous) in southernmost Brazil: morphology and origin. *Sed Geol* 137: 63-84
- Scopel RM, Gomes MEB, Formoso MLL, Proust D (1998) Derrames portadores de ametista na região de Frederico Westphalen-Iraí-Planalto-Ametista do Sul, RS-Brasil. *Actas II Congreso Uruguayo de Geología, Punta del Leste*, pp 243-2548
- Sharp ZD (1990) A laser-based microanalytical method for the in-situ determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. *Geochim Cosmochim Acta* 54: 1353-1357
- Silva RBG (1983) Hydrogeochemical and isotopic study of groundwater of Botucatu Aquifer, in São Paulo state (in portuguese). PhD Thesis, Universidade de São Paulo
- Stracek O, Hirata R (2002) Geochemical and stable isotopic evolution of the Guarani Aquifer System in the state of São Paulo, Brazil. *Hydrogeol J* 10: 643-655
- Trumbore SE, Druffel ERM (1995) Carbon isotopes for characterizing sources and turnover of nonliving organic matter. In: Zepp RG and Sonntag CH (eds.) *Role of Nonliving Organic Matter in the Earth's Carbon Cycle*, John Wiley & Sons, pp 7-22

- Turner S, Regelous M, Kelley S, Hawkesworth C, Mantovani M (1994) Magmatism and continental break-up in South Atlantic high precision $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology. *Earth Planet Sci Lett* 121: 333-348
- Valley JW, Kitchen N, Kohn MJ, Niendorf CR, Spicuzza MJ (1995) UWG-2, a garnet standard for oxygen isotope ratios: strategies for high precision and accuracy with laser heating. *Geochim Cosmochim Acta*, 59: 5223-5231
- Vasconcelos PM (1998) $^{40}\text{Ar}/^{30}\text{Ar}$ dating of celadonite and the formation of amethyst geodes in the Paraná Continental Flood basalt Province. Am Geophys Union 1998 fall meeting, San Francisco, F933 [Abstr]
- Zalán PV, Wolff S, Conceição JCJ, Marques A, Astolfi MAM, Vieira IS, Appi VT, Zanotto AO (1990) Bacia do Paraná. In: Raja-Gabaglia GP and Milani EJ (eds.) *Origem e Evolução de Bacias Sedimentares*. PETROBRÁS/SEREC/CEN-SUD, Rio de Janeiro, pp 135-168

CAPÍTULO 6

STRUCTURES, TEXTURES AND ALTERATION PROCESSES IN BASALT FLOWS OF THE PARANÁ BASIN, ARAPEY FORMATION, AT ARTIGAS (URUGUAY), WITH AND WITHOUT AMETHYST GEODES

Artigo submetido ao Journal of South American Earth Science

Ms. Ref. No.: SAMES-D-08-00005

Title: Structures, textures and alteration processes in basalt flows of the Paraná Basin, Arapey Formation, at Artigas (Uruguay), with and without amethyst geodes
Journal of South American Earth Sciences

Dear Mrs. Lauren Duarte,

Your submission "Structures, textures and alteration processes in basalt flows of the Paraná Basin, Arapey Formation, at Artigas (Uruguay), with and without amethyst geodes" will be handled by Regional Editor Reinhardt A. Fuck.

You may check the progress of your paper by logging into the Elsevier Editorial System as an author at <http://ees.elsevier.com/sames/>.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Elsevier Editorial System

Journal of South American Earth Sciences

**Structures, textures and alteration processes in basalt flows of the Paraná Basin,
Arapey Formation, at Artigas (Uruguay), with and without amethyst geodes**

L. C. Duarte^{1*}, L. A. Hartmann¹, W. Wildner², H-J. Massonne³, T. Theye³

1 - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Avenida Bento Gonçalves, 9500; 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil

E-mail: laurenduarte@terra.com.br, leo.hartmann@ufrgs.br

Tel: +21-51-33089848

Fax: +21-51-33086340

2 - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM)

Rua Banco da Província, 105. Bairro Santa Teresa, 90840-030 Porto Alegre – Rio Grande do Sul, Brazil

E-mail: wwildner@pa.cprm.gov.br

3 - Institut für Mineralogie und Kristalchemie, Universität Stuttgart

Azenbergstrasse 18, D-70174 Stuttgart, Germany

E-mail: h-j.massone@mineralogie.uni-stuttgart.de, thomas.theye@mineralogie.uni-stuttgart.de

Abstract

The world-class giant amethyst geode mineralization in Artigas, Uruguay, is investigated, particularly the bulk geochemistry of the rocks and the hydrothermal alteration mineralogy. The six lava flows have compositions ranging from basalt to andesite and the two mineralized flows are, number 2 (*colada* Catalán) and number 4 (*colada* Cordillera) both with an andesite-basalt composition. Only the high alteration (L.O.I.) is unique to the mineralized flows, all major and trace elements are comparable, but every one of the six flows has unique details in the geochemistry. The andesitic flow number 6 is a stratigraphic guide. Both rock alteration and geode filling formed smectites, celadonite, silica minerals and zeolites (heulandite and clinoptilolite). The alteration strongly weakened the rock, because density is lowered, permeability and connected porosity are increased. The scenario of an intensely altered, weakened rock is adequate for the formation of the giant geodes and contained amethysts. All indicators support a hydrothermal origin of the ore.

Keywords: Clay minerals; hydrothermal alteration; amethyst-bearing flows; Arapey Formation; Artigas, Uruguay

Resumo

Um grande depósito de geodos de ametista em Artigas no Uruguai é investigado, particularmente com relação à geoquímica de rocha total e a mineralogia formada durante os processos de alteração hidrotermal. Seis derrames afloram na área de estudo e têm composição entre basalto e andesito. Dentre os seis, dois derrames são mineralizados, sendo o de número 2 (*colada* Catalán) e o de número 4 (*colada* Cordillera), ambos com composição de basalto andesítico. Somente a perda ao fogo (L.O.I.) é característica para distinguir os derrames mineralizados, todos os elementos maiores e traços são comparáveis entre os seis derrames, mas cada um dos derrames possui características geoquímicas distintas. O derrame de número 6 é um andesito e pode ser utilizado como guia estratigráfico. Os processos de alteração da rocha e o preenchimento do geodo formam esmectita, celadonita, minerais de sílica e zeolitas (heulandita e clinoptilolita). A alteração modifica a rocha, devido à diminuição da densidade e incremento da permeabilidade e da porosidade conectada. Tais condições são favoráveis à formação de geodos gigantes preenchidos parcialmente por ametista e ágata. Todos os indicadores sugerem que o minério tem origem hidrotermal.

1. Introduction

This is a comparative study of the alteration related to two amethyst-agate-geode rich andesitic-basalt flows and four flows without such geodes in the Artigas, Uruguay mining district (Fig. 1). Hydrothermal alteration in agate-amethyst-geode bearing basalt flows is common in the Paraná Basin, and clay minerals such as smectite, celadonite and zeolites are the most common secondary mineralogy in the mineralized flows. These flows with and without geodes are exposed in the mines and surroundings of Artigas. The filling of the geodes hosted by andesitic-basalts are here understood as formed in epigenetic events (Gilg et al., 2003; Duarte et al. 2007a). However, the formation of the geodes is under debate (see Duarte et al. 2005; Duarte and Hartmann, 2007a, b, Proust & Fontaine 2007). The main purpose of this study is the understanding of the processes related to the percolation of hydrothermal fluids through the different flows in the Artigas mining district, and how these fluids produce these alterations. The investigation is strongly based on field geology, geochemistry of rocks, electron microprobe chemical analyses of minerals and x-ray diffraction studies of hydrothermal minerals.

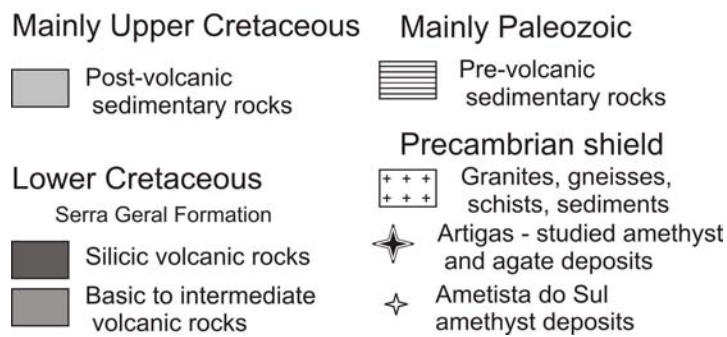
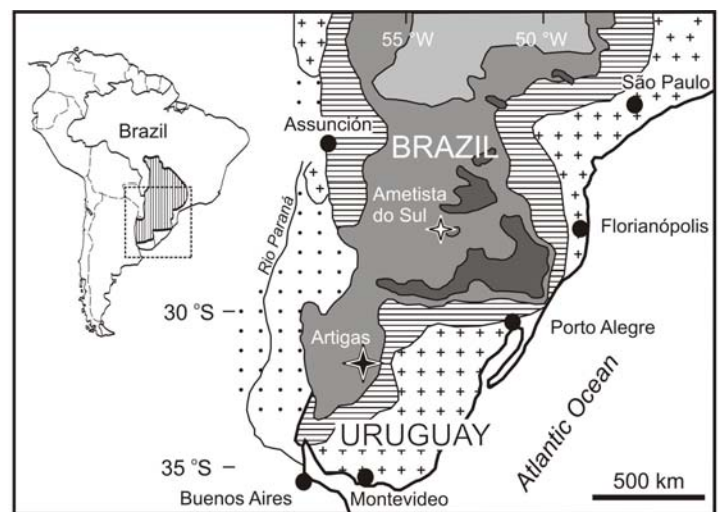


Figure 1- Simplified geological map of Paraná basaltic province, host of the giant amethyst geodes. Studied Artigas mining district indicated, Ametista do Sul also (modified from Gilg et al., 2003).

2. Geological setting

The volcanic sequence of the Paraná Basin is also called the Serra Geral Formation which is one of the major continental basaltic flood provinces in the world. The lava flows poured out during volcanic events between 137 and 127 Ma (Turner *et al.* 1994). This occurred in response to the opening of South Atlantic Ocean by the thermal influence of the Tristan da Cunha mantle plume (Morgan, 1971; Richards *et al.* 1989; White and McKenzie, 1989; Ernest and Buchan, 2001), although the character of the plume is under debate (Marques *et al.* 1999; Comin-Chiaramonti *et al.* 2004). The rupture for the pouring out of the basaltic magma occurred under strong tectonic control with one main direction of dike feeder systems N45°-65°W (Zalán *et al.* 1990). The remaining area of the basin is approximately 1.2 million km² and the volume is over 800,000 km³, with thickness ranging from few meters to more than 1700 m. The volcanic rocks include mostly basalts and andesitic basalts (>95 vol%), and rhyodacites and rhyolites are minor (~4 vol%) (Bellieni *et al.*, 1984). The Paraná volcanic rocks have been classified on a chemical basis, also taking into account mineralogical and petrographic data. The tholeiitic nature of the rocks is indicated by the common occurrence of coexisting augite and pigeonite, the scarcity of olivine, the high concentration of Ti-magnetite and ilmenite in the basic rocks, mostly in the groundmass, the interstitial residual quartz and the presence of intersertal patches of glassy mesostasis.

Different magmatic types were recognized and two chemical groups were identified in the Serra Geral Formation (Peate *et al.*, 1992; Hawkesworth *et al.*, 1992; Peate and Hawkesworth, 1996). These groups are: (1) a low-Ti group that includes the Gramado, Esmeralda and Ribeira magmatic series and (2) a high-Ti group that includes the Pitanga, Paranapanema and Urubici magmatic series. The two series are related to the interpretation of different source for the magmas.

The Spanish term “*colada*” will be used in this paper to refer to the geode-bearing flows. Two flows in Artigas, Uruguay, are mineralized with amethyst and agate geodes and here named *colada* Catalán (flow 2) and *colada* Cordillera (flow 4). The geode-bearing portion is located in the massive, vesicle-free zone of type I flows, described below (Gomes, 1996).

The *colada* Catalán (Fig. 2a) is around 30 m thick and displays a thick mineralized level (up to 10 m). The upper portion of this flow is highly weathered in the mine pit. The geodes have variable sizes, from centimeters up to meters, and a few geodes are up to astonishing 5 m in width, with variable oblate shapes as the main characteristic. Many

geodes show bases which are wider than tall (height rarely above 1 m). In the mining district, the geodes are mined in the *colada* Catalán over the entire thickness of the massive portion of the flow. Underground mining (~50 km south of Artigas) has reached less than 100 m into the wall by December, 2004. The *colada* Cordillera (Fig. 2b) is thinner (9 m thick) than *colada* Catalán and displays cavities with vertical, prolate shapes (up to 1 m tall). The geode-bearing portion is 2-3 m thick, and the mining operation is underground, also less than 100 m into the rock.

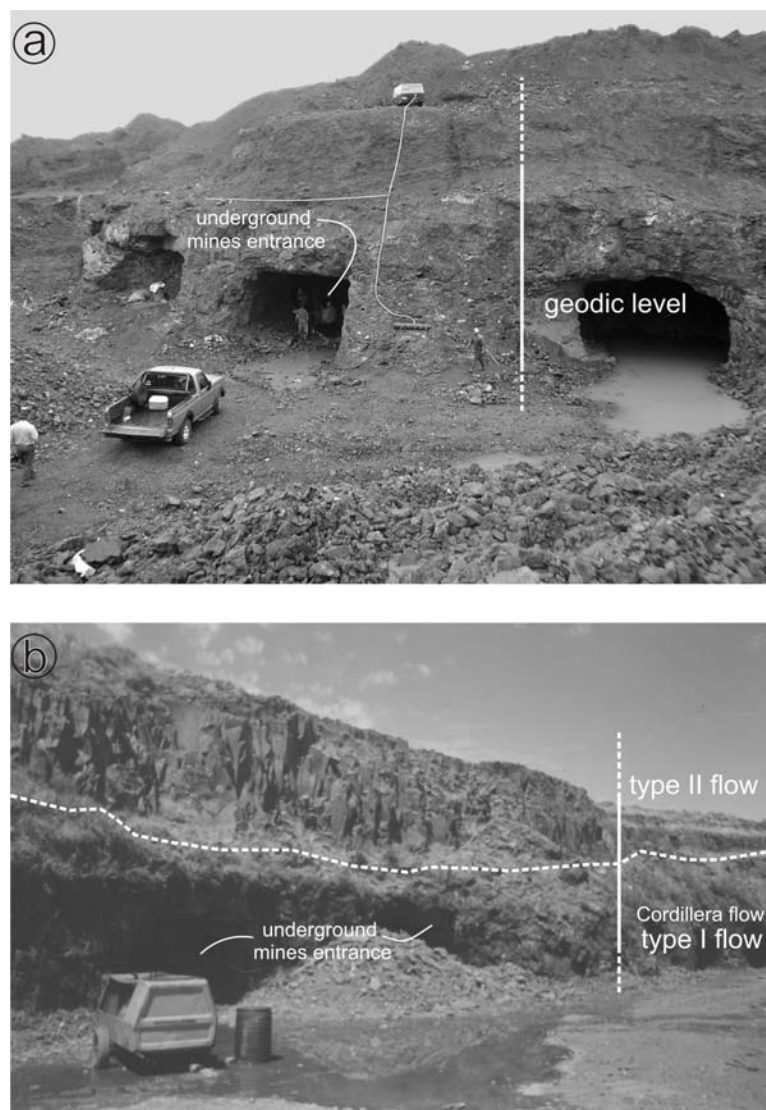


Figure 2 - Mineralized flows (type I) in Artigas. (a) *colada* Catalán, flow number 2, with the upper weathered portion and the 4 m high entrance to the exploration galleries; (b) *colada* Cordillera, flow number 4, with the 2 m high entrance to exploration galleries; unmineralized, overlying flow number 5 (type II) also shown with the vertical cooling fractures.

3. Structure of lava flows

The structure of lava flows with (type I) and without (type II) large geodes in the Artigas mining district is comparable with mineralized and unmineralized flows in Ametista do Sul (Gomes, 1996). Both types I and II are now described. The main difference between type I and type II flows is their thickness, which imprints different kinds of cooling structures to the flows. According to Gomes (1996), type I flows described for Ametista do Sul region are 15 to 35 m thick. The following structures are present: a basal vesicular zone (centimetric in size), covered by a central massive zone, with random fractures. The mineralized meter-sized geode zone occurs at the top of this massive zone. Two to four meter of massive, fractured basalt with widely spaced fractures follow above. In the upper portion, a vesicular zone, thicker (1-2 m) than the basal zone, contains cavities filled by zeolites, calcite, quartz and clay minerals (Fig. 3a). Type II flows (without geodes) are thicker (30-60 m) and have closely spaced subvertical fractures in the central portion. The lava flow has a 40-100 cm - thick basal level with vesicles filled by calcite and quartz. Above, there is a massive (vertically fractured) portion which can be subdivided into three zones. A lower colonnade portion has vertical, planar fractures that form long, pentagonal or hexagonal prisms. In the middle there is a 30 m - thick portion called entablature zone, characterized by vertical, irregular fractures. In sequence, an upper colonnade zone occurs, comparable to but thicker than the lower colonnade. The uppermost zone of the type II flow contains many 1-10 cm sized vesicles filled with quartz, zeolites, calcite and clay minerals of the smectite group (Fig. 3b). The thicknesses of each vesicular and inner portion of the type I and II flows are related to the total thickness of the flow as the proportions between the different portions are maintained.

Mineralized type I flows (Gomes, 1996) in Artigas are 9-30m thick. In the mine pits it is possible to observe the central geode-bearing zone, and the upper vesicular zone of a flow. Type II flows are thicker, around 25-50 m (Long and Wood, 1984; Gomes, 1996) and display vertical jointing of colonnade and entablature types. The presence of such structures can be well observed in flow number 5 of the *colada* Cordillera mine pit. Upper and lower vesicular levels are present in both types I and II.

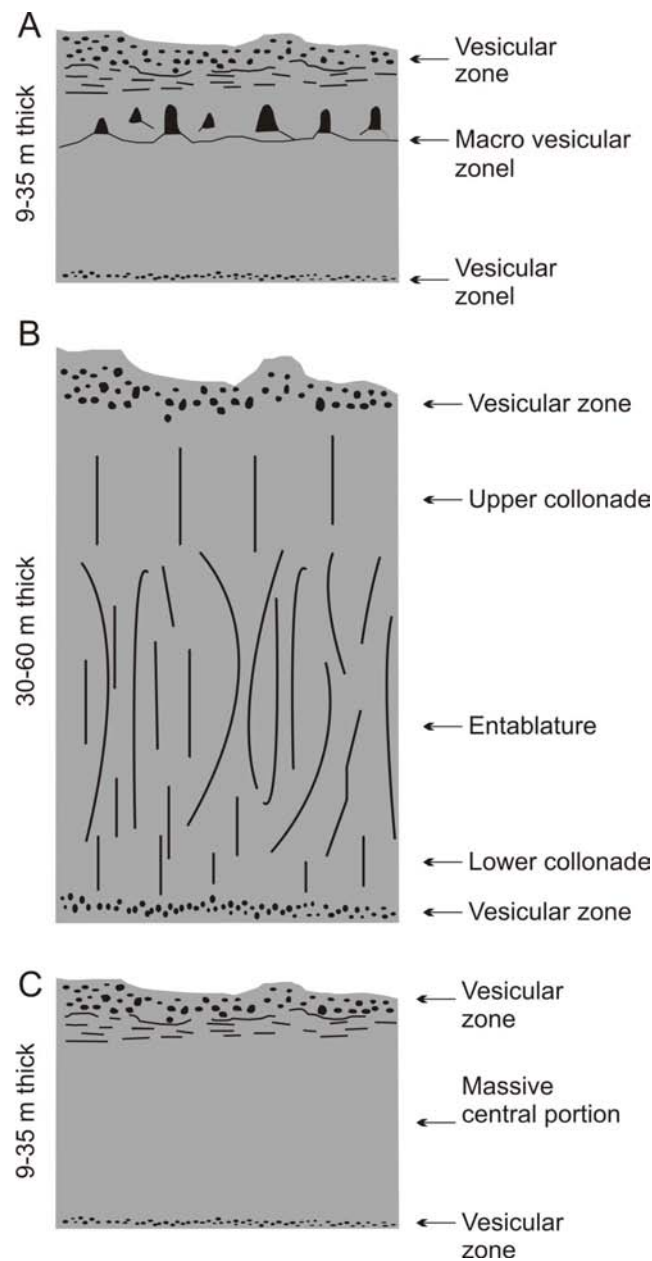


Figure 3 - Cooling structure of lava flows from the mining districts. (a) Type I described by Gomes (1996); (b) Type II, also named by Gomes (1996) and following previous description by Long and Wood (1986); (c) Type I flow, as proposed in this investigation, before the formation of the geodic zone.

Based on field evidence, such as hydraulic breccia (Fig. 4a, b), we propose that the geode zone in the massive central portion was formed after the lava cooling. For instance, Duarte et al. (2005) interpreted the geode zone of type I flows formed at epigenetic conditions and not by rising and coalescence of immiscible bubbles during lava cooling, as proposed by Gomes (1996) and Proust & Fonatine (2007). We propose that type I flow for Artigas, without the geode zone after cooling (Fig 3c).

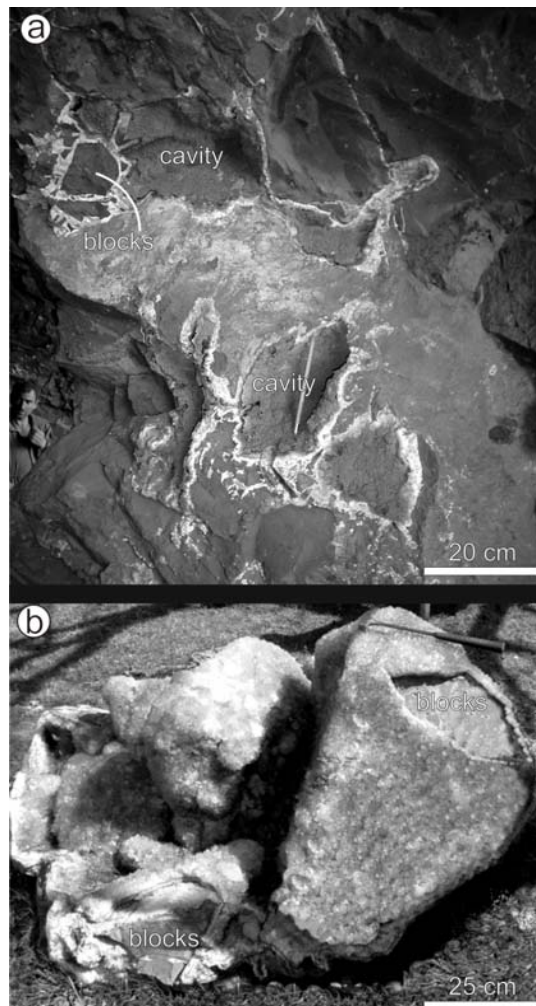


Figure 4 – Hydrothermal breccia features in Artigas. (a) pillar of hydraulically fractured basalt displaying jigsaw structure in places, cemented by zeolites (clinoptilolite + heulandite) + calcite (Photo by Gustavo Amorim Fernandez); (b) explosive, hydraulic breccias at the base of giant geodes from Artigas, very coarse (up to 1 m) breccia blocks of basalt covered by agate and amethyst; giant (1 m tall) geode above this base was broken off.

4. Analytical methods

Field work was done in the mining district and in several other portions of the Serra Geral Formation to investigate the geological controls of the mineralization and the overall geology of the lavas flows, adding to a total of 10 days in the Artigas district and 20 days in the basaltic province. Thin-sections from the studied flows were analyzed with an electron microprobe (EPM Cameca SX-100) at Universität Stuttgart using routine work for silicates with 15 kV of accelerating voltage, 15 nA of beam current and beam size around 1 μm . For the secondary/alteration mineralogy, mostly clay minerals, the EPM work was undertaken with a lower beam current of 10 nA and beam size around 4 μm . In addition to wavelength disperse measurements the EPM investigation included the use of an energy-dispersive system and back-scattered electron images. The secondary mineralogy/alteration

material was also analyzed by X Ray Bruker-AXS D8 Advance[®] equipped with a Cu tube and secondary graphite monochromator, equipped with Co K α radiation, 40 kV and 40 nA at Universität Stuttgart. Bulk samples were analyzed to test the presence of clay minerals. These minerals were separated into <2 μ m and >2 μ m fractions by centrifugation and sedimentation techniques. Air dried (AD), ethylene glycol solvates (EG) and heat (300°C) specimens were prepared for 40 samples from the studied flows. Minerals from all these samples were analyzed by electron microprobe.

Bulk rock chemical analyses were performed by ACME Laboratories, Canada. Major and trace elements and REE were determined by inductively coupled plasma.

Petrophysical experiments were done at geophysical branch of the institute of Geology, Mineralogy and Geophysics at Ruhr-Universität Bochum. Permeability and connected porosity were determined on geode-bearing rocks from Artigas mining district. The permeability was tested from gas flow experiments. The connected porosity was obtained under water saturation.

5. Geochemistry

In the Artigas region, six lava flows (Fig 5 a,b) occurring as subhorizontal units with variable thicknesses (9–50 m) were mapped. The studied flows are basalts, andesitic basalts and andesites (Table 1), based on the TAS diagram of Le Bas *et al.* (1986). Representative bulk rock chemical compositions, of these lava flows analyzed, are listed in table 1. The flows are of the low-Ti series as the TiO₂ content clusters around 1.0 and 1.3 wt.% (Fig 6a). A group of low Ti content (~1 vol%) is more abundant than an intermediate Ti members of 1.5 to 2 wt.% Ti. The Ti poor group is among the basalts with the lowest Ti contents analyzed in the Paraná province (Fig. 6a) according basin-wide data from Nakamura *et al.* (2003). The ratios Zr/Y (5.0 – 6.5) and Ti/Y (<300) in the six flows are similar to the Gramado magma type, whereas the ratio Ti/Zr (<60) marks the difference between flows 1, 3 and 5, which are similar to the Esmeralda magma type (Fig. 7). Both mineralized flows (*coladas* Catalán and Cordillera) can be related to the Gramado magma type. In the Ametista do Sul mining district, the geode-bearing flows are Paranapanema magmatic type (Gomes 1996), indicating that geode-filling and formation do not correlate with the magmatic type. Strong crustal contamination of the Artigas mining district basalts is indicated by the ratios Gd/Yb and Th/Nb (Fig. 6b).

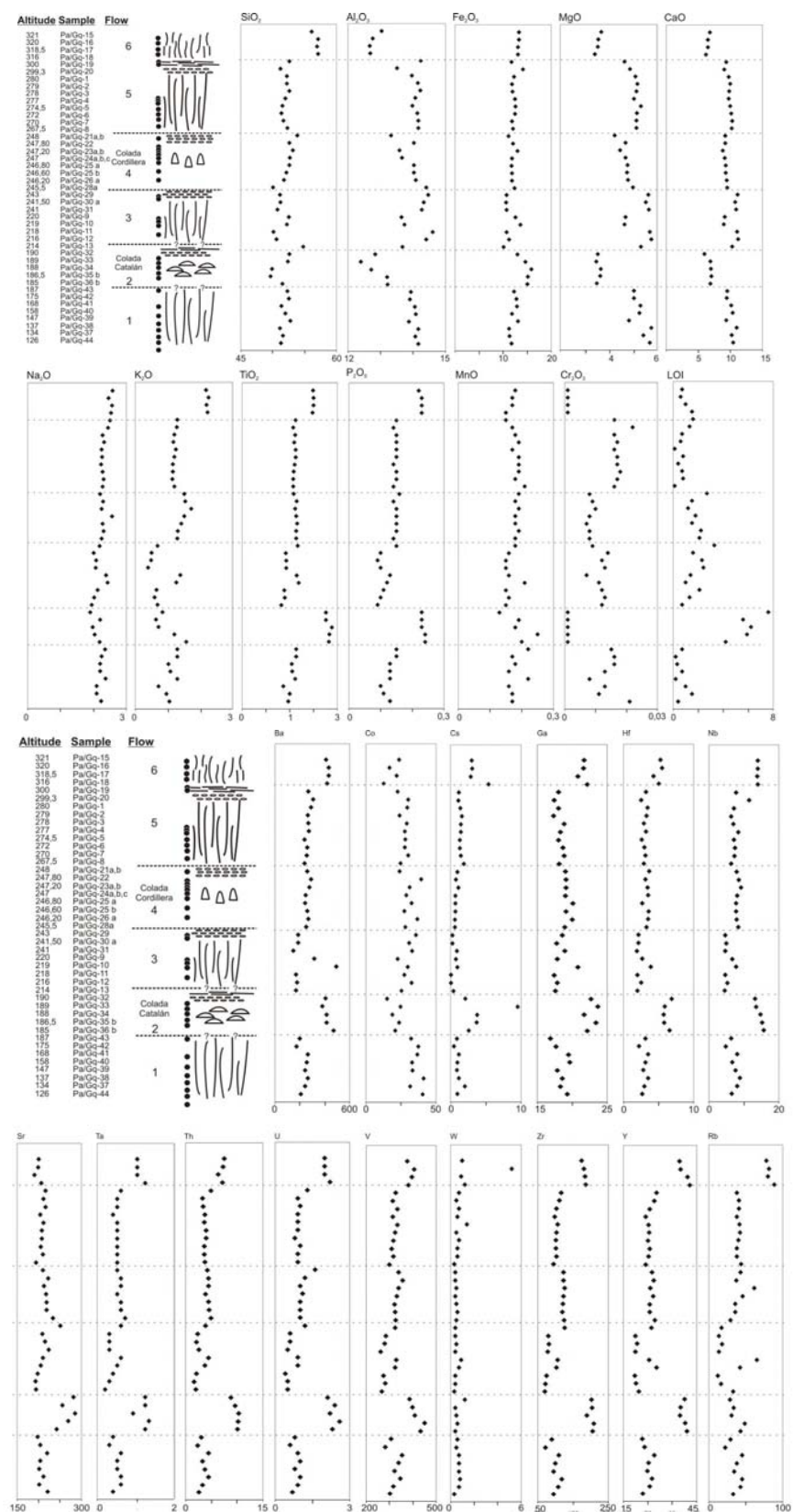


Figure 5 - Representative stratigraphy of volcanic rocks in Artigas mining district. The data available are about the bulk rock major and trace elements analyzed, with the correspondent structure described in each flow. The black circles correspond to the sampled portion. Not in scale.

Table 1- Bulk rock chemical composition of selected representative samples of the studied lava flows in Artigas mining district. Total Fe content is indicated as Fe₂O₃.

Sample	PA-Gq-42	PA-Gq-35b	PA-Gq-30a	PA-Gq-23b	PA-Gq-5	PA-Gq-17
Rock	andesitic basalt	andesitic basalt	andesitic basalt	andesitic basalt	basalt	andesite
Flow	1	Catalán	3	Cordillera	5	6
SiO ₂	52.57	49.69	51.21	53.14	51.54	56.95
TiO ₂	1.14	1.83	0.93	1.11	1.1	1.5
Al ₂ O ₃	13.9	13.21	14.33	13.58	13.98	12.67
Fe ₂ O ₃ (t)	12.75	15.16	10.62	12.94	12.56	13.11
MnO	0.17	0.25	0.15	0.19	0.19	0.17
MgO	5.96	3.25	6.9	4.84	6.53	3.04
CaO	9.45	7.01	10.73	8.85	10	6.52
Na ₂ O	2.24	2.03	2.08	2.25	2.23	2.57
K ₂ O	1.27	1.19	0.48	1.69	1.14	2.16
P ₂ O ₅	0.15	0.24	0.09	0.15	0.14	0.23
LOI	0.2	5.9	2.3	1.2	0.4	1
Total	99.8	99.76	99.82	99.94	99.81	99.92
Ba (ppm)	262.3	412.9	186.1	275.2	238.3	429.5
Co	46.4	39.5	42.3	42.5	41.2	38.8
Cu	25.90	96.00	93.70	87.10	58.80	135.20
Ga	18.6	23.4	17.8	19.1	18	20.8
Nb	8.8	15.2	5	9.2	7.1	13.8
Ni	22.3	5	15.4	17.6	17.4	10.1
Rb	45.2	48.6	18	61.3	40	80.1
Sr	211.3	269.2	214.9	212.5	207.2	191.1
V	346	451	279	338	316	396
Y	26.8	40.4	20.6	26.1	25	41.2
Zn	41	124	26	52	30	55
Zr	118.3	208.1	80.7	125.7	101.5	184.7
La	18.7	33.6	10.5	17.9	15.6	31.5
Ce	37.6	70.3	24.5	38.0	32.7	60.8
Pr	4.6	8.6	2.9	4.4	3.9	7.6
Nd	20.3	35.3	11.9	17.5	16.4	28.6
Sm	4.2	7.6	2.9	4.2	4.2	6.3
Eu	1.2	1.9	1.0	1.2	1.2	1.7
Gd	4.8	7.3	3.3	4.4	4.5	6.4
Tb	0.8	1.3	0.5	0.8	0.8	1.2
Dy	4.5	6.8	3.6	4.7	4.6	7.4
Ho	0.9	1.4	0.7	0.9	0.9	1.3
Er	2.7	4.1	1.8	2.5	2.4	3.8
Tm	0.4	0.6	0.3	0.3	0.4	0.6
Yb	2.6	3.7	1.8	2.1	2.3	3.3
Lu	0.3	0.6	0.3	0.4	0.3	0.5

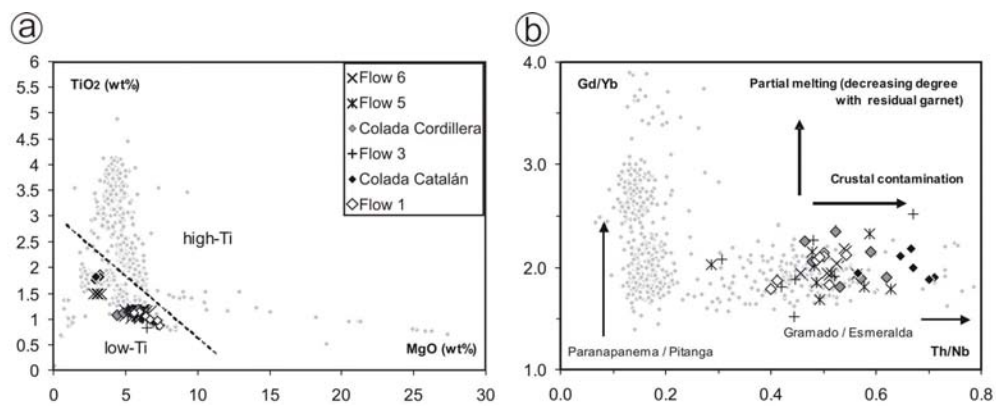


Figure 6 – Chemical classification of the volcanic rocks from Artigas, according to Peate et al. (1992). (a) TiO₂ versus MgO diagram discriminating the Low-Ti and High-Ti groups; (b) Gd/Y versus Th/Nb to correlate source and processes to the magma type. The grey lozenge is the basin-wide data from Nakamura et al. (2003).

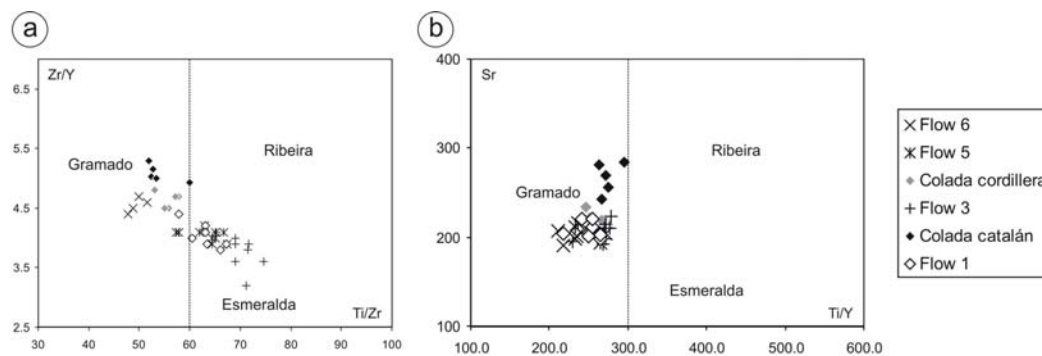


Figure 7 - Variation diagrams representing the magmas types of low-Ti magmatic group according to Peate et al. (1992). (a) Ti/Zr versus Zr/Y; (b) Ti/Y versus Sr.

The chemical composition of the six lava flows collected along stratigraphy of the district is displayed in Figure 3, which shows on the left the altitude of each sampled outcrop and number of analyzed samples (not to scale); the main structure is also indicated. The two geode-bearing flows show high L.O.I. (loss on ignition): *colada* Catalán near 4% L.O.I., *colada* Cordillera near 2% L.O.I. Flow number 3, which is positioned between these flows, showed, in fact a high L.O.I. near 2% as well, but the corresponding samples were collected from the upper vesicular portions; samples from the central portion have lower LOI. High L.O.I. indicates high intensity of fluid percolation and related rock alteration in all three flows (numbers 2, 3 and 4). All other three flows have low L.O.I. below 1% and are accordingly less altered.

The Na₂O remains constant in the altered, mineralized flows, and this is in agreement with the stability of igneous plagioclase as seen in petrographic investigations. The Na₂O is similar for all flows (~2.3 wt.%). Thus, Na₂O is not indicative for alteration. Flow number 6 is an andesite and its chemistry is different from all other five flows, which

are basalts and andesitic basalts. This makes flow number 6 an important stratigraphic guide, because it can be used for correlation purposes. It forms the Cordillera de Belén in the southern portion of the mining district and corresponds to the topographic high of the region near 320 m.

Flow number 3 was identified in the field as a single volcanic unit, but its chemistry is more variable than that of other flows. Two samples in the middle of the flow have consistently different chemistry from the other samples. For instance, the two samples have lower Al_2O_3 , MgO , CaO and consistently higher Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 , U, V, Zr, Y and Rb. Although additional detailed field work may show that the two samples belong to different intercalated flows, we prefer to relate them to flow 3. This is, for instance, supported by the contents of Cr_2O_3 and P_2O_5 .

Irrespective of hydrothermal alteration, the chemistry of each individual flow is rather distinctive; hydrothermal alteration did not alter significantly the major and trace element chemistry of the rocks. Mobile elements, such as Rb, show large differences between samples from the same flow. This can be seen in samples 1, 2, (*colada* Catalán), 3 and 4 (*colada* Cordillera). But the Rb content is persistently homogeneous in samples from little altered flows number 5 and 6. In the most intensely altered flow 2 (*colada* Catalán), K_2O , Al_2O_3 and SiO_2 are also variable. No indications were found that mobile elements migrated outside of the flow 2.

The mobilized elements were probably redistributed among newly-formed minerals, such as smectite, zeolites, quartz, chalcedony and amethyst. All analyzed samples from flow 2 are from the geode-bearing horizon, because the upper amygdaloidal portion is intensely weathered (Fig. 2) and the lower portion is not exposed.

Less mobile elements, such as Cr, P, Y, Zr, Ti, Th, Nb and Hf remain constant in a single flow, even in flow 2 (*colada* Catalán). The intense hydrothermal alteration did not mobilize these elements. They are thus the best fingerprint of every individual flow. By the determination of the content of these trace elements in a basaltic rock, either altered or unaltered by hydrothermal fluids, the individual flow can be identified. For instance the contents of TiO_2 , P_2O_5 , Th, Y, Hf and Nb are nearly identical in flows number 4 and 5, but these two flows can be readily distinguished from the Cr_2O_3 content that are different. Moreover, slight but systematic differences between these flows exist for concentrations of CaO and Zr.

Such chemical criteria can be useful for the correlation of flows within the Paraná basaltic province to discover new amethyst geode deposits. However as the geode

formation is probably epigenetic as it is controlled by the thickness of the flow. But the thickness seems to remain constant over long distances in the same region. For instance, *colada* Catalán is rather geochemically distinct (see MgO, CaO, TiO₂, P₂O₅, Cr₂O₃, Ba, Ga, Hf, Nb, Sr, Ta, Th, U, V, Zr and Y) from all other flows including *colada* Cordillera. On the other hand, *colada* Cordillera shows a geochemical composition similar to the other flows for most elements. This had been noted by Gomes (1996) for the Ametista do Sul mining district. It is a strong indication that the processes responsible for the geode formation are epigenetic and based more on physical than chemical processes.

6. Petrography and mineral chemistry

The rocks from the Artigas mining district, in the Arapey Formation flow sequence, are mainly aphyric to subaphyric. These rocks show holocrystalline and hypocryalline textures with phenocrysts and microphenocrysts of plagioclase (An₃₀₋₇₀) and clinopyroxenes (augite Wo₂₀₋₄₀ and pigeonite Wo₇₋₁₈) (Fig. 8) ranging in size from 0.2 - 0.5 mm. The phenocryst content is normally below 5 vol% in rocks with porphyritic to glomeroporphyritic texture. The groundmass is formed of intersertal material, characterized by randomly oriented laths of plagioclase where the wedge-shaped interstitial space between the feldspars is filled by residual glass, normally a brownish devitrified material. Clinopyroxenes enclose laths of plagioclase, typically in the central portion of thick lava flows. Scarce interstitial quartz, accessory apatite and few skeletal oxide crystals are present. Interstitial glass crowded of plagioclase and clinopyroxene crystallites is an important phase in hypocryalline varieties.

The cooling rates of thick type II flows causes coarser-grained texture (0.5 mm average grain size) and a higher degree of crystallization in the inner portion of the flow than in type I, which is typically very fine grained (<0.1 mm) and hypocryalline. The alteration process recognized in type I flow by hot aqueous fluids is favored by this fine grained texture and glass-rich sites. The clay content in type II flows is accordingly lower than type I flows and sometimes not present.

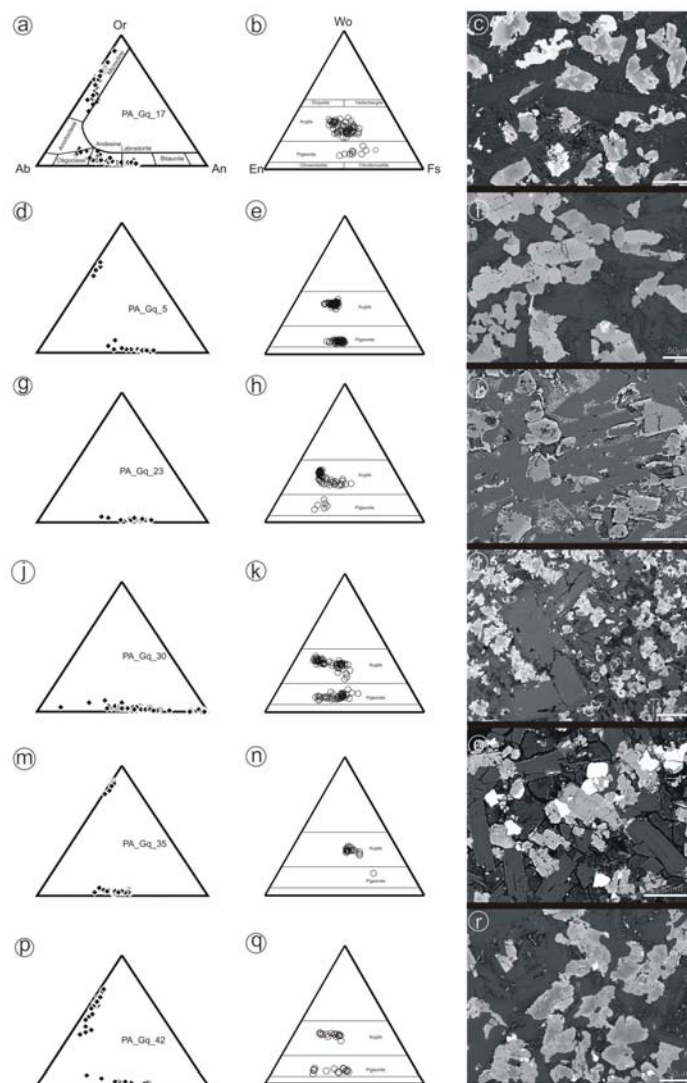


Figure 8 –Feldspar and pyroxene classification diagrams displaying selected chemical analyses and textural appearance for each flow in Artigas mining district. (a) feldspar composition from flow number 6; (b) pyroxene composition from flow number 6; (c) BSE image of a typical texture from flow number 6, showing zoned pyroxene crystals (bright) and K-rich feldspar rims (bright gray) around plagioclase (dark grey); (d) feldspar composition from flow number 5; (e) pyroxene composition from flow number 5, showing narrow fields of augite and pigeonite composition; (f) BSE image with the typical texture from flow number 5; notice two pyroxenes, augite and pigeonite (more altered), as well as, fresh feldspar, enclosing a glassy, unaltered mesostasis; (g) feldspar composition from *colada* Cordillera; (h) pyroxene composition of *colada* Cordillera, with less abundant pigeonite; (i) BSE image of mineralized zone of *colada* Cordillera, with fresh feldspars and little altered pigeonite; (j) feldspars composition from flow 3; (k) heterogeneous compositions of pigeonite and augite; (l) BSE image of representative texture of flow 3, with microphenocrysts of plagioclase, altered pyroxene and mesostasis, with a considerable content of neoformed clay minerals in the mesostasis sites; (m) feldspar composition from *colada* Catalán, the K-feldspars are in the mesostasis as very small crystals; (n) pyroxene composition of *colada* Catalán, with smaller volume of crystals with pigeonite composition, altered to clay minerals, as can be observed in (o) in the BSE image, where fresh feldspar and augite are present in a newly formed matrix composed of clay minerals of the smectite group; (p) feldspar composition of flow number 1, with the K-rich feldspars on the rims of plagioclase; (q) augite and pigeonite with a wide range of compositions from flow number 1; (r) BSE image of a typical flow number 1 texture; notice the K-rich rims and a unaltered mesostasis. pl = plagioclase, ag = augite, pg = pigeonite, Kf = K-feldspar, sm = smectite

6.1 – Primary minerals

Among the primary minerals in the investigated basalts are augite and pigeonite (Tab. 2), which occurs either as small crystals in the matrix or as phenocrysts and/or microphenocrysts, normally strongly zoned. Some laths of plagioclase phenocrysts are may be enclosed by aggregates of small augite crystals constituting a glomeroporphyritic texture. The pyroxene composition is variable both in augite Wo_{20-39} and pigeonite Wo_{7-18} (Fig. 8). The clinopyroxenes are heavily altered to clay minerals, mostly smectite group.

Table 2 – Representative pyroxene composition in the Artigas mining district.

	augite	pigeonite	augite	pigeonite	augite	pigeonite
SiO ₂	49.79	50.99	50.613	50.701	50.855	50.99
TiO ₂	0.781	0.334	0.712	0.327	0.727	0.394
Al ₂ O ₃	2.09	0.862	1.963	0.809	1.886	1.232
Cr ₂ O ₃	0.05	0.02	0.053	0.016	0.057	0.026
FeO	13.69	23.60	12.82	23.82	13.37	23.85
MnO	0.278	0.616	0.328	0.535	0.288	0.544
MgO	12.82	18.86	15.65	18.76	15.15	17.48
CaO	17.78	4.05	17.60	4.27	17.74	4.85
Na ₂ O	1.20	0.03	0.25	0.09	0.21	0.24
K ₂ O	0.06	0.02	0.03	0.00	0.01	0.02
Total	100	100	100	100	100	100
Fe(ii)	0.27	0.69	0.29	0.67	0.33	0.71
Fe(iii)	0.16	0.06	0.11	0.09	0.09	0.05
Fe2/(Fe2+Fe3)	0.63	0.92	0.71	0.88	0.78	0.93
Fe3/(Fe3+Fe2)	0.37	0.08	0.29	0.12	0.22	0.07
<i>Calculated based on 6 oxygen</i>						
Wo	36.62	8.24	35.19	8.63	35.63	9.98
En	36.75	53.39	43.56	52.83	42.35	50.07
Fs	22.17	38.27	20.35	38.21	21.26	39.04
Ac	4.46	0.10	0.90	0.32	0.76	0.91

Primary feldspars are plagioclase, occurring as fine crystals in the groundmass and also as phenocrysts (Tab. 3). The rocks in the Artigas mining district have lath-shaped plagioclase enclosed in pools of devitrified (intersertal) glass, and show an overall compositional range of An_{30-70} (Fig.8). Phenocrysts are discontinuously zoned, having a homogeneous core mantled by an oscillatory sodium-rich rim. In some flows the rims of feldspar crystals are occasionally corroded by residual liquid, in a late magmatic stage. K-feldspars occur as rims on plagioclase, formed in the late magmatic stage and also as laths in interstitial residua. K-feldspar is more abundant in flows number 1 and 6, but it also present in flows number 2 (*colada* Catalán) and 5 (Tab. 3).

In the mineralized flows, *colada* Catalán and *colada* Cordillera, the primary mineralogy is significantly altered by the hydrothermal fluids. In most cases, however, feldspar is fresh, whereas the clinopyroxenes are intensely replaced, preferably, pigeonite.

Table 3 – Representative feldspars composition of six lava flows from Artigas mining district.

	Flow 1			Flow 3			Colada Cordillera			Flow 5			Flow 6										
	52,18	56,79	56,79	55,97	60,81	66,82	61,47	58,50	53,84	50,56	51,46	51,88	51,78	58,54	50,49	59,76	65,61	69,02	64,05	53,61	63,66	68,01	
SiO ₂	0,09	0,08	0,08	0,09	0,09	0,88	0,17	0,09	0,09	0,03	0,07	0,07	0,05	0,16	0,05	0,10	0,18	0,27	0,06	0,08	0,06	0,02	
TiO ₂	29,04	26,14	26,14	26,63	23,52	16,05	22,75	25,10	27,89	30,16	29,55	29,62	28,98	24,84	30,00	24,27	18,47	16,18	18,66	27,96	19,76	17,87	
Al ₂ O ₃	1,02	1,01	1,01	1,03	0,96	1,86	1,07	0,80	1,10	1,12	1,26	1,62	1,57	1,73	0,90	0,71	0,36	0,52	0,44	1,26	0,58	0,50	
Fe ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	
Mn ₂ O ₃	0,05	0,10	0,10	0,05	0,14	0,12	0,17	0,09	0,09	0,07	0,28	0,02	0,73	0,10	0,02	0,03	0,01	0,05	0,01	0,08	0,01	0,05	
MgO	13,30	9,68	9,68	10,43	6,86	0,28	5,62	8,43	11,74	14,96	13,41	12,59	11,87	7,59	14,55	7,47	0,62	0,55	0,52	11,72	2,12	0,26	
CaO	4,10	5,85	5,85	3,61	5,29	1,79	2,40	7,67	6,60	4,91	3,83	4,20	4,61	7,03	3,67	7,30	4,41	3,69	2,85	4,83	4,52	1,08	
Na ₂ O	0,18	0,34	0,34	10,87	0,50	1,08	12,69	12,21	1,13	0,30	0,30	0,28	0,21	0,67	0,19	0,78	10,16	9,46	12,20	0,34	8,34	14,03	
K ₂ O	0,00	0,04	0,04	0,29	0,04	0,10	0,02	0,01	0,13	0,04	0,03	0,02	0,02	0,04	0,02	0,09	0,38	0,27	0,50	0,00	0,02	0,12	
BaO	99,96	100,03	100,03	100,19	100,03	100,51	99,92	100,21	100,30	99,96	100,18	100,30	99,83	100,71	99,88	100,53	100,21	100,01	99,29	99,87	99,07	101,94	
Total	2,38	2,56	2,56	2,52	2,71	3,04	2,74	2,62	2,44	2,31	2,35	2,36	2,37	2,62	2,31	2,67	2,98	3,10	2,96	2,44	2,91	3,05	
Si	1,56	1,39	1,38	1,42	1,23	0,86	1,20	1,33	1,49	1,62	1,59	1,50	1,56	1,31	1,62	1,28	0,99	0,86	1,01	1,50	1,06	0,94	
Al	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,06	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,04	0,02	0,02	
Fe3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Mn3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	
Ti	3,98	3,99	3,99	3,98	3,99	4,00	3,99	3,98	3,99	3,97	4,00	4,01	4,03	4,00	3,97	3,98	3,99	3,99	3,99	3,99	3,99	4,01	
su1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0	0,01	0,00	0,00	0,00	
Ba	0,65	0,47	0,47	0,50	0,33	0,01	0,27	0,40	0,57	0,73	0,65	0,61	0,58	0,36	0,71	0,36	0,03	0,03	0,02	0,57	0,10	0,01	
Ca	0,36	0,51	0,51	0,32	0,46	0,16	0,21	0,66	0,57	0,43	0,34	0,37	0,41	0,61	0,32	0,63	0,39	0,32	0,25	0,42	0,40	0,09	
Na	0,01	0,02	0,02	0,63	0,03	0,06	0,74	0,06	0,04	0,02	0,01	0,02	0,01	0,04	0,01	0,04	0,59	0,54	0,72	0,02	0,49	0,80	
K	1,02	0,99	0,99	0,98	0,99	0,91	0,99	1,02	1,02	1,04	1,01	1,00	1,00	1,01	1,05	1,03	1,01	0,89	1,01	1,02	0,99	0,91	
su2	Components																						
An	0,63	0,45	0,47	0,03	0,51	0,33	0,01	0,27	0,40	0,56	0,65	0,61	0,58	0,36	0,68	0,34	0,04	0,03	0,03	0,56	0,10	0,01	
Ab	0,35	0,51	0,51	0,32	0,47	0,60	0,17	0,66	0,56	0,42	0,33	0,37	0,41	0,60	0,31	0,61	0,38	0,36	0,25	0,42	0,40	0,10	
Or	0,01	0,02	0,02	0,64	0,03	0,06	0,81	0,76	0,04	0,01	0,02	0,01	0,01	0,04	0,01	0,04	0,58	0,61	0,71	0,02	0,49	0,89	

In figure 8, the BSE images show a decrease of pigeonite content in the mineralized flows. In an altered basalt breccia at the bottom of a geode, clinopyroxene is absent, plagioclase is partly corroded, with euhedral shapes still present, and a newly generated silica-rich groundmass is present, with more than 75% of SiO_2 content is present (Fig. 9).

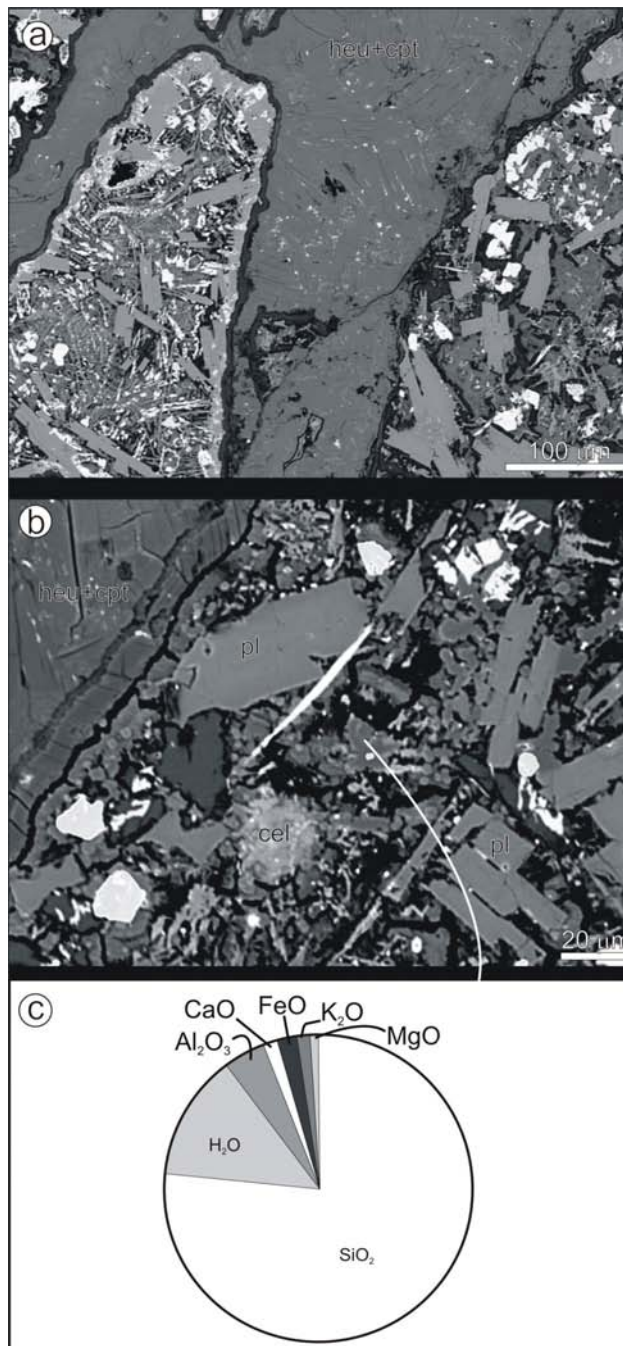


Figure 9 – Back-scattered electron images of the breccia in the bottom of a geode. (a) pieces of altered basalt from the breccia in the bottom of a cavity showing well defined limits. The basalt pieces are cemented by smectite and zeolites (clinoptilolite and heulandite); (b) the altered basalt blocks within the breccia, only plagioclase is unaltered; (c) representative chemical composition of the Si-rich mesostasis in the core of small pieces of altered basalt. pl = plagioclase, heu = heulandite, Cpt = clinoptilolite, ch =chalcedony.

6.2 – Minerals formed by alteration processes

The x-ray diffraction pattern obtained on bulk rock samples of the entire of the entire rock pile from Artigas shows differences (Fig. 10). In the six lava flows, clay minerals formed by alteration are absent in the two top flows. In flows number 1, 2 (*colada* Catalán), 3 and 4 (*colada* Cordillera) there is significant smectite content (Tab. 4) represented by reflections at $6^{\circ}2\theta$ in the bulk rock XRD pattern. In flows 5 and 6, situated on top of the rock sequence, smectite seems absent in the XRD pattern. Alteration occurs in both types I and II flows. The difference between the flows, however, is the alteration intensity.

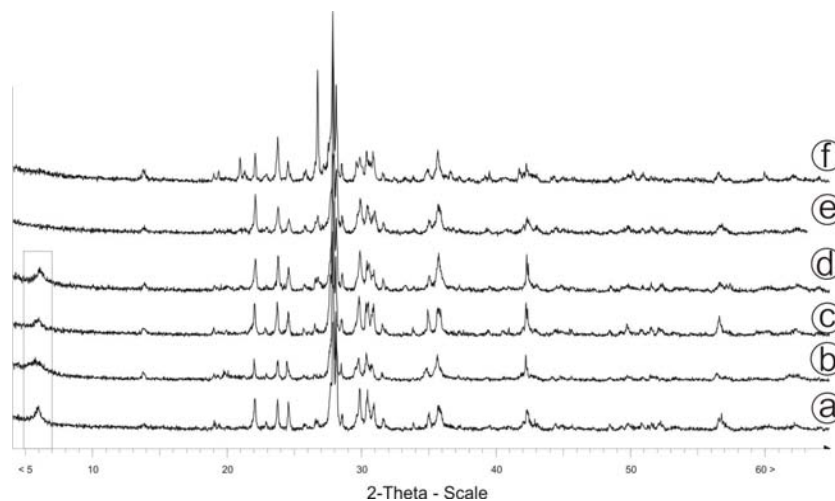


Figure 10 – XRD patterns representative of the bulk rocks from Artigas mining district. (a) flow number 1; (b) *colada* Catalán; (c) flow number 3; (d) *colada* Cordillera; (e) flow number 5 and (f) flow number 6. Grey rectangle indicates on the XRD patterns the distinctive clay mineralogy of the first four flows.

Mineralized type I flows have high content of clay minerals in the matrix of the rocks. In the most intensely altered zones, about 60 vol% of clay mineral content is observed. According to the behavior during saturation with ethylene glycol and heating to 300°C , the clay minerals belong to the smectite group. Pigeonite is most intensely altered to smectite, followed by the alteration of augite and glass-rich sites.

A relation between clay mineralogy and the alteration grade was observed in the *colada* Cordillera, that we sampled from the bottom to the top, including the upper and lower vesicular portion and the massive and mineralized zone in the center. In the most intensely altered zones of this flow, celadonite + smectite are present (Fig11), particularly in the upper vesicular zone and the mineralized zone. In contrast, in less altered zones, only smectite is observed. Celadonite is obviously formed when the fluid intensely leaches the potassium (K) from the glass or mesostasis.

Table 4 – Representative clay minerals from smectite group in the matrix from flows numbers 1, 2 (colada Catalán), 3 and 4 (colada Cordillera).

	Flow 1										Flow 3										Cordillera									
	44.64	44.95	45.17	45.03	45.50	46.11	58.95	55.3	56.63	58.21	57.64	59.75	58.79	55.56	59.1	57.65	56.96	58.17	46.67	46.43	45.94	44.2	48.51	46.15						
SiO ₂	8.34	6.04	6.19	6.20	6.07	6.08	13.32	12.65	15.36	15.7	15.59	16.11	11.67	10.48	11.79	11.4	11.58	11.55	8.16	7.23	8.13	6.64	7.98	7.67						
Al ₂ O ₃	15.69	18.50	18.61	18.54	18.75	19.07	14.04	13.04	8.78	8.57	8.84	9.28	8.98	9.16	8.93	8.97	8.96	9.12	12.5	12.95	10.72	15.14	13.08	12.21						
FeO	13.73	16.00	16.30	16.16	16.22	16.22	4.53	5.22	4.05	3.52	3.5	3.13	10.22	13.34	9.6	11.84	11.02	10.1	11.43	14.8	10.73	9.93	11.46	9.97						
MgO	0.03	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02	1	0.64	0.69	0.55	0.63	0.58	0.07	0.06	0.09	0.07	0.08	0.09	0.33	0.16	4.69	2.21	1.02	1.2						
TiO ₂	0.03	0.02	0.04	0.08	0.04	0.07	0.11	0.07	0.04	0.08	0.05	0.04	0.01	0.02	0	0	0.04	0.02	0.14	0.09	0.15	0.34	0.21	0.15						
MnO	1.38	0.46	0.42	0.76	0.36	0.76	1.07	0.88	2.51	2.3	2.2	2.29	2.47	2.44	2.43	2.27	2.44	2.31	3.07	2.72	2.7	3.8	3.4	2.97						
CaO	0.49	0.08	0.10	0.07	0.03	0.01	0.04	0.08	0.13	0.26	0.23	0.38	0.14	0.07	0.12	0.11	0.11	0.14	0.23	0.15	0.25	0.15	0.15	0.08						
Na ₂ O	0.97	1.91	0.91	1.41	1.01	0.97	0.54	0.61	0.16	1.37	0.19	0.3	1	0.64	0.92	0.88	0.89	1	0.58	0.97	1.68	0.47	0.55	0.66						
K ₂ O	85.29	87.98	87.77	88.30	88.00	89.31	93.62	88.48	88.34	90.55	88.87	91.86	93.35	91.78	92.98	93.18	92.09	92.5	83.1	85.5	84.98	82.89	86.36	81.06						
Total	Calculated based on 11 oxygen																													
Si	3.50	3.49	3.49	3.48	3.51	3.51	3.98	3.95	3.95	3.98	3.98	4.00	3.93	3.81	3.96	3.87	3.87	3.93	3.67	3.58	3.54	3.58	3.68	3.72						
Al_T	0.50	0.51	0.51	0.52	0.49	0.49	0.02	0.05	0.05	0.02	0.02	0.00	0.07	0.19	0.04	0.13	0.13	0.07	0.33	0.42	0.46	0.42	0.32	0.28						
sum4	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00						
Al_O	0.27	0.04	0.05	0.04	0.06	0.05	1.04	1.01	1.21	1.24	1.25	1.27	0.85	0.66	0.89	0.77	0.8	0.85	0.43	0.24	0.28	0.22	0.39	0.45						
Fe_2	1.03	1.20	1.20	1.20	1.21	1.21	0.79	0.78	0.51	0.49	0.51	0.52	0.5	0.53	0.5	0.5	0.51	0.52	0.82	0.84	0.69	1.03	0.83	0.82						
Mg_P1	1.61	1.85	1.88	1.86	1.86	1.84	0.46	0.56	0.42	0.36	0.36	0.31	1.02	1.36	0.96	1.19	1.12	1.02	1.34	1.7	1.23	1.2	1.3	1.2						
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.27	0.13	0.06	0.07						
Mn	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01						
sum6	2.91	3.10	3.14	3.10	3.13	3.11	2.34	2.39	2.18	2.12	2.16	2.13	2.38	2.55	2.35	2.47	2.43	2.39	2.62	2.79	2.49	2.6	2.59	2.55						
Mg_P2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00						
Ca	0.12	0.04	0.03	0.06	0.03	0.06	0.08	0.07	0.19	0.17	0.16	0.16	0.18	0.18	0.17	0.16	0.18	0.17	0.26	0.23	0.22	0.33	0.28	0.26						
Na	0.07	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03	0.05	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.04	0.02	0.04	0.02	0.02	0.01						
K	0.10	0.19	0.09	0.14	0.10	0.09	0.05	0.06	0.01	0.12	0.02	0.03	0.09	0.06	0.08	0.08	0.08	0.09	0.06	0.1	0.17	0.05	0.05	0.07						
M	0.40	0.28	0.18	0.28	0.16	0.22	0.21	0.2	0.41	0.49	0.37	0.4	0.46	0.42	0.44	0.42	0.45	0.44	0.61	0.57	0.65	0.73	0.63	0.59						
Si_4	0.88	0.87	0.87	0.87	0.88	0.88	0.99	0.99	0.99	0.99	1	1	0.98	0.95	0.99	0.97	0.97	0.98	0.92	0.9	0.89	0.9	0.92	0.93						
R_3_2	0.88	1.02	1.03	1.02	1.02	1.02	1.02	0.45	0.31	0.28	0.29	0.28	0.51	0.63	0.49	0.56	0.54	0.51	0.72	0.85	0.64	0.75	0.71	0.68						

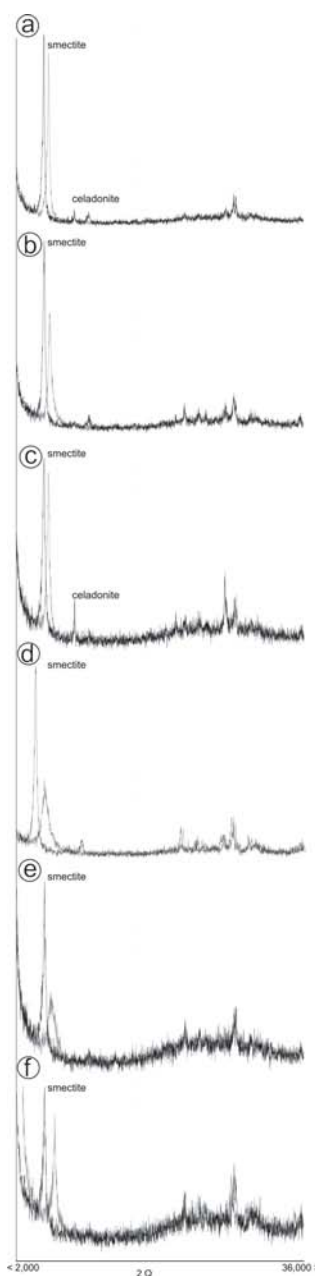


Figure 11- XRD pattern of clay minerals of a vertical section from *colada* Cordillera, where grey pattern is air-dried and black pattern after ethylene glycol treatment. (a) upper vesicular zone, with representative peak of smectite clay minerals and celadonite; (b) top of the geode zone, with smectite peaks; (c) geode zone, with smectite and celadonite peaks; (d) geode zone with smectite; (e) geode zone with representative smectite peaks; (f) bottom of the geode zone with smectite pattern.

The hydrothermal mineralogy of basalts from the Serra Geral Formation have been studied in unmineralized regions (Schenato et al., 2003) and also in Ametista do Sul mining district (Scopel 1997, Gomes 1996).

The presence of randomly interstratified chlorite-saponite indicates temperatures between 200-270°C (Scopel 1997, Gomes 1996). This is not detected in the mineralized and unmineralized flows from Artigas but is identified by Scopel (1997) and Gomes et al.

(2000) in the mineralized and unmineralized flows from Ametista do Sul. Gomes et al. (2000) and Schenato et al. (2003) consider the presence of this mineral as evidence for the alteration of the primary mineralogy by the residual magmatic fluids during the cooling of the lava. For these authors, saponite indicates an interval between 100-200°C; while celadonite plus zeolites are stable around 100°C. The temperature estimated for celadonite crystallization is only 50°C (Odin et al. 1988). Celadonite is absent in type II flows in the Ametista do Sul region (Gomes et al., 2000). In Artigas, the same situation is observed; with celadonite only present in the most altered zones in mineralized type I flows.

Only three out of six flows contain zeolite, including, flow 2 (*colada* Catalán), flow 3 and flow 4 (*colada* Cordillera). Zeolites in these flows are high Ca species (Fig. 12), of clinoptilolite and heulandite types (Fig. 13) based on chemical composition and habit. These zeolites occur in fractures, vesicles and as cement of the breccia. In the unmineralized flow 3, clinoptilolite only occurs as vesicle filling in the upper vesicular zone. In the mineralized flows, zeolites are important in the epigenetic mineralization processes, as cement of the hydraulic breccias (mostly clinoptilolite) and fractures (exclusively clinoptilolite) in the mineralized zones. Vesicles contain, in *colada* Cordillera mineralized flow, clinoptilolite as filling. In the lower vesicular zone clinoptilolite and heulandite are recognized. In the *colada* Catalán, vesicles are filled by clinoptilolite in the mineralized zone, the same that Cordillera, but with wide range of $(Ca+Mg)/(Na+K)$ ratio (Fig. 13). The variance could represent the variance in Na and K contents (Pe-Pipper, 2000) in the mineralizing fluid influenced by temperature variation (Pe-Pipper & Miller, 2002).

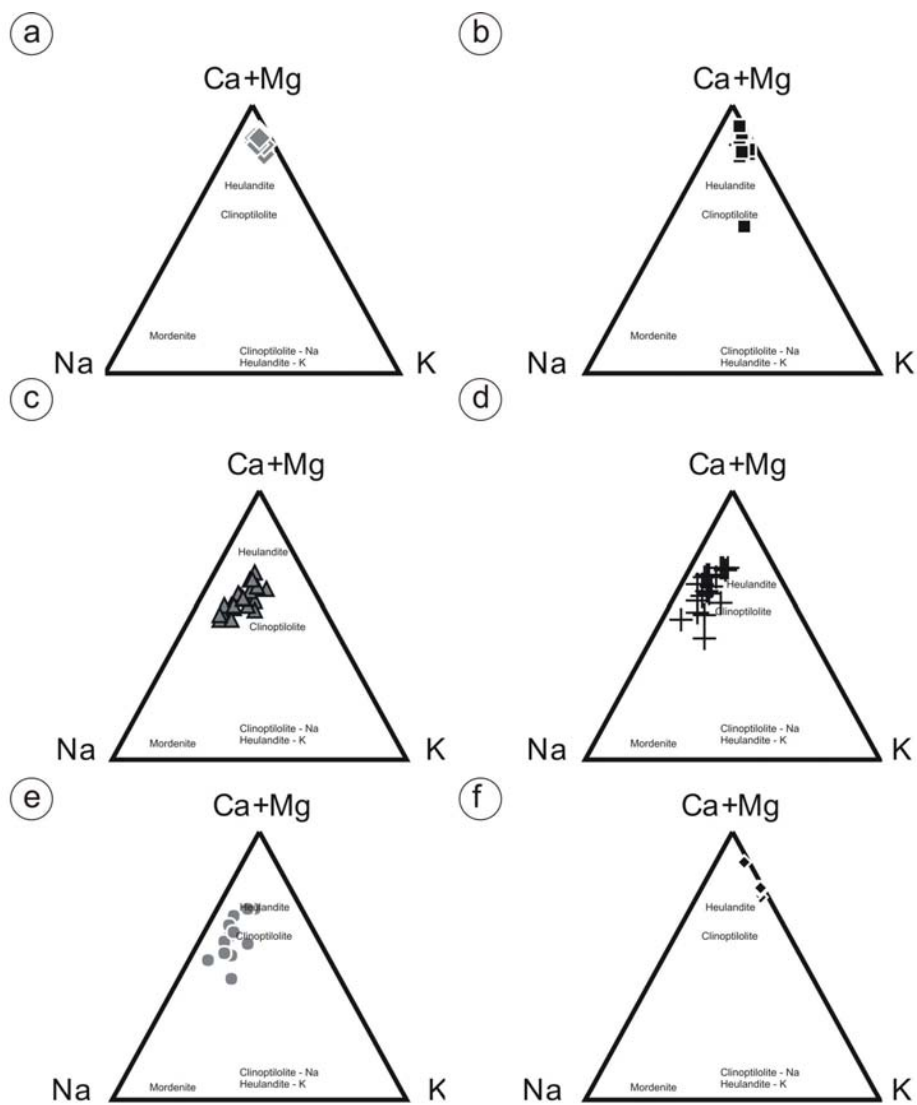


Figure 12 - Plots of zeolite compositions in terms of (Ca+Mg) – Na – K (electron microprobe data). (a) zeolite composition from vesicles of *colada* Catalán, similar composition can be observed as filling fractures in same flow in (b); (c) zeolites found as breccia cement are less calcic in *colada* Catalán; zeolites from vesicles in the mineralized zone (d) and as filling of vesicles of the lower vesicular zone (e) have similar compositions; (f) zeolites filling vesicles in flow number 3 have similar composition to the zeolites of *colada* Catalán.

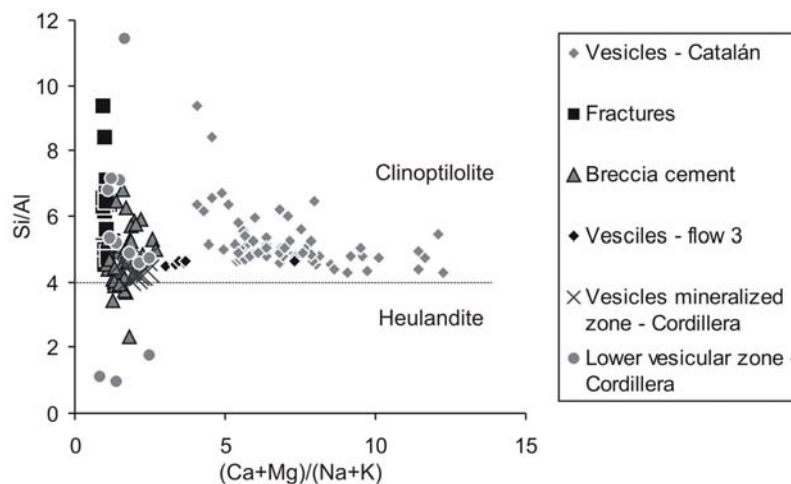


Figure 13 – Plots of Si/Al versus $(Ca + Mg) / (Na + K)$ for zeolite-group minerals (electron microprobe data) to distinguish between clinoptilolite and heulandite.

7 - Petrophysical characterization

To test how the secondary mineralogy changes the characteristics of pristine basalt, petrophysical experiments were done in altered andesitic basalt from *colada* Catalán. This is sample PA/Art - 2 and was collected in contact with a geode. The clay content is high, more than 60% and smectite is identified by XRD and microprobe analysis.

Density of pristine basalt is around 2.89 g/cm^3 . In contrast the values obtained for the probe sample (PA/Art - 2) are only 2.25 and 2.30 g/cm^3 . Also the permeability and the connected porosity are high. The value of $10^{-18} \text{ (m}^2\text{)}$ was obtained for permeability (Fig. 14) using gas flow experiments, while a value of 0.15 for the connected porosity. These properties make clear the intensely altered state of the studied samples, as also seen in the petrographic and chemical studies.

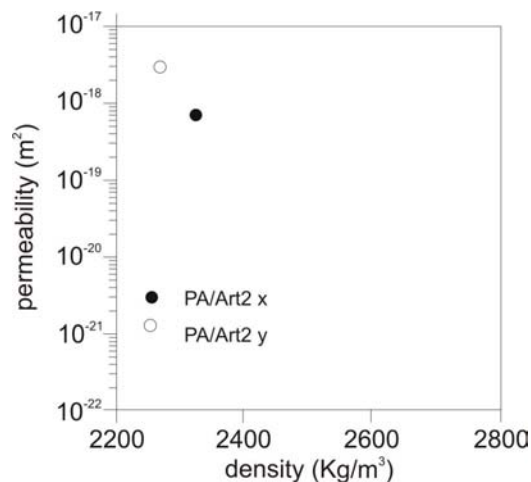


Figure 14 – Density (kg/m^3) versus permeability (m^2) on the probe sample PA-Art 2, collected in contact with a geode from *colada* Catalán and representative of the extreme alteration of the rock into clay minerals.

8- Discussion and Conclusions

The world-class Artigas mining district produces giant amethyst geodes (and agate geodes) highly prized by collectors and industry. Open-pit mining has evolved to shallow underground mining, and this exposed the rocks and ore to close examination. As discussed previously (Duarte et al., 2005) the origin of the geodes is not syngenetically linked to the degassing of the basaltic lava at temperatures above 1150°C but related to epigenetic processes at much lower temperatures below 200°C. The hydrothermal alteration of the rocks is directly related to the origin of the ore.

The bulk rock geochemistry of the six lava flows shows the presence of basalts, andesitic basalts and andesite members in the flow stack. The andesite is geochemically distinct and can be used as a stratigraphic guide. The remaining flows have similar contents of some elements (e.g., Na₂O), except for the mineralized *colada* Catalán which is rather distinctive.

Trace element composition can be used to identify each individual flow. This is an important result of this investigation, because it can be used to trace single mineralized flows in the mining area.

The chemical composition of the mineralized flows itself, however, cannot be used as a guide to the identification of the mineralized flows, because no geochemical marker has been identified.

The mineralized flows have high L.O.I. compared to the other flows being an indication of hydrothermal alteration related to the mineralization process. The percolation hot aqueous fluids in the Artigas mining district altered distinctly the type I and II flows. Also, various intensities of alteration are recognized in type II flows below and between the mineralized *coladas* Catalán and Cordillera, compared with the type II flows on the top of the sequence. Alteration caused by magmatic fluids also happens and should be distinguished from the alteration caused by foreign fluids.

The occurrence of celadonite is restricted to the mineralized zones and in the upper vesicular zone, suggesting that this alteration material needs high fluid flow to leach the potassium from the interstitial material. The hydrothermal percolation appears to be active during the extrusion and after the cooling of the four first flows.

The high smectite content in the mineralized areas is in agreement with the presence of geodes. Hydrothermal alteration in basalts is common, but very intensive alteration leading to a smectite content of 60 vol% and to celadonite formation, may be indicative for flows containing amethyst-bearing geode.

The intense alteration of the mineralized rocks to form smectite, celadonite, zeolites and chalcedony caused strong modification in the petrophysical properties as described above.

The presence of Ca-zeolites in only three of six flows indicates the activity of hot aqueous fluids in a specific period in the beginning of the volcanic history of the Artigas mining district. Ca-zeolites can crystallize out of aqueous fluid at temperatures between 150-225°C (Pe-Pipper & Miller, 2002). The same three flows are also strongly altered to smectites, whereas the flows in the top of the volcanic sequence are less altered. This indicates that the hydrothermal process, particularly the fluid flow, was more intense in the beginning stages of volcanism and waned after extrusion and alteration of flow number 4.

Contrasting structures of the central portion of flows result in different texture and permeability. Type I flows have low permeability while type II have high permeability. The flow of the hot aqueous fluids through these different flows caused different alteration grades because the time of rock-fluid interaction is specific for each case. The permeability in micro-scale of type I flows is governed by intersertal glass material and the interstitial open pores in the diktytaxitic textures of the hypocrySTALLINE varieties of the basalt flows from Artigas. The texture identified consists of a network of crystals, mainly plagioclase laths and clinopyroxenes enclosing angular open cavities. As proposed by Fuller (1938), expanding volatiles expelled from residual liquid leave an open network of crystals; vapor-driven filter-pressing has also been proposed for silicic magmas (Sisson and Bacon, 1999). This permeability of these flows reinforce the interaction between circulating hydrothermal fluids and the development of large alteration processes in the mineralized flows from Artigas mining district.

The high permeability obtained under gas flow experiments in the altered basalt, from *colada* Catalán, could be due to the high clay content. Under dry conditions, smectite shrinks and forms cracks in the rock fabric which could be the responsible for the measured high permeability. The connected porosity of 0.15(\square_c ,%) is representative of the alteration mineralogy, because the value in a fresh basalt is close to zero. The differences observed in the petrophysical characteristics of the rock are the result of the highest alteration grade by hot fluids during the mineralization processes.

The following conclusions are reached in this study:

1. The mineralization is not related to the chemical composition of the host rock;
2. The only geochemical criterion that is unique to the mineralized flows is the high L.O.I. (≥ 2 wt.%, vesicular portion excluded);

3. Hydrothermal alteration is closely linked with the mineralization processes;
4. The alteration mineralogy consists essentially of smectite, celadonite, zeolite (heulandite and clinoptilolite) and silica minerals;
5. The same alteration minerals are present in the altered rock and in the geodes;
6. Alteration minerals indicate hydrothermal fluids between 50-200°C;
7. The alteration of the rock modifies significantly the petrophysical properties of the mineralized andesitic basalts, particularly the permeability and connected porosity, and this favors the flux of fluids;
8. Basalts, andesitic basalts and andesite are present, but flow number 6 (andesite) is the most significant stratigraphic guide, because of its markedly different chemistry;
9. All other five flows can be identified from chemical analyses, but detailed observation of trace element composition is required.

Acknowledgements

This investigation had the support of projects from FAPERGS, CNPq and CAPES, including a joint agreement CAPES-DAAD between Universidade Federal do Rio Grande do Sul and Universität Stuttgart. LCD acknowledges the receipt of a PhD scholarship from CNPq in Brazil and CAPES in Germany. We thank Prof. Renner at Ruhr Universität Bochum for the achievement of petrophysical experiments.

References

- Bellieni, G., Comin-Chiaromonti, P., Marques, L.S., Melfi, A.J., Nardy, A.J.R., Piccirillo, E.M., Roisenberg, A., 1984. High and Low TiO₂ flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. *Neues Jahrbuch Für Mineralogie: Abhandlungen* 150, 273-306.
- Comin-Chiaromonti, P., Ernesto, M., Velázquez, V.F., Gomes, C.B., 2005. Plumes beneath the Paraná Basin, eastern Paraguay: fact or fiction. www.mantleplumes.org. Discussing the Origin of “Hotspot” volcanism.
- Duarte, L.C., Hartmann, L.A., Vasconcellos, M.A.Z., 2005. Epigenetic geode formation in the world class amethyst deposit of the southern Paraná Basaltic Province. *CD-ROM I Simpósio Brasileiro de Metalogenia*, Gramado.

- Ernest, R., Buchan, K.L., 2001. Large mafic magmatic events through time and links to mantle-plume heads. In: Ernest, R., Buchan, K.L. (Eds.), *Mantle Plumes: their identification through time*, Geological Society of America, 352pp.
- 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, 219pp.
- Gomes, M.E.B., Scopel, R.M., Formoso, M.L.L., Mexias, A.S., 2000. Clay minerals of basaltic rocks from the mineral district of Alto Uruguai (RS) of Paraná Basin, Brazil. *Proceedings I Latin-American Clay Conference, Funchal 2*, 41-46.
- Hawkesworth, C.J., Gallagher, K., Kelley, M., Mantovani, M.S., Peate, D.W., Regelous, M., Roger, N.W., 1992. Paraná magmatism and the opening of the South Atlantic. In: Storey, B.C., Alabaster, R.J., Pankhurst, R.J. (Eds.), *Magmatism and the Causes of Continental Break-up*, Geological Society Special Publication, 68., pp. 221-240.
- Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., Zanettin, B., IUGS Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks, 1986. A chemical Classification of volcanic rocks based on total alkali-silica Diagram. *Journal of Petrology* 27, 745-750.
- Marques, L.S., Dupré, B., Piccirillo, E.M., 1999. Mantle source compositions of the Paraná Magmatic Province (southern Brazil): evidence from trace element and Sr-Nd-Pb isotope geochemistry. *Journal of Geodynamics* 28, 439-458.
- Morgan, W.J., 1971. Convection plumes in the lower mantle. *Nature* 230, 41-43.
- Nakamura, K., Wildner, W., Shibuya, A., Masuta, K., Murakami, T., Romanini, S., 2003. Mineral exploration of the Cu-Ni PGE deposits in the Paraná Basin Southern Brazil, phase II. Japan Mining Engineering Center for International Cooperation – JMEC and Geological Survey of Brazil – CPRM, internal report, 441p.
- Odin, G.S., Desprairies, A., Fullagar, P.D., Bellon, H., Decarreu, A., Froelich, F., Zelvelder, M., 1988. Nature and geologic significance of celadonite. In: Odin, G.S. (Ed.), *Green marine clays*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 337-398.
- Peate, D.W., Hawkesworth, C.J., Mantovani, M.S.M., 1992. Chemical stratigraphy of Paraná lavas (South America): classification of magma types and their special distribution. *Bulletin of Volcanology* 55, 119-139.
- Peate, D.W., Hawkesworth, C.J., 1996. Lithospheric to asthenospheric transition in Low-Ti flood basalts from southern Paraná, Brazil. *Chemical Geology* 127, 1-24.

- Pe-Pipper, G., 2000. Mode of occurrence, chemical variation and genesis of mordenite and associated zeolites from Modern Area, Nova Scotia, Canada. *The Canadian Mineralogist* 38, 1215-1232.
- Pe-Pipper, G., Miller, L., 2002. Zeolite mineras from the North Shore of the Minas Basin, Nova Scotia. *Atlantic Geology* 38, 11-28.
- 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.
- Richards, M.A., Duncan, R.A., and Courtillot, V.E. 1989. Flood basalts and hot spot tracks: Plume heads and tails. *Science* 246, 103-107.
- Schenato, F., Formoso, M.L.L., Dudoignon, P., Meunier, A., Proust, D., Mas, A., 2003. Alteration processes of a thick basaltic lava flow of the Paraná Basin (Brazil): petrographic and mineralogical studies. *Journal of South American Earth Sciences* 16, 423-444.
- Scopel, R.M., 1997. Estudo dos derrames basálticos portadores de ametista da região de Ametista do Sul, RS - Brasil. Alteração pós-magmática. PhD Thesis, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 219pp.
- Turner, S., Regelous, M., Kelley, S., Hawkesworth, C., Mantovani, M. 1994. Magmatism and continental break-up in South Atlantic high precision $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology. *Earth and Planetary Science Letters* 121, 333-348.
- Zalán, P.V., Wolff, S., Conceição, J.C.J., Marques, A., Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S., Appi V.T., Zanotto, A.O., 1990. Bacia do Paraná. In: Raja-Gabaglia, G.P., Milani, E.J. (Eds.), *Origem e Evolução de Bacias Sedimentares*, pp. 135-168.
- White, R.S. and McKenzie, D., 1989. Magmatism at rift zones: the generation of volcanic continental margins and flood basalts. *Journal of Geophysical Research* 94, 7685-7729.

CAPÍTULO 7

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O distrito mineiro de Artigas, no Uruguai, compreende inúmeros locais de exploração de geodos parcialmente preenchidos por ametista e ágata, hospedados em basaltos andesíticos, da Formação Arapey. A Formação Arapey é equivalente à Formação Serra Geral.

Historicamente os depósitos de ametista em geodo em basalto vêm sendo descritos como formados pela coalescência de fases gasosas em estágio magmático. O preenchimento das cavidades é contraditório, sendo que alguns trabalhos sugerem fontes externas (Gilg *et al.*, 2003) e outros sugerem fluidos do próprio magmatismo como fonte de sílica dos geodos (Scopel *et al.*, 1998; Proust & Fontaine, 2007a,b).

O modelo de mineralização é proposto para a área-piloto do Distrito Mineiro de Artigas (Distrito Gemológico de Los Catalanes), onde foram descritas e estudadas as feições que caracterizam o modelo epigenético. Estruturas semelhantes foram reconhecidas no distrito mineiro de Ametista do Sul (Brasil) e em Idar-oberstein (Alemanha).

A principal evidência de processos epigenéticos são brechas e fraturas hidráulicas relacionadas aos geodos. A brecha na base dos geodos e nos canais de percolação de fluidos engloba blocos de rocha cimentados por Ca-zeolitas (clinoptilolita, heulandita) + calcita + calcedônia. Esta feição sugere que a cavidade foi formada após a solidificação da lava. O fluido hidrotermal causador da explosão hidráulica é aquoso e deve ter atingido o horizonte a ser mineralizado a uma temperatura <200°C, indicada pela mineralogia.

O modelo inclui migração de fluido hidrotermal de um aquífero subjacente (aquífero na Fm. Botucatu) e percolação deste fluido pelo pacote vulcânico. O aquífero fraturado formado pelas rochas vulcânicas funciona como um aquífero. O fluxo de fluido entre estas duas unidades, da sedimentar para a vulcânica, persiste até os dias de hoje por artesianismo. O fluido meteórico mineralizante é trapeado pelos derrames do tipo I, com baixa permeabilidade na sua zona central. A estrutura de resfriamento do derrame é ponto-chave para que ocorra a mineralização. Somente em derrames maciços na parte central, é que o fluido alcança as condições necessárias de pressão de vapor para explodir a rocha, ou seja, supera a pressão exercida pela coluna de rocha acima e a explode, gerando assim canais de percolação que geram uma permeabilidade secundária no horizonte maciço.

A idéia é de que o fluido tenha sido trapeado pelo último derrame, depois de solidificado, no topo da pilha vulcânica à época do vulcanismo. No caso de Artigas, dois derrames são mineralizados, denominados de *colada* Catalán e *colada* Cordillera. Estes

dois derrames têm espessuras distintas, aproximadamente 30 e 9 m, respectivamente. A base do horizonte mineralizado está a aproximadamente 20 m de profundidade a contar do topo da *colada* Catalán e a aproximadamente 5 m do topo da *colada* Cordillera. A pressão litostática exercida por uma coluna de basalto de 5m é de 1,2 atm, enquanto 20 m exercem pressão de 5,5 atm. A pressão de vapor de água em fluido aquoso entre 100-150°C é a mesma que a exercida por 5,0 e 20,0 m de rocha basáltica. Para que o processo de explosão ocorra, a condição necessária é não ter o derrame de lava seguinte, o que aumentaria a pressão litostática e impediria a condição de *overpressure* do fluido.

Após a explosão hidráulica, o fluido hidrotermal inicia o processo de alteração e vai aos poucos modificando a rocha e criando condições favoráveis à formação dos geodos. A formação das cavidades só ocorre após a alteração de grandes volumes de rocha para argilominerais. A percolação do fluido para alteração da rocha é feita pela permeabilidade secundária gerada durante o processo de explosão hidráulica e em menor escala, pela porosidade dictitaxítica, vênulas e zonas vesiculares.

O basalto andesítico não alterado é composto essencialmente de plagiocásio do tipo labradorita (predominantemente), clinopiroxênios (augita e pigeonita), ilmenita e magnetita. A fase vítrea intersticial é de suma importância no processo mineralizante, pois é rica em Si e K. O primeiro mineral a ser alterado é a pigeonita. Nas zonas de alteração mais avançadas, a pigeonita está ausente e totalmente alterada para argilominerais do grupo da esmectita. O conteúdo de esmectita na rocha em contato com os geodos é da ordem de 30%, chegando a 60% nas porções de rocha mais alteradas. Quando esse argilomineral ocupa esse volume é ele o controlador do comportamento reológico da rocha.

O material intersticial, descrito para os derrames da Serra Geral, tem composição ácida, é rico em Si (~ 75%) e com aproximadamente 3% de K. Estes dois elementos são disponibilizados para o sistema hidrotermal com a evolução dos processos de alteração e irão compor as fases de alteração, como a celadonita, e provavelmente é fonte importante de sílica para o preenchimento parcial dos geodos. Por este motivo, a presença de celadonita em derrames nos distritos mineiros é considerada como guia prospectivo para geodos, pois indica condições extremas de lixiviação da rocha hospedeira.

O processo de formação dos geodos ainda exige esforço científico para ser esclarecido. Nesta tese duas opções são sugeridas: deformação e/ou dissolução. Ambas as linhas de formação só podem ser entendidas e explicadas partindo do ponto em que a rocha hospedeira já está alterada para a mineralogia secundária.

A deformação leva em conta que a rocha em questão não é mais um basalto, e como tal, o comportamento reológico, ou seja, o campo dúctil é alcançado em condições de baixa temperatura. O agente deformador é o empuxo, causado pelo intenso fluxo de fluido hidrotérmal sob pressão que atinge a rocha. Ensaios utilizando o método de elementos finitos foram executados com auxílio do *software Abaqus*®. Os resultados obtidos foram satisfatórios, pois indicam que em condições semelhantes às do basalto andesítico alterado para argilominerais do grupo da esmectita, a abertura da cavidade pode ser o resultado da atuação do empuxo exercido por fluido com pressões entre o intervalo de 1,2 a 5,5 atm. A característica expansiva e de impermeabilização das argilas esmectíticas levam à saturação do meio em água, o que favorece a atuação do empuxo e a deformação da rocha em tão baixa temperatura (100-150°C). O geodo neste caso é o *strain* – o resultado do empuxo em meio plástico. O processo de formação de cavidades deve ser longo e ter atuado com taxa de deformação pequena o suficiente para a ausência de feições rúpteis ao redor do geodo.

Se o processo atuante é a dissolução, esta também deve ocorrer lentamente. A alteração da pigeonita em estágio inicial gera permeabilidade secundária e a formação da esmectita favorece a saturação do meio em água, desencadeando dissolução e reprecipitação de fases minerais neoformadas. Este processo pode ser entendido como principal atuante em micro-escala.

O preenchimento das cavidades é o processo subsequente à formação das cavidades. O preenchimento se inicia após o espaço total ter sido aberto. O fluido hidrotermal é aquoso, de origem meteórica (como indicado pela ausência de CO₂, CH₄ e N₂), de baixa salinidade (0,7 a 1,1% eq. NaCl) e de baixa temperatura (~60°C), conforme indica a presença de inclusões fluidas predominantemente monofásicas.

A seqüência de preenchimento é esmectita, ± celadonita, zeolitas, calcedônia, quartzo fino incolor, quartzo que grada de incolor para variedade ametista, ± calcita. Por vezes a seqüência não é completa. Mais de uma seqüência de mineralização pode ocorrer. Na *colada* Catalán, a maioria dos geodos tem mais de uma seqüência de preenchimento. Na *colada* Cordillera somente uma fase foi reconhecida. O fluido que depositou a segunda ou terceira fase nos geodos da *colada* Catalán pode ter sido o mesmo que mineralizou a *colada* Cordillera. Esta hipótese é sugerida pelo padrão da assinatura isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ obtida nos minerais que preenchem os geodos. Os dados de DRX em rocha total também corroboram a percolação de fluido por longo período de tempo na área de abrangência do distrito mineiro, pois mostram que nos quatro primeiros derrames, dentre os seis

reconhecidos na área, há quantidades significativas de argilominerais, indicando percolação de fluido hidrotermal em grande escala.

As assinaturas isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ entre 21,2 a 31,5 ‰ indicam temperaturas de cristalização entre de 20 e 70°C. Esta temperatura foi calculada com base no fracionamento isotópico do oxigênio entre sílica e água. Esta faixa de temperatura esta de acordo com a temperatura de formação dos depósitos deste tipo da região do Alto Uruguai. O padrão isotópico, da borda para o centro do geodo, indica aumento progressivo na temperatura, desde a cristalização da fase calcedônia para a cristalização do quartzo fino incolor, prosseguindo o mesmo comportamento até a cristalização do quartzo incolor e diminuindo durante a cristalização da ametista. O valor de $\delta^{18}\text{O}$ utilizado para o cálculo da temperatura foi de -5‰. Este valor está de acordo com valores de águas meteóricas, que deve ter-se mantido semelhante ao longo da história geológica, pois não houve diferenças de latitude significativas.

Isótopos de $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ obtidos em calcita também apontam para percolação de fluido meteórico durante o estágio de cristalização da calcita (-9,23 a -14,93 ‰ VPDB). As temperaturas de formação são da ordem de 15 a 40°C.

Isótopos de $\delta^{34}\text{S}$ em rocha total, obtidos nos dois derrames mineralizados, indicam valores de -14,99 a -0,3 ‰. Esses valores não estão de acordo com enxofre de origem magmática e podem sugerir também a percolação de fluidos hidrotermais em grande escala e contaminação desse fluido por rochas subjacentes na bacia sedimentar que contenham enxofre reduzido, orgânico.

Pode-se concluir com os resultados obtidos que:

- A mineralização da região de Artigas tem características de depósitos epigenéticos por estarem restritos a uma área de aproximadamente 30-40 km²;
- A alteração hidrotermal ocorre em uma região específica, formando distritos mineiros, que é característica típica de minério epigenético;
- Só há minério em derrames do tipo I, pouco espessos (5-35 m);
- Geodos parcialmente preenchidos por ametista e ágata ocorrem somente na porção maciça dos derrames do tipo I;
- Não há geodos gigantes vazios;
- Os geodos estão sempre relacionados a canais de preenchimento ou mesmo se desenvolvem ao longo das fraturas subhorizontais;
- Brechas e fraturas hidráulicas são os registros dos processos epigenéticos atuantes na mineralização;

- Brechas e fraturas hidráulicas geram a permeabilidade necessária para a percolação dos fluidos no derrame maciço;
- Dados de inclusões fluidas associados com isótopos de O e C sugerem fonte meteórica para o fluido mineralizante;
- Similaridades entre as assinaturas de isótopos de $\delta^{18}\text{O}$ entre os dois derrames mineralizados corroboram a percolação de fluido em grande escala ($\sim 30 \text{ km}^2$, área do distrito);
- A assinatura isotópica de $\delta^{34}\text{S}$ na rocha hospedeira da mineralização favorece fonte externa para os fluidos e contaminação com litologias subjacentes ao pacote vulcânico;
- Clorita não é mineral de alteração para os derrames de Artigas, o que indica temperaturas inferiores a 200°C ;
- A mineralogia de alteração foi formada entre $50\text{-}200^\circ\text{C}$;
- A alteração hidrotermal consiste de esmectita, celadonita, Ca-zeolitas (heulandita e clinoptilolita) e minerais de sílica;
- A mineralização não é relacionada à composição ou ao tipo de magma;
- Os derrames mineralizados são mais alterados para argilominerais, o que é refletido pela perda ao fogo maior que $>2\%$ (L.O.I.);
- A mesma mineralogia que ocorre na matriz da rocha ocorre nos geodos, excluindo-se as variedades de quartzo incolor e ametista;
- A alteração hidrotermal modifica as características físicas da rocha, particularmente a densidade e a permeabilidade;
- O fluxo intenso de fluido altera a rocha hospedeira e modifica o comportamento reológico, favorecendo processos de formação das cavidades em baixa temperatura ($100 - 150^\circ\text{C}$);
- O fluido é aquoso e meteórico, podendo ter sofrido contaminação por litologias subjacentes, sugerindo fluxo de fluido em grande escala;
- O preenchimento parcial das cavidades aconteceu em temperaturas $>100^\circ\text{C}$;
- O fluxo de fluidos em grande escala e por um longo período de tempo é sugerido pela similaridade entre os padrões da assinatura isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ nos minerais que preenchem os geodos nos dois derrames mineralizados de Artigas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arnold, M. 1986. A propos des inclusions fluides monophasées dites métastables à température ambiante. **C R Academie du Sciences Paris, Ser II**, 303:459-461.
- Bellieni, G.; Comin-Chiaromonti, P.; Marques, L.S.; Melfi, A.J.; Nardy, A.J.R.; Piccirillo, E.M.; Roisenberg, A. 1984. High and Low TiO₂ flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. **Neues Jahrbuch Für Mineralogie: Abhandlungen**, 150: 273-306.
- Bodnar, R.J. 2003. Introduction to aqueous-electrolyte fluid inclusions. In: Samson I, Anderson A & Marshall D (eds). **Fluid Inclusions – Analysis and interpretation**. Vancouver, Mineralogical Association of Canada Short Course Series,32:81-100.
- Bossi, J. & Caggiano, W. 1974. Contribuicion a la Geologia de los Yacimientos de Amatista del Departamento de Artigas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28., 1974, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre, SBG, p. 301-317.
- Bossi, J. & Navarro, R. 1988. Magmatismo Mesozoico. In: Geologia del Uruguay. Departamineto de Publicaciones de la Universidad de La Republica. Montevideo, Uruguay, p. 698-757.
- Bossi, J. & Ferrando, L. 2001. Carta geologica del Uruguay escala 1:500.000. Versión CD, Geo-Editores SRL, Montevideo.
- Clayton, R.N. & Mayeda T.D. 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. **Geochimica et Cosmochimca Acta**, 27:43-52.
- Comin-Chiaromonti, P.; Ernesto, M.; Velázquez, V.F.; Gomes, C.B. 2005. Plumes beneath the Paraná Basin, eastern Paraguay: fact or fiction. **www.mantleplumes.org**. Discussing the Origin of “Hotspot” volcanism.
- Correa, T.E.; Koppe, J.C.; Costa, J.F.C.L.; Moraes, M.A.L. 1994. Caracterização geológica e critérios de prospecção de depósitos de ametista do tipo Alto Uruguai, RS. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38., 1994, Camboriú. **Anais...** Camboriú, SBG, 2, p. 137-138.
- Disperati, L.; Carmignani, L.; Medina, E.; Da Silva, J.; Pirelli, H.; Gomes Rifas, C. 2001. Geological map of the Catalán agate-amethyst mining district (Artigas Department, Republica Oriental del Uruguay). In: CONGRESO LATINOAMERICANO DE GEOLOGIA, 11, Y CONGRESO URUGUAYO DE GEOLOGIA, 3., 2001, Montevideo., **Abstracts [CD-ROM]...** Montevideo. DINAMIGE y Sociedad Uruguaya de Geologia, 4p.
- Duarte, L.C.; Hartmann, L.A.; Vasconcellos, M.A.Z. 2005. Epigenetic geode formation in the world class amethyst deposits of the southern Paraná Basaltic Province. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE METALOGENIA, 1., Gramado. **CD-ROM...** Gramado. SBG, 5 p.
- Duarte, L.C. & Hartmann, L.A. 2007a. Low temperature cavity opening (100-150°C) and filling (20-66°C) with amethyst and agate, Serra Geral Formation, Artigas, Uruguay. In: CONGRESO URUGAYO DE GEOLOGIA, 5., Montevideo. **CD-ROM...** Montevideo. DINAMIGE y Sociedad Uruguaya de Geologia, 4 p.
- Duarte, L.C. & Hartmann, L.A., 2007b. Low temperature cavity opening (100-150°C) and filling (20-66°C) with amethyst and agate, Serra Geral Formation, Artigas, Uruguay.

- In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 11., Atibaia. **CD-ROM...Atibaia**. SBG, 4 p.
- Ernest, R., Buchan, K.L. 2001. Large mafic magmatic events through time and links to mantle-plume heads. In: Ernest, R. & Buchan, K.L., (eds.), **Mantle Plumes: their identification through time**. Geological Society of America, 352 p.
- Fallick, A. E.; Jocelyn, J.; Sonnelly, T.; Grey, M.; Behan, C. 1985. Origin of agates in volcanic rocks from Scotland. **Nature**, **21**: 672-674.
- Fischer, A. C. 2004. **Petrografia e geoquímica das fases silicosas dos geodos mineralizados à ametista (região do Alto Uruguai, RS, Brasil)**. Porto Alegre. 159 f. Tese de Doutorado em Geociências. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Franco, R. R. 1952. Zeolitas dos basaltos do Brasil meridional. **Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP, Mineralogia**, **54**, v. 6.
- Florisbal, L.M.; Gomes, M.E.B.; Mexias, A.S. 2005. Avaliação das perdas e ganhos de elementos químicos no processo de alteração hidrotermal de basaltos da formação Serra geral, região do Alto Uruguai. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE METALOGENIA, 1., Gramado. **CD-ROM... Gramado**. SBG, 3 p.
- Gilg, H.A.; Morteani, G.; Kostitsyn, Y.; Preinfalk, C.; Gatter, I.; Strieder, A.J. 2003. Genesis of amethyst geodes in basaltic rocks of the Serra Geral Formation (Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil): a fluid inclusion, REE, oxygen, carbon and Sr isotope study on basalt, quartz, and calcite. **Mineralium Deposita**, **38**:1009-1025.
- Goldstein, R.H. & Reynolds, T.J. 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic mineral. **SEPM Short Course**, **31**: 1-199.
- 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. 264f. Tese de doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Gomes, M.E.B.; Scopel, R.M.; Formoso, M.L.L.; Mexias, A.S. 2000. Clay minerals of basaltic rocks from the mineral district of Alto Uruguai (RS) of Paraná Basin, Brazil. In: LATIN-AMERICAN CLAY CONFERENCE, 1., Funchal. **Proceedings...** Funchal, 2: 41-46.
- Gomes, M.E.B.; Mexias, A.S.; Scopel, R.M.; Bongioiolo, E.M.; Formoso, M.L.L.; Milara, T., 2005. Volcanic sequence of the amethyst district in south Paraná province, Rio Grande do Sul, Brazil: Flow emplacement mechanisms and geodes formation. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE METALOGENIA, 1., Gramado. **CD-ROM... Gramado**, Sociedade Brasileira de Geologia. 3 p.
- Gustavson, J. 2006. **Analysis of porosity evolution during low temperature metamorphism of basaltic lavas and implications for fluid flow**. Florida. 122f. Master Degree. University of Florida.
- Harris, C. 1989. Oxygen-isotope zonation of agates from Karoo volcanics of the Skeleton Coast, Namibia. **American Mineralogist**, **74**: 476-481.
- Hawkesworth, C.J.; Gallagher, K.; Kelley, M.; Mantovani, M.S.; Peate, D.W.; Regelous, M.; Roger, N.W. 1992. Paraná magmatism and the opening of the South Atlantic. In: **Magmatism and the causes of continental break-up**. Geological Society Special Publication, p. 221-240.

- Juchem, P. L. 1999. **Mineralogia, geologia e gênese dos depósitos de ametista da região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul**. São Paulo. 225 f. Tese de Doutorado em Geociências. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Kasemann, S.; Meixner, A.; Rocholl, A.; Vennemann, T.; Schmitt, A., Wiedenbeck, M. 2001. Boron and oxygen isotope composition of certified reference materials NIST SRM 610/612, and reference materials JB-2G and JR-2G. **Geostandards Newsletter**, **25**:405-416.
- Kristmannsdóttir, H. 1976. Types of clay minerals in hydrothermally altered basaltic rocks. Reykjanes, Iceland Jokul. **Reykjakik**, **26**: 30-39.
- Korsch, R.J. & Schäfer, A. 1995. The Permo-Carboniferous Saar-Nahe Basin, south-west Germany and north-east France: basin formation and deformation in a strike-slip regime. **Geologische Rundschau**, **84**: 293-318.
- Königer, S.; Lorenz, V.; Stollhofen, H.; Armstrong, R.A. 2002. Origin, age and stratigraphic significance of distal fallout ash tuffs from the Carboniferous-Permian continental Saar-Nahe Basin (SW Germany). **International Journal of Earth Sciences**, **91**: 341-356.
- Leinz, V. 1949. **Contribuição à geologia dos derrames basálticos do sul do Brasil**. FFCL-USP, 66p.
- Marsh, J.S.; Ewart, A.; Milner, S.C.; Duncan, A.R.; Miller, R.M. 2001. The Etendeka Igneous Province: magma types and their stratigraphic distribution with implications for the evolution of the Paraná-Etendeka flood basalt province. **Bulletin of Volcanology**, **62**:464-486.
- Marques, L.S.; Dupré, B.; Piccirillo, E.M. 1999. Mantle source compositions of the Paraná Magmatic Province (southern Brazil): evidence from trace element and Sr-Nd-Pb isotope geochemistry. **Journal of Geodynamics**, **28**:439-458.
- Matsui, E.; Salati, E.; Marini, O. J. 1974. D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in waters contained in geodes from the basaltic province of Rio Grande do Sul, Brazil. **Geological Society of America Bulletin**, **85**: 577-580.
- Milani, E.J. 1997. **Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica Fanerozóica do Gondwana sul-ocidental**. Porto Alegre. Tese de Doutorado em Geociências. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Milani, E.J. & Zalán, P.V. 1999. An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America. **Episodes**, **22**:199-205.
- Meunier, A.; Formoso, M.L.L.; Patrier, P.; Chies, J.O. 1988. Altération hydrothermale de roches volcaniques liée à la genèse des améthystes – Bassin du Paraná – sud du Brésil. **Geochimica Brasiliensis**, **2**:127-142.
- Morgan, W.J. 1971. Convection plumes in the lower mantle. **Nature**, **230**: 41-43.
- Peate, D.W.; Hawqesworth, C.J.; Mantovani, M.S.M. 1992. Chemical stratigraphy of Paraná lavas (South America): classification of magma types and their special distribution. **Bulletin of Volcanology**, **55**: 119-139.
- Peate, D.W. & Hawqesworth, C.J. 1996. Lithospheric to asthenospheric transition in Low-Ti flood basalts from southern Paraná, Brazil. **Chemical Geology**, **127**: 1-24.

- Proust, D. & Fontaine, C. 2007a. 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.
- Proust, D. & Fontaine, C. 2007b. 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**:53-65.
- Richards, M.A., Duncan, R.A., and Courtillot, V.E. 1989. Flood basalts and hot spot tracks: Plume heads and tails. **Science**, **246**:103-107.
- Roedder, E. 1984. Fluid inclusions. **Reviews in Mineralogy**, **12**: 1-644.
- Rumble, D.III. & Hoering, T.C. (1994) Analysis of oxygen and sulphur isotope ratios in oxide and sulfide minerals by spot heating with a carbon dioxide laser in a fluorine atmosphere. **Accounts of Chemical Research**, **27**:237-241.
- Saunders, J.A. 1990. Oxygen-isotope zonation of agates from Karoo volcanics of the Skeleton Coast, Namibia: Discussion. **American Mineralogist**, **75**: 1205-1206.
- Schenato, F.; Formoso, M.L.L.; Dudoignon, P.; Meunier, A.; Proust, D., Mas, A. 2003. Alteration processes of a thick basaltic lava flow of the Paraná Basin (Brazil): petrographic and mineralogical studies. **Journal of South American Earth Sciences** **16**: 423-444.
- Schmitt-Riegraf, C. 1996. Magmenentwicklung und spät- bis post-magmatische Alterationsprozesse permisscher Vulkanite im Nordwesten der Nahe-Mulde. Münster. **Forsch. Geol. Paläontologie** **80**: 1-251.
- Scopel, R.M. 1990. **Alteração hidrotermal das rochas basálticas associadas as ametistas**. Porto Alegre. 218 f. Dissertação de Mestrado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Scopel, R.M. 1997. **Estudo dos derrames basálticos portadores de ametista da região de Ametista do Sul, RS - Brasil. Alteração pós-magmática**. Porto Alegre. 219 f. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Scopel, R.M.; Gomes, M.E.B.; Formoso, M.L.L.; Proust, D. 1998. Derrames portadores de ametista na região de Frederico Westphalen-Iraí-Planalto-Ametista do Sul, RS-Brasil. In: CONGRESO URUGUAYO DE GEOLOGIA, 2., 1998. Punta Del Este. **Actas...** Punta del Leste, DINAMIGE y Sociedad Uruguaya de Geologia, p. 234-252.
- Sharp, Z.D. 1990. A laser-based microanalytical method for the in-situ determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, **54**: 1353-1357.
- Strieder, A. J.; Heemann, R. 2006. Structural constraints on Paraná Basalt Volcanism and their implications on agate Geode mineralization (Salto do jacuí, RS, Brazil). **Pesquisas em Geociências** **33**, 35-50.
- Techera, J., Loureiro, J., Spoturno, J., 2007. **Proyecto ágatas y Amatistas. Fase I: Cartografía Geológica y Relevamiento Minero en el Distrito Gemológico Los Catalanes**. DINAMIGE – División de Geologia. 22p.
- Szubert, E. C.; Orlandi Filho, V.; Shintaku, I. 1978. Geologia dos jazimentos de ametista do Alto Uruguai, RS. Guia de prospecção. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30., 1978, Recife. **Anais...** Recife. SBG, 4: 1883-1892.

- White, R.S. & McKenzie, D. 1989. Magmatism at rift zones: the generation of volcanic continental margins and flood basalts. **Journal of Geophysical Research**, **94**:7685-7729.
- Zalán, P.V., Wolff, S., Conceição, J.C.J., Marques, A., Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S., Appi, V.T., Zanotto, O.A. 1990. Bacia do Paraná. In: Raja-Gabaglia, G.P., Milani, E.J. (eds.) **Origem e Evolução de Bacias Sedimentares**. Rio de Janeiro, PETROBRÁS/SEREC/CEN-SUD, p. 135-168.

ANEXOS

ANEXO I

Análises químicas dos elementos maiores nas 44 amostras dos seis derrames do Distrito Mineiro de Artigas.

Derrame	Colada Catalán (2)													Total							
	basalto andesítico																				
Derrame	3													Total							
Tipo	basalto andesítico																				
Sample	37	38	39	40	41	42	43	44	32	33	34	35b	36b	29	30a	31	9	10	11	12	13
SiO ₂	51.6	51.2	52.7	52	51.4	52.6	52.3	51.3	52.6	52.4	49.9	49.7	51.5	51.1	51.2	50.8	52.6	52.2	50.2	50.6	54.8
TiO ₂	1	0.86	1.11	1.05	1.04	1.14	1.14	0.97	1.76	1.76	1.89	1.83	1.82	0.92	0.93	0.93	1.15	1.19	0.89	0.9	0.82
Al ₂ O ₅	14.1	14.2	13.9	14.1	14.1	13.9	13.9	14.2	12.8	12.4	12.7	13.2	13.2	14.5	14.3	14.3	13.7	13.7	14.6	14.4	13.7
Fe ₂ O ₃ (t)	11.4	11.3	13.1	11.8	12.9	12.8	12.3	11.8	13	14.7	15.9	15.2	15.1	10.7	10.6	10.7	12.6	13.6	10.8	11.2	10.1
MnO	0.17	0.16	0.22	0.16	0.18	0.17	0.22	0.17	0.13	0.19	0.18	0.25	0.2	0.16	0.15	0.15	0.16	0.21	0.15	0.16	0.15
MgO	6.72	7.35	5.57	6.41	6.49	5.96	5.95	7.22	3.05	2.9	3.26	3.25	2.95	7.12	6.9	7.17	5.28	5.18	7.22	7.35	6.52
CaO	10.2	11	9.38	10.4	10.1	9.45	9.51	10.5	5.92	6.9	6.95	7.01	6.85	11.1	10.7	10.9	9.15	8.98	11.1	11.2	10.3
Na ₂ O	2.1	2.09	2.37	2.2	2.2	2.24	2.35	2.23	1.9	2.2	1.98	2.03	2.18	2.01	2.08	2.07	2.38	2.42	2.12	2.02	1.95
K ₂ O	0.95	0.7	1.27	1.06	1	1.27	1.27	1.03	0.82	0.63	0.7	1.19	1.54	0.49	0.48	0.39	1.36	1.25	0.64	0.58	0.68
P ₂ O ₅	0.11	0.1	0.13	0.13	0.13	0.15	0.15	0.13	0.23	0.23	0.23	0.24	0.24	0.1	0.09	0.1	0.13	0.12	0.11	0.1	0.09
LOI	1.5	1	0.2	0.7	0.3	0.2	0.7	0.4	7.6	5.6	6.2	5.9	4.2	1.6	2.3	2.4	1.4	1	2.1	1.3	0.7
Total	99.8	99.8	99.9	99.9	99.8	99.8	99.8	99.8	99.9	99.9	99.9	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.9	99.8	99.8	99.8
Derrame	5													Total							
Tipo	basalto																				
Derrame	6													Total							
Tipo	andesito																				
Sample	21a	22b	23b	24c	25a	26a	28a	19	20	1	2	3	4	5	6	7	8	15	16	17	18
SiO ₂	53.9	52.6	53.1	52.7	52.6	51.8	50	52.6	51.2	52.2	52.2	52.6	52	51.5	51.3	51.7	52.3	56.2	57.1	57	57.1
TiO ₂	1.08	1.15	1.11	1.14	1.16	1.14	1.17	1.12	1.07	1.11	1.09	1.12	1.12	1.1	1.08	1.07	1.07	1.49	1.5	1.5	1.48
Al ₂ O ₅	13.3	14	13.6	13.7	14	14.1	14.4	14.2	13.5	14	14.2	14.2	14.1	14	14.1	14.2	14.2	13	12.8	12.7	12.7
Fe ₂ O ₃ (t)	11.2	12.1	12.9	11.9	11.8	11.9	12.3	11.8	14.1	12.3	11.8	12	12.5	12.6	12.5	11.9	12	13.3	13.3	13.1	13.1
MnO	0.19	0.18	0.19	0.18	0.18	0.18	0.18	0.15	0.17	0.18	0.19	0.17	0.19	0.19	0.19	0.18	0.21	0.18	0.17	0.17	0.15
MgO	4.41	5.26	4.84	5.26	5.42	5.49	5.86	5.19	5.62	6.06	6.25	6.14	5.97	6.53	6.19	6.17	6.16	3.3	3.07	3.04	2.79
CaO	9.21	9.19	8.85	9.09	9.25	9.47	9.48	9.37	9.05	9.77	9.96	9.8	9.74	10	10.1	10.3	10.2	6.77	6.53	6.52	6.2
Na ₂ O	2.2	2.29	2.25	2.57	2.28	2.25	2.19	2.5	2.44	2.28	2.32	2.25	2.26	2.23	2.27	2.3	2.27	2.58	2.45	2.57	2.53
K ₂ O	1.48	1.51	1.69	1.49	1.4	1.27	0.67	1.28	1.26	1.19	1.15	1.23	1.18	1.14	1.14	1.13	1.18	2.14	2.22	2.16	2.19
P ₂ O ₅	0.16	0.14	0.15	0.15	0.15	0.14	0.15	0.15	0.14	0.15	0.15	0.15	0.15	0.14	0.15	0.15	0.14	0.22	0.23	0.23	0.23
LOI	2.7	1.5	1.2	1.8	1.5	2.1	3.3	1.6	1.3	0.7	0.6	0.1	0.8	0.4	0.7	0.8	0.1	0.7	0.6	1	1.5
Total	99.8	99.9	99.9	99.9	99.8	99.8	99.8	99.9	99.9	99.9	99.9	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.9	99.9	99.9	99.9

ANEXO 2

Análises químicas dos elementos menores e traço nas 44 amostras dos seis derrames do Distrito Mineiro de Artigas.

ELEMENT	Ba	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
SAMPLES	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
PA-Gq-1	290	<1	418	1.4	18	3.4	7.1	40.7	2	216	0.5	3.4	1	335	0.7	103	25.8	16.4	36.8	4.03	19.8	4.7	1.02	4.64	0.78	5.09	0.86	2.64	0.39	2.16	0.38
PA-Gq-2	265	<1	39.6	1.6	17.3	3.3	6.3	37.5	<1	204	0.4	3.7	0.9	315	0.6	97.9	24.1	14.5	33.5	3.82	16.2	3.9	1.02	4.14	0.66	4.19	0.76	2.41	0.38	1.78	0.33
PA-Gq-3	267	1	41.6	1.5	18.8	2.9	7	41.4	1	211	0.5	3.6	0.9	335	1.4	107	25.4	15.7	34.2	3.83	17.7	4.2	1.19	4.83	0.76	4.53	0.85	2.54	0.37	2.49	0.34
PA-Gq-4	273	1	41.1	1.5	18.3	3.2	8.3	41.8	1	208	0.5	4	0.9	324	0.5	103	25.6	15.6	34.7	3.84	17.9	4	1.13	4.58	0.7	4.57	0.84	2.38	0.36	2.27	0.3
PA-Gq-5	238	1	41.2	1.3	18	2.6	7.1	40	1	207	0.5	4	0.8	316	0.7	102	25	15.6	32.7	3.85	16.4	4.2	1.18	4.46	0.76	4.61	0.86	2.44	0.4	2.3	0.29
PA-Gq-6	258	1	41.1	1.3	18.7	3	7.4	38.1	<1	205	0.5	3.6	1	310	0.6	101	25.8	15.8	34.1	3.91	18.6	4.4	1.18	4.47	0.72	4.73	0.84	2.53	0.37	2.42	0.3
PA-Gq-7	255	1	42	1.5	18.8	3.1	7.3	38.2	1	211	0.5	3.6	0.9	317	0.6	104	25.4	15.4	34.6	3.79	17.7	4.1	1.29	4.22	0.79	4.22	0.77	2.53	0.36	2.51	0.3
PA-Gq-8	238	1	39.8	1.9	18.1	2.9	6.4	43.7	1	194	0.5	3.7	0.9	300	0.3	95.2	24.2	14.3	32.1	3.65	17.5	4.4	1.18	4.26	0.67	4.29	0.82	2.29	0.35	2.36	0.32
PA-Gq-9	313	1	39.1	0.8	17.9	2.7	6.7	65.3	1	210	0.6	4.5	0.9	329	0.9	106	25.6	16.6	35.4	4.05	18.2	4.2	1.28	5.16	0.79	4.81	0.88	2.5	0.39	2.05	0.37
PA-Gq-10	491	1	41.9	1	20.8	3.9	7.7	42	1	206	0.5	3.7	0.9	324	0.7	103	28.6	18.4	37.3	4.49	19.5	4.5	1.25	5.58	0.73	5.74	0.9	2.74	0.41	2.46	0.36
PA-Gq-11	167	<1	41	0.1	17.4	2	4.7	12.2	<1	199	0.4	2.1	0.4	275	0.4	74.7	19.6	10.1	23	2.55	12.8	3.3	0.91	3.5	0.55	3.47	0.67	1.95	0.29	1.86	0.28
PA-Gq-12	178	1	43	0.1	17.9	2.5	5.2	16.5	<1	193	0.3	1.6	0.5	281	0.4	72.3	20.1	10.2	23.6	2.55	9.9	2.5	0.98	3.24	0.56	3.79	0.6	1.96	0.31	1.56	0.23
PA-Gq-13	170	1	40.2	0.4	17.6	2	4.5	32.5	<1	195	0.2	2	0.5	267	0.3	69.1	21.4	10.4	21.2	2.59	12.9	2.8	0.92	3.14	0.58	3.62	0.66	1.96	0.34	2.07	0.28
PA-Gq-15	408	1	39.4	3	21.7	5.3	13.9	77.7	2	201	1	7.5	2	377	1	173	38	29.2	61	6.75	29	6.6	1.73	6.86	1.05	6.66	1.28	3.69	0.59	3.14	0.57
PA-Gq-16	433	<1	36.7	3.1	21.6	5.5	13.9	81.2	2	199	1	7.3	2	407	5.2	180	38.5	30.7	60.5	7.14	28.8	6.6	1.71	6.76	1.04	7.68	1.31	3.87	0.56	3.32	0.5
PA-Gq-17	430	2	38.8	2.9	20.8	4.3	13.8	80.1	2	191	1	6.3	2	396	0.9	185	41.2	31.5	60.8	7.59	28.6	6.3	1.7	6.44	1.22	7.38	1.33	3.78	0.6	3.31	0.54
PA-Gq-18	420	2	35	5.4	22.1	5	14	88.3	3	207	1.2	7.1	2.2	380	1.2	186	42.1	33.1	60.8	7.5	30.1	6.8	1.71	6.56	1.17	7.05	1.29	3.84	0.57	3.38	0.56
PA-Gq-19	268	1	39	1.2	18	3.2	7.8	37.9	1	216	0.6	4.9	1.3	326	0.7	116	28.5	17.8	36.2	4.54	19.5	3.7	1.29	4.32	0.68	4.54	0.89	2.63	0.35	2.41	0.39
PA-Gq-20	305	<1	42.1	1.1	17.4	2.5	11.5	41	1	212	0.5	3.3	0.9	314	0.5	112	27.6	16.8	33.7	4.28	16.5	4	1.2	4.32	0.74	4.35	0.88	2.48	0.36	2.13	0.33
PA-Gq-21	261	2	39.6	1	19	3.7	7.9	43.1	1	210	0.5	4.2	1.6	339	0.4	123	26.8	17.3	38.4	4.32	19.1	3.7	1.17	3.65	0.72	4.77	0.9	2.45	0.39	2.02	0.34
PA-Gq-22	291	1	45.8	0.8	19.1	3.1	8.6	37.2	1	222	0.6	4.5	1.2	356	0.4	123	27.4	18.5	39.5	4.44	19.3	4.3	1.31	4.84	0.71	4.56	0.84	2.48	0.37	2.06	0.33
PA-Gq-23	275	<1	42.5	1.1	19.1	3.4	9.2	61.3	1	213	0.6	4.4	1	338	0.5	126	26.1	17.9	38	4.38	17.5	4.2	1.16	4.38	0.8	4.71	0.88	2.52	0.34	2.13	0.35
PA-Gq-24	245	<1	41.5	0.7	19	3.5	8	45.9	1	218	0.5	3.9	1.1	331	0.4	123	27.1	17.4	37.5	4.25	17.8	4.2	1.2	4.47	0.63	4.35	0.79	2.37	0.33	2.16	0.37
PA-Gq-25	240	1	43	0.7	20.1	2.7	7.7	35.5	1	219	0.6	4.4	1	321	0.5	120	25.8	16.7	36.5	4.37	18	3.4	1.24	3.83	0.72	3.94	0.81	2.54	0.35	2.02	0.37
PA-Gq-25	261	1	41	0.7	19.1	3.6	7.8	35.4	1	219	0.6	4.6	1	323	0.6	120	25.7	18.2	38.6	4.57	19	4.4	1.17	4.55	0.78	4.47	0.88	2.59	0.36	2.11	0.31
PA-Gq-26	269	1	44.7	0.6	20	3.5	7.9	29.1	1	234	0.7	4.9	1	326	0.5	124	27.8	18.2	38.9	4.66	19.8	4.6	1.19	4.5	0.75	5.22	0.88	2.73	0.36	2.36	0.32
PA-Gq-28	249	1	41.3	0.6	18.9	3.3	8.4	16.9	2	251	0.6	3.9	1.2	325	0.4	126	26.4	18.1	40.3	4.69	17.6	4.5	1.3	4.56	0.67	4.68	0.85	2.46	0.33	2.02	0.36
PA-Gq-29	184	<1	44.3	0.3	18.6	2.1	4.6	13.9	<1	210	0.3	2.4	0.6	284	0.4	79.9	20	11.3	24.1	2.85	12.3	3.3	0.93	3.01	0.52	3.37	0.68	2.06	0.26	1.57	0.25
PA-Gq-30	186	<1	42.3	0.3	17.8	2.1	5	18	<1	215	0.3	2.1	0.6	279	0.5	80.7	20.6	10.5	24.5	2.93	11.9	2.9	0.99	3.27	0.49	3.56	0.71	1.84	0.26	1.81	0.3
PA-Gq-31	149	<1	43.2	0.9	18.9	1.9	4.6	13.3	1	224	0.3	2.6	0.5	262	0.4	77.9	20	10.1	22.5	2.73	11.8	2.9	1.01	3.44	0.56	3.41	0.58	1.96	0.25	1.77	0.25
PA-Gq-32	404	1	36	2.1	22.7	6.9	13.2	28.7	2	282	1.2	8.8	2.1	385	1.2	202	40.1	35.7	73.7	8.64	33.5	8.1	1.74	8.11	1.22	7.38	1.34	4.09	0.54	3.72	0.48
PA-Gq-33	380	2	39.9	9.5	23.7	5.9	13.5	33.6	3	255	1.2	9.6	2.4	399	0.4	204	38.5	34.8	73.1	8.42	32	7.6	1.92	7.01	1.18	7.88	1.39	4.18	0.53	3.68	0.54
PA-Gq-34	414	1	37.6	3.8	21.7	5.7	14.7	30.7	3	285	0.9	10.3	2.2	409	0.5	189	38.3	30.4	66.1	8.24	33.5	6.6	2.06	6.96	1.16	7.16	1.34	3.92	0.6	3.7	0.55

Continuação

ELEMENT SAMPLES	Ba	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
PA-Gq-35	413	2	39.5	3.7	23.4	5.8	15.2	48.6	3	269	1.3	10.2	2.6	451	0.6	208	40.4	33.6	70.3	8.59	35.3	7.6	1.86	7.32	1.25	6.84	1.35	4.11	0.63	3.67	0.59
PA-Gq-36	469	2	38.3	2.6	22.1	6.6	15.6	42.8	3	243	1.2	10.1	2.3	433	0.4	205	40.9	35.1	74.6	8.93	34.2	7.9	1.93	7.38	1.24	7.47	1.46	4.1	0.66	3.5	0.51
PA-Gq-37	198	1	42.9	0.9	16.9	3.1	6.3	29.5	1	199	0.4	3.1	0.8	306	0.6	89.1	22.7	14	29.3	3.57	16	3.8	1.24	3.9	0.7	3.53	0.75	2.25	0.34	1.86	0.34
PA-Gq-38	173	1	44.9	0.5	17.7	2.2	4.8	22.4	<1	205	0.3	2.4	0.6	283	0.5	71.2	23.7	9.8	22.1	2.55	11	3	1.06	3.16	0.62	3.89	0.69	2.09	0.33	1.5	0.25
PA-Gq-39	264	2	44.7	1.2	19.5	3.5	8.1	45.3	1	220	0.6	4.4	0.9	353	0.7	110	27.6	16.7	38.2	4.52	18.3	4.9	1.24	4.88	0.71	4.33	0.99	2.85	0.46	2.3	0.39
PA-Gq-40	254	1	43.2	1	19.6	3.1	6.6	38.2	1	204	0.5	3.3	1	340	0.7	99.2	25.3	15.1	31.9	4.05	15.1	3.7	1.21	4.1	0.81	4.29	0.88	2.66	0.38	1.91	0.36
PA-Gq-41	241	2	43.3	0.9	17.9	2.8	7.6	34.1	1	201	0.5	3.7	0.8	321	0.7	94.5	24.9	13.9	30.6	3.81	16.6	3.7	1.16	4.05	0.62	3.95	0.83	2.25	0.39	1.96	0.36
PA-Gq-42	262	1	46.4	1.2	18.6	3.5	8.8	45.2	1	211	0.6	4.5	1	346	0.8	118	26.8	18.7	37.6	4.58	20.3	4.2	1.21	4.82	0.82	4.46	0.9	2.68	0.41	2.64	0.33
PA-Gq-43	243	1	42.6	2	18.3	3	8	43.2	1	202	0.6	3.3	0.9	317	0.7	108	25.8	16.9	37.3	4.59	19.2	4.6	1.3	4.23	0.86	4.04	0.89	2.75	0.41	2.26	0.4
PA-Gq-44	206	1	46.1	1	19.3	2.7	6.5	33	<1	221	0.4	2.6	0.7	301	0.3	95	22.9	13.9	29.4	3.76	16	3.4	1.26	3.83	0.67	4.26	0.79	2.37	0.38	2.14	0.32

ANEXO 3

Análises químicas dos elementos traço nas 44 amostras dos seis derrames do Distrito Mineiro de Artigas.

ELEMENT SAMPLES	Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ni ppm	As ppm	Cd ppm	Sb ppm	Bi ppm	Ag ppm	Au ppb	Hg ppm	Tl ppm	Se ppm
PA-Gq-1	2	43.50	2.6	40	23.7	0.5	0.1	<,1	0.1	<,1	4.6	<,01	<,1	<,5
PA-Gq-2	1.4	74.10	2.3	36	20.6	<,5	<,1	<,1	0.1	<,1	10.2	<,01	<,1	<,5
PA-Gq-3	1.1	52.50	2.3	36	17.3	0.5	<,1	<,1	<,1	<,1	3.2	<,01	<,1	<,5
PA-Gq-4	1.8	35.20	2.4	37	21.7	<,5	<,1	<,1	<,1	<,1	2.8	<,01	<,1	<,5
PA-Gq-5	1.6	58.80	2.5	30	17.4	<,5	<,1	<,1	<,1	<,1	6.6	<,01	<,1	<,5
PA-Gq-6	1.5	77.70	2.6	38	23.4	<,5	0.1	<,1	<,1	<,1	1.7	<,01	<,1	<,5
PA-Gq-7	1.4	47.00	2.2	37	20.7	<,5	<,1	<,1	<,1	<,1	1.8	<,01	<,1	<,5
PA-Gq-8	1.3	51.50	2.2	37	18.8	<,5	<,1	<,1	<,1	<,1	1.8	0.01	<,1	<,5
PA-Gq-9	1	64.60	1.8	32	16.2	<,5	0.1	<,1	<,1	<,1	2	<,01	<,1	<,5
PA-Gq-10	3	57.60	2.2	50	32.1	<,5	0.1	0.1	<,1	<,1	3.3	<,01	<,1	<,5
PA-Gq-11	0.4	37.00	1.4	28	16.8	<,5	<,1	<,1	<,1	<,1	2.4	<,01	<,1	<,5
PA-Gq-12	0.7	67.20	1.7	24	16	<,5	<,1	<,1	<,1	<,1	5.4	<,01	<,1	<,5
PA-Gq-13	0.9	71.50	1.6	19	15.2	<,5	<,1	<,1	<,1	<,1	2.2	<,01	<,1	<,5
PA-Gq-15	1.3	110.50	2.7	48	11.9	1.6	<,1	<,1	0.1	<,1	<,5	0.01	<,1	<,5
PA-Gq-16	1.2	88.70	2.5	48	10.7	1.5	<,1	<,1	0.1	<,1	<,5	<,01	<,1	<,5
PA-Gq-17	1.3	135.20	2.2	55	10.1	1.5	0.1	<,1	0.1	<,1	0.8	<,01	<,1	<,5
PA-Gq-18	1.2	84.80	1.9	54	10	1	<,1	<,1	0.1	<,1	1.4	<,01	0.1	<,5
PA-Gq-19	0.8	60.50	1.4	38	20.8	0.7	0.1	<,1	<,1	<,1	1.6	0.01	<,1	<,5
PA-Gq-20	1.6	63.20	1.9	46	26.6	<,5	0.1	<,1	<,1	<,1	4.8	<,01	<,1	<,5
PA-Gq-21	1.2	88.00	1.9	47	16.9	0.5	0.1	<,1	<,1	<,1	2.6	0.02	0.2	<,5
PA-Gq-22	1.3	100.60	2.8	54	22.4	<,5	0.1	<,1	<,1	<,1	3.5	0.01	0.1	<,5
PA-Gq-23	1.4	87.10	2.6	52	17.6	<,5	0.1	<,1	<,1	<,1	4.7	<,01	0.1	<,5
PA-Gq-24	0.5	88.00	2.1	47	13.6	<,5	0.1	<,1	<,1	<,1	3.9	0.01	0.1	<,5
PA-Gq-25	0.3	81.30	2.5	49	13.3	<,5	0.1	<,1	<,1	<,1	4.1	0.01	0.1	<,5
PA-Gq-25	0.4	82.70	2.2	42	12.8	<,5	<,1	<,1	<,1	<,1	2.6	0.02	0.1	<,5
PA-Gq-26	0.3	81.30	2.5	43	11.7	<,5	0.1	<,1	<,1	<,1	3	<,01	0.1	<,5
PA-Gq-28	0.3	94.70	3.9	46	15.6	<,5	<,1	<,1	<,1	<,1	2.1	<,01	0.1	<,5
PA-Gq-29	0.4	69.00	2.1	23	12.8	<,5	<,1	<,1	<,1	<,1	1.6	<,01	<,1	<,5
PA-Gq-30	0.4	93.70	2.5	26	15.4	<,5	0.1	<,1	<,1	<,1	1.8	<,01	<,1	<,5
PA-Gq-31	0.5	91.60	2.3	25	17.3	<,5	0.1	<,1	<,1	<,1	2.8	<,01	<,1	<,5
PA-Gq-32	0.8	60.50	11.6	53	5	<,5	0.1	<,1	0.1	<,1	<,5	<,01	0.1	<,5
PA-Gq-33	1.2	81.10	10	58	4.6	<,5	<,1	<,1	0.1	<,1	<,5	<,01	0.2	<,5
PA-Gq-34	1.5	93.10	12.6	78	5.5	0.6	<,1	<,1	0.1	<,1	<,5	0.01	0.1	<,5
PA-Gq-35	1.3	96.00	12.6	124	5	0.8	<,1	<,1	0.1	<,1	0.5	<,01	0.1	<,5
PA-Gq-36	0.8	92.20	9.1	72	4.8	<,5	<,1	<,1	0.1	<,1	<,5	<,01	0.1	<,5
PA-Gq-37	1.2	152.90	2.5	37	19.6	<,5	<,1	<,1	<,1	<,1	1.8	0.01	<,1	<,5
PA-Gq-38	0.9	76.00	1.8	28	18.8	<,5	<,1	<,1	<,1	<,1	1.9	<,01	<,1	<,5
PA-Gq-39	2.5	86.60	2.4	45	23.4	0.8	<,1	0.1	<,1	<,1	2.5	<,01	<,1	0.6
PA-Gq-40	1.1	82.30	2.5	28	25.8	1.7	<,1	<,1	<,1	<,1	0.6	<,01	<,1	<,5
PA-Gq-41	2.5	41.80	6.5	42	24.6	0.6	0.1	0.3	<,1	<,1	1.1	<,01	<,1	0.5
PA-Gq-42	2.2	25.90	2.5	41	22.3	<,5	<,1	0.1	0.1	<,1	3.5	<,01	<,1	<,5
PA-Gq-43	1.7	130.30	2.5	42	21.9	1.1	0.1	0.1	0.1	<,1	0.9	<,01	<,1	<,5
PA-Gq-44	1.5	53.50	1.9	31	18.9	<,5	<,1	<,1	<,1	<,1	1.1	<,01	<,1	<,5