

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

CONTROLES GEOLÓGICOS DO COBRE, OURO E PRATA NO GRUPO
SERRA GERAL NA REGIÃO DE REALEZA, PARANÁ, BRASIL

KARINE DA ROSA ARENA

ORIENTADOR- Léo Afraneo Hartmann

Porto Alegre – 2014

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

CONTROLES GEOLÓGICOS DO COBRE, OURO E PRATA NO GRUPO
SERRA GERAL NA REGIÃO DE REALEZA, PARANÁ, BRASIL

KARINE DA ROSA ARENA

ORIENTADOR- Léo Afraneo Hartmann

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Viter Magalhães Pinto – Engenharia Geológica, Universidade
Federal de Pelotas

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

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

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para a obtenção do Título de
Mestre em Geociências.

Porto Alegre – 2014

AGRADECIMENTOS

As atividades foram realizadas com apoio financeiro dos projetos VALE/CNPq e PRONEX-FAPERGS/CNPq sobre “Minerais estratégicos do sul do Brasil”, coordenado por Léo Afraneo Hartmann. Agradeço o apoio do Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Serviço Geológico do Brasil (CPRM) de Porto Alegre pela colaboração e empréstimo de equipamento para campo (cintilômetro).

Em especial agradeço ao meu orientador professor Léo Afraneo Hartmann pela disponibilidade e conhecimento transmitido, por seu apoio e inspiração no amadurecimento dos meus conhecimentos e conceitos que levaram a execução e conclusão desta dissertação. Pela orientação científica criteriosa e crítica, estimulando e dando tempo para construção pessoal dos trabalhos sempre ensinando a trilhar os caminhos da ciência.

Agradeço a minha família que amo, pelo carinho, paciência, incentivo e apoio incondicional. E aos amigos que são a família que nos é permitido escolher.

Manifesto também meu agradecimento aos colegas geólogos e futuros geólogos que estiveram no convívio da “salinha”. Aos colegas Sandro Duarte e Juliana Pertille, Matheus Brückmann, Thales Petry e Lucas Antunes, agradeço pelas conversas, chimarrão, trocas de conhecimentos e atividades geológicas nesse ambiente onde as atividades se desenvolveram sempre com descontração e responsabilidade. Agradeço ao colega geólogo Sérgio Baggio pela parceria nas campereadas de verão e inverno em Realeza. A vocês, caros colegas dedico o poema geológico que segue:

“Quem é aquele doido, que alisa a pedra, que lhe examina com lupa, os detalhes, que a tudo registra, com sutil presteza, e, com afiada lâmina, lhe assesta um talhe? Que faz aquele tonto, de aparelho em punho, a medir, quem sabe lá, que estruturas de planos surreais, imaginários? Mas... Eis ali um jovem, a contemplar a serra, inebriado e mudo, tecendo mil teorias, explicando tudo da ascensão do núcleo à superfície. A princípio, julguei ser um astrólogo, mas, agora, bem de perto...É um Geólogo! E o sei pelo martelo e a imundície” (autor: Reginaldo Leão).

RESUMO

As ocorrências de mineralização de cobre, ouro e prata em Realeza, Paraná, estão associadas a brechas hidrotermais cimentadas por crisocola e malaquita e a arenitos silicificados. As brechas têm coloração verde azulada, ocorrem nos topos dos derrames, tem fragmentos angulosos de basalto e, por vezes, fragmentos angulosos de arenito silicificado. O valor médio de cintilometria das brechas (63cps) é maior do que o valor médio de cintilometria dos basaltos (48 cps) da região. Enquanto a média do teor de cobre nos basaltos é de 177 ppm, nas brechas mineralizadas o teor médio é de 3788 ppm. Nas brechas associadas a silicatos e carbonatos de cobre ocorrem ouro, prata e cobre nativos vistos em análise de microscopia eletrônica de varredura. O ouro livre tem até 100 μ , a prata nativa ocorre em tamanho inferior a 20 μ e o cobre nativo (euédrico) tem dimensões de até 200 μ . O arenito silicificado preenche microfaturas e chega até cerca de 10 cm de espessura no topo de derrame, onde ocorre anomalia de ouro. A análise química elementar de metais do arenito silicificado que intrudiu o basalto mostrou 0,66 ppm de ouro. Análise de microscopia eletrônica de varredura da mesma amostra tem cobre euédricos com dimensões de até 1 mm, associados a uma massa de prata nativa imersos em matriz de sílica. Água quente e vapor provenientes do aquífero Guaraní, em processo explosivo carregou areias da Formação Botucatu em direção à superfície. Os metais foram lixiviados de pegmatitos e/ou outra fonte não identificada e foram transportados por essa mistura de fluído e vapor. O processo de ebulição ocorreu próximo à superfície por despressurização instantânea formando brechas e derrames de areia com deposição dos metais. O transporte dos metais pode ter contribuição de bitumen no fluído. A remobilização desses metais das rochas encaixantes e sua inserção em brechas hidrotermais e em arenitos fluidizados durante os eventos hidrotermais passam a serem observados sob nova ótica metalogenética e são bons guias prospectivos.

Palavras-Chave: cobre, ouro, prata, Grupo Serra Geral, Paraná

ABSTRACT

Occurrences of copper mineralization, gold and silver Realeza, Paraná, are associated with hydrothermal breccias cemented by chrysocolla and malachite and silicified sandstones. The breccias are bluish green color, occur at the top of flows has angular fragments of basalt and sometimes angular fragments of silicified sandstone. The average value of breccias scintillometry (63 cps) is greater than the average value of basalts scintillometry (48 cps) region. While the average copper content in the basalts is 177 ppm, in the mineralized breccias the average content is of 3788 ppm. In the breccias associated with silicates and carbonates of copper, gold, silver and native copper seen in analysis of scanning electron microscopy occur. Free gold has up to 100 μ , native silver occurs in less than 20 μ and native copper (euhedral) size has dimensions up to 200 μ . The silicified sandstone fills microfractures and has up to about 10 cm thick at top of flow, where gold anomaly occurs. Chemical analysis of metals of silicified sandstone that intruded basalt showed 0.66 ppm gold. Analysis of scanning electron microscopy of the same sample has euhedral copper with dimensions up to 1 mm, associated with a mass of native silver immersed in a silica matrix. Hot water and vapor coming from the Guaraní aquifer in explosive process has loaded the Botucatu Formation sands toward the surface. The metals were leached from pegmatites and/or other source not identified and were transported on the mixture of fluid and vapor. The boiling process occurred near surface by instantaneous depressurization forming breccias and sand sills with deposition of metals. The transport of the metal may be contribution of bitumen in the fluid. The remobilization of these metals from host rocks and their placement in hydrothermal breccias and fluidized sandstones during hydrothermal events are now seen in a new optics and are good metallogenic prospective guides.

Keywords: copper, gold, silver, Serra Geral Group, Paraná

ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS

Figura 1: Mapa geológico simplificado do estado do Paraná em evidência a cidade de Realeza, área de estudo. Modificado de Iwashita et al. (2011).....	10
Figura 2: Fotos da brecha e do arenito. (a) Amostra de mão com silicato, carbonato e óxido de cobre; (b) Foto da lâmina petrográfica indicando Cu; (c) Dique de basalto em nível de basalto amigdalóide, com intrusões de areia; (d) Detalhe do arenito com fragmento de pegmatito; (e) Sill de areia com elevado teor de Au, no topo de derrame.....	16
Figura 3: Mapa geológico indicando as subprovíncias definidas pelos lineamentos dos rios Piquiri e Uruguai. Modificado de Peate et al. (1992).....	21
Tabela 1: Nomenclatura estratigráfica do Grupo Serra Geral (Wildner et al., 2007), relacionada com os magmas tipo classificados por Peate (1997).....	19
Tabela 2: Critérios de classificação dos magmas-tipo da Província Vulcânica Paraná, segundo Peate et al. (1992)..	22

SUMÁRIO

RESUMO	4
ABSTRACT.....	5
ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS	6
EXPLICAÇÃO SOBRE A ESTRUTURA DESSA DISSERTAÇÃO	8
1. INTRODUÇÃO.....	9
1.1. Localização da área de estudo	10
1.2. Metodologia	11
1.3. Alteração hidrotermal.....	12
1.4. Propriedades do Cu, Au e Ag	13
1.5. Concentrações de Cu, Au e Ag na província vulcânica Paraná.....	13
2. CONTEXTO GEOLÓGICO	16
2.1. Estratigrafia da Bacia do Paraná	16
2.2. Província vulcânica Paraná	19
2.3. Subprovíncias vulcânicas	20
2.4. Geologia local	22
3. REFERÊNCIAS	24
4. ARTIGO SUBMETIDO.....	28
GEOLOGICAL CONTROLS OF COPPER, GOLD AND SILVER IN THE SERRA GERAL GROUP IN THE REALEZA REGION, PARANÁ, BRAZIL.....	30

EXPLICAÇÃO SOBRE A ESTRUTURA DESSA DISSERTAÇÃO

A dissertação intitulada "CONTROLES GEOLÓGICOS DO COBRE, OURO E PRATA NO GRUPO SERRA GERAL NA REGIÃO DE REALEZA, PARANÁ, BRASIL", está estruturada na forma de artigo, conforme as normas do Programa de Pós-Graduação em Geociências (PPGGeo), Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e a sua apresentação está dividida em quatro tópicos gerais. O artigo é o corpo principal da dissertação, onde consta os resultados, discussões e conclusões.

INTRODUÇÃO: Consiste em uma breve apresentação do tema abordado, bem como o objetivo do estudo. Nesse tópico estão incluídas informações sobre a localização da área, a metodologia utilizada, alteração hidrotermal e resumidamente algumas propriedades dos metais Cu, Au, Ag e suas ocorrências na província. A metodologia está pormenorizada na dissertação, pois foi descrita de forma sucinta no artigo.

CONTEXTO GEOLÓGICO: Esse tópico trata-se do estado da arte relativo ao assunto. Uma revisão bibliográfica em contexto regional e local, apenas enfatizando aspectos pertinentes.

REFERÊNCIAS: As referências listadas nesse tópico são referentes aos tópicos 1 e 2 e estão em ordem alfabética imediatamente após o item 2. As referências utilizadas no artigo estão inseridas nele conforme normas da revista *Ore Geology Reviews*.

ARTIGO CIENTÍFICO: Apresenta o artigo intitulado "GEOLOGICAL CONTROLS OF COPPER, GOLD AND SILVER IN THE SERRA GERAL GROUP, REALEZA REGION, PARANÁ, BRAZIL", cujo manuscrito foi submetido a revista *Ore Geology Reviews*. A carta de recebimento do artigo encontra-se na primeira seção desse tópico.

1. INTRODUÇÃO

As rochas basálticas da província vulcânica Paraná são internacionalmente reconhecidas como rochas hospedeiras de mineralizações. O Grupo Serra Geral, no sul do Brasil é portador de geodos de ametista e ágata e apresenta várias ocorrências de cobre nativo. O que tornam o Grupo Serra Geral uma referência mundial na geração de depósitos minerais são as suas condições geológicas. Está associado às águas do aquífero Guarani diretamente abaixo das rochas basálticas, as areias da Formação Botucatu e a ação de um gradiente geotérmico. Esses fatores favoráveis foram condicionantes para a geração da mineralização hidrotermal.

Na província vulcânica Paraná há registros de ocorrência de cobre e ouro no Rio Grande do Sul e no Paraná. No Rio Grande do Sul o cobre ocorreu em disjunções verticais, em amígdalas e em veios de cobre oxidado tipo stockwork em topo de derrame. No sudoeste do Paraná a mineralização de cobre e minerais associados estão nas brechas. Partículas de ouro foram observadas em amostra de sedimento ativo de corrente.

A mineralização de cobre em províncias continentais similares a província vulcânica Paraná ocorre em basaltos no norte de Michigan (Península de Keweenaw), nos basaltos Emeishan no sudoeste da China (em ambas ocorrências, o minério está hospedado principalmente em brechas e basalto amigdalóide) e nos basaltos da província do Atlântico Norte. A região sudoeste do Paraná foi comparada recentemente ao modelo metalogenético de Au, Pd, Pt, Ti, V de Skaergaard.

Assim, o objetivo deste trabalho é estabelecer os controles geológicos da mineralização na área de estudo, buscando um melhor entendimento dos processos envolvidos na geração das concentrações da mineralização, nessa região de topo da estratigrafia do Grupo Serra Geral.

1.1. Localização da área de estudo

A área de estudo está localizada na região sudeste do Paraná (Fig. 1a). Foram realizadas duas seções geológicas com descrições de feições de campo, amostragem e medições cintilométricas. A seção Realeza foi ao longo da Rodovia Dep. Arnaldo Faivro Busato, a partir do Rio Iguaçu passando pela cidade de Realeza (Fig. 1c) até o entroncamento da PR - 82 e PR - 483. A seção Capenema foi realizada em uma estrada sentido SE-NW a partir da Rodovia Dep. Arnaldo Faivro Busato na cidade de Realeza, sentido a localidade conhecida como linha Capanema. A área de estudo (hachurada) está inserida em uma área maior (Fig. 1b) de mapeamento realizado pelo Serviço Geológico do Brasil (CPRM) em conjunto com a MINEROPAR em 2006.

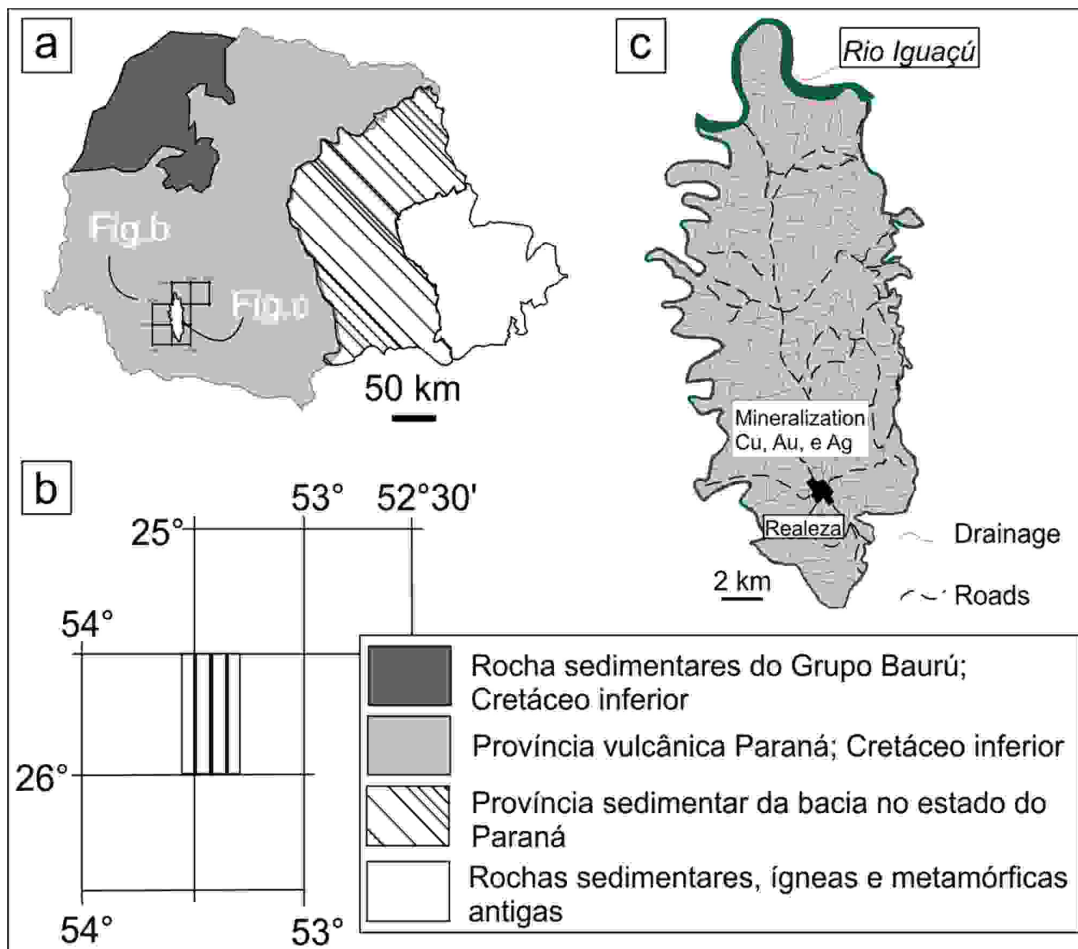


Figura 1: Mapa geológico simplificado do estado do Paraná em evidência a cidade de Realeza, área de estudo. Modificado de Iwashita et al. (2011).

1.2. Metodologia

A metodologia utilizada de forma integralizada consiste em geologia de campo, geofísica, geoquímica e análise semi-quantitativa dos minerais. Foi realizado um perfil geológico com descrição e amostragem das rochas situadas em cortes ao longo da PR 182, desde o Rio Iguazu passando pela cidade de Realeza até a cidade de Manfrinópolis. Em cada ponto analisado foi feito um levantamento geofísico. O método escolhido foi o radiométrico, que mede a taxa de emissão de raios gama de K, U, Th em rochas e solos através de sua detecção e quantificação. Os raios gama são uma forma de radiação eletromagnética com comprimento de onda entre 10^{-14} e 10^{-18} metros. Esses raios são emitidos durante o decaimento radioativo de elementos usualmente presentes nos solos e rochas mesmo que em quantidades reduzidas. As principais fontes de radiação são o ^{40}K e as séries do ^{238}U e do ^{232}Th . Na crosta terrestre K, U e Th têm abundâncias respectivas de 3%, 3 ppm e 12 ppm. O ^{40}K corresponde a 0,012 % do K total, o ^{238}U corresponde a 99,3 % do U total e o ^{232}Th a 100 % do Th total (Wilford et al., 1997). Para medidas radiométricas utilizou-se um Cintilômetro Exploranium modelo GR-110 que registra a contagem total das emissões de radiação gama, provenientes das rochas. O aparelho foi cedido pelo Serviço Geológico do Brasil de Porto Alegre.

Análises químicas foram realizadas no laboratório ACME no Canadá. Foi realizada análise de rocha total de elementos maiores e traços em 103 amostras. O método para análise dos elementos foi ICP (Plasma acoplado indutivamente) para os elementos maiores onde 0,1 g das amostras em pastilhas são fundidas por metaborato/tetraborato de lítio e diluído em digestão nítrica. A perda ao fogo é obtida através da diferença de peso após combustão de 1000°C. Os elementos traços e terras raras são analisados por ICP- MS (Espectrometria de massa), seguindo o mesmo procedimento dos elementos maiores, adicionado de uma separação de 0,5 g de amostra digerida em água régia para análise por ICP- MS. Para análises de metais foram realizadas análises químicas dos elementos Au, Pt, Pd em 60 amostras (das quais foram selecionadas 20) com detecção em 0.01 g/t, limite superior de 10 ppm. Para perda ao fogo em metais foram analisadas 30 g de amostra. A maior fração foi feita gravimetricamente e a menor fração foi feita por AA.

Foram também realizados estudos nos laboratórios da UFRGS através de petrografia ótica em microscópio de luz transmitida e refletida, etapa importante no

reconhecimento de feições a serem observadas em microscopia eletrônica de varredura (MEV). A técnica utilizada foi a EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) em equipamento JEOL JSM-5800 operado com 20 kV. Espectros (EDS) com picos característicos dos elementos permitiram a identificação dos minerais metálicos Cu, Au e Ag. As imagens de elétrons retroespalhados (*backscattering electron image* – BSE) mostram a relação da associação mineralógica.

1.3. Alteração hidrotermal

As rochas vulcânicas da Formação Serra Geral sofreram um intenso processo de alteração hidrotermal. Intensa alteração em basaltos cimentados por zeolitas e minerais de sílica, foram registrados na Formação Serra Geral por Duarte et al. (2009); Arena, (2011). Os autores descrevem intensa alteração para minerais de argila incluindo esmectita e celadonita. Esmectita ocorrendo principalmente como alteração de piroxênio (pigeonita). O fluido envolvido no processo é meteórico (proveniente do aquífero subjacente) com temperatura de até 150° C. Nestas condições o fluido exerce uma pressão de cinco atmosferas e forma fraturas e brechas hidráulicas, ocorrendo derrame a derrame após a lava estar consolidada (Duarte et al., 2009)

A importância na compreensão dos eventos hidrotermais resulta no melhor entendimento dos processos de mineralizações das rochas vulcânicas. As unidades vulcânicas apresentam alta porosidade (em torno de 30%) após o resfriamento, devido à presença de micro-fraturas e vesículas, conforme basaltos recentes da Islândia (Flóvenz & Saemundsson 1993). Hartmann et al., (2012) descrevem os eventos hidrotermais numa sequência que compreende três eventos, denominados: H1, H2 e H3. Cada evento, individualmente, foi responsável por uma série de diferentes efeitos sobre a rocha. H1 sela porosidade inicial através da deposição de argilominerais, principalmente, esmectitas e zeolitas; H2 consiste na abertura de poucas cavidades e injeção de areia fluidizada; H3 dissolve os minerais (particularmente zeolitas) nas amígdalas previamente preenchidas em H1 e deposita minerais de sílica.

O pacote vulcânico foi submetido a um intenso processo hidrotermal que gerou feições específicas de interação entre lava e sedimento verificado, sobretudo,

através das brechas hidrotermais (Hartmann et al., 2013b) e pela alteração das rochas ígneas e suas mineralizações, sendo também responsável pela criação e preenchimento de cavidades e veios (Duarte et al., 2009; Hartmann et al., 2012; Pinto et al., 2011).

1.4. Propriedades do Cu, Au e Ag

Cu, Au e Ag são metais nativos. Eles pertencem ao mesmo grupo da tabela periódica e tem propriedades químicas similares. O Cu tem raio iônico 1,28 Å e permite solução sólida limitada com Au e Ag. O Au e a Ag têm praticamente o mesmo raio iônico (Au=1,442 Å), (Ag=1,445 Å) e podem apresentar solução sólida completa entre eles. O retículo cristalino é do tipo cúbico de face centrada do sistema isométrico e o número de coordenação é 12. Devido à estrutura cristalina em comum e à ligação metálica entre os íons os minerais desse grupo de metais são iso-estruturais, tem brilho metálico e dureza baixa, são maleáveis, dúcteis e sécteis, além de excelentes condutores de calor e eletricidade. Também tem alto ponto de fusão e sua alta densidade deve-se ao empacotamento denso de átomos, cuja massa atômica é elevada. As propriedades que diferem os minerais entre si, como por exemplo, o amarelo do ouro, o branco da prata e o vermelho do cobre, provêm diretamente das propriedades atômicas dos elementos que os constituem.

1.5. Concentrações de Cu, Au e Ag na província vulcânica Paraná

Na província vulcânica Paraná , há registro de ocorrências de cobre e ouro no Rio Grande do Sul e Paraná , entre outros. O Cu, EGP (Pd, Pt) e Au apresentam conteúdo significativo em brechas e arenito. Na região de Tenente Portela, Rio Grande do Sul, 85 ocorrências de Cu nativa foram descritos por Szubert et al. (1979). O Cu ocorre em duas estruturas principais, (1) magmático tardio (19 ocorrências) forma dendríticas nas disjunções verticais de esfriamento, e (2) supergênico (66 ocorrências), preenchendo amígdalas e em veios de cobre formando stockworkds no topo de derrames. A mineralização descrita por Szubert et al. (1979) consiste principalmente de óxidos de cobre (tenorite e cuprite), crisocola, malaquita, azurita e cobre nativo. Em Vista Alegre, Rio Grande do Sul, o cobre nativo ocorre de várias formas (dendrítico em basalto maciço, disseminado em

topo de derrame, preenchendo amígdalas e em veios de quartzo) e associado com argilo-minerais, zeolitas, cuprita, tenurita e crisocola (Pinto et al., 2011). No sudoeste do Paraná (Wildner e Sander 2006) a variação do teor de Cu nos pegmatitos é 184-369 ppm (média 295 ppm). Uma amostra de pegmatito tem 1,134 ppm Cu, evidente efeito pepita. As análises de um conjunto de amostras coletadas durante o projeto JICA - CPRM por Nakamura et al. (2002, 2003) mostra variação do teor de Cu nos pegmatitos entre 264-372 ppm (média 303 ppm). Uma amostra de pegmatito apresentou 1,315 ppm de Cu .

Estudos realizados por Castro et al. (1983), mencionado por Abram et al. (2006), cobriu uma área de 16 km² no sudoeste do Paraná (incluindo Realeza). Segundo os autores, as brechas contêm cobre nativo, crisocola, azurita e cuprite (38-98 vol. %), dependendo da composição mineralógica, e perfazendo uma reserva de 75.419 toneladas. Abram et al. (2006) referiu o trabalho de Orcioli et al. (1983) que adiciona que a breccia tem forma de um cone invertido em forma de chaminé, com um diâmetro máximo de cerca de 50 m no topo (elevação 410 m) e um mínimo de cerca de 25 m, na parte inferior (elevação 390 m). Os 20 m de espessura da brecha estão contido na crosta amigdaloide superior do basalto. Análises geoquímicas de sedimentos ativos de corrente apresentou alto teor de ouro (126,1 ppb) em amostra CB-B11, perto da localidade de Jacutinga, Paraná (poucos quilômetros a nordeste de Boa Vista da Aparecida). Esta foi a única amostra de concentrados de batéia que tinham partículas de ouro (Licht et al., 2006). A ocorrência citada está localizada cerca de 28 km a nordeste do início da seção Realeza no rio Iguaçu.

O teor médio de cobre foi estimado em 152 ppm para a província vulcânica Paraná por Crockett (2002). Nós fizemos uma compilação dos resultados publicados para a província incluindo uma grande distribuição geográfica das rochas vulcânicas e sills. A média observada para os derrames basálticos é 177 ppm e para sills basálticos é de 156 ppm. Uma compilação das principais ocorrências de Cu (em ppm) nas províncias basálticas continentais por Alexander e Thomas (2011) indica 148 ppm para os basaltos da província do Columbia River (Prinz, 1967), 125 ppm nas lavas de Kaweenawan no Michigan (Prinz, 1967), 125 ppm, na província Karroo (Alexander, 1977), 110 ppm nos Traps Siberianos (Nesterenko et al., 1967) e 299 ppm na província Deccan (Alexandre e Thomas, 2011). A província Deccan tem o maior conteúdo entre as províncias.

Neste trabalho, observamos que as mineralizações de cobre, ouro e prata são associados com brechas e também com injetitos de areia silicificados no topo de derrames. O conteúdo de cobre, ouro, prata e EGP (Pt, Pd) nas brechas e arenitos são elevados. Como sugerido por Keays e Lichtfoot (2002), os índices de EGP são mais úteis do que os valores absolutos para a avaliação de correlação com o S, Cu e Se em exploração mineral metalogenética. Na área de estudo a média de $Pd/Cu * 1000$ é de 0,11 nos basaltos e 0,37 nas brechas. A média de $Pt/Cu * 1000$ é de 0,09 nos basaltos e 0,02 nas brechas. A composição dos 31 derrames estudados é bastante homogênea. Em basaltos e brechas, os conteúdos de Au varia de 10 a 60 ppb com conteúdo anômalo elevado de ouro em uma amostra de arenito (660 ppb), o efeito pepita é evidente. Efeito pepita semelhante ocorre com Cu em brechas e arenito.

Nas brechas, o teor de cobre alto está associado com menor teor de ouro e de prata. Nas 26 amostras analisadas de brechas, o teor médio de cobre é 3788 ppm nas amostras mineralizadas (MC1A, MC2A, MC2C). O teor de prata nos basaltos é $<0,1$ ppm, mas varia nas brechas mineralizadas entre 0,2 - 2,2 ppm e no arenito mineralizado é de 0,2 ppm. As brechas têm zeólita, quartzo, crisocola e malaquita que conferem coloração verde azulada, associada com cobre e cuprita (Fig. 2 a, b). Cobre e cuprita preenchem amígdalas e veios formando stockworks de cobre oxidado.

O arenito mineralizado é fortemente silicificado e ocorre como dique, brechado na parte superior do derrame de basalto. Foram analisadas 15 amostras de arenitos na região. O arenito tem alto teor de ouro e de cobre com uma pequena quantidade de prata. Isto pode ser verificado em dois lugares diferentes, por exemplo, a análise da amostra RM24D (0,48 ppm em análise de rocha total; 0,66 ppm em análise elementar de metais) amostra extraída do local indicado (Fig. 2 e) e análise de sua replica RM24D1 (0,16 ppm em análise de rocha total; 0,17 ppm em análise elementar de metais). Alto teor de Cu também está presente na amostra RM27X (324ppm) arenito contido dentro do dique de basalto com fragmentos de pegmatitos (Fig. 2 c, d) e em um dique de areia, amostra RM27E (360 ppm).

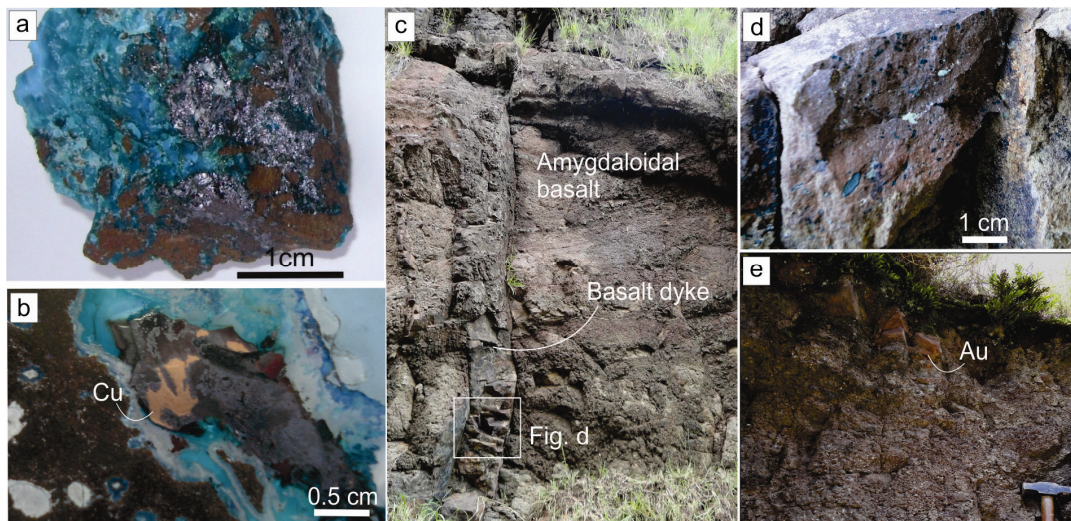


Figura 2: Fotos da brecha e do arenito. (a) Amostra de mão com silicato, carbonato e óxido de cobre; (b) Foto da lâmina petrográfica indicando Cu; (c) Dique de basalto em nível de basalto amigdalóide, com intrusões de areia; (d) Detalhe do arenito com fragmento de pegmatito; (e) Sill de areia com elevado teor de Au, no topo de derrame.

2. CONTEXTO GEOLÓGICO

Trabalhos científicos sobre a província vulcânica Paraná são realizados desde Derby (1879) e Evans (1893), sendo este um assunto bastante investigado, principalmente nas últimas décadas. Nessa dissertação estão alguns aspectos geológicos sobre a estratigrafia da bacia, dados geoquímicos e alguns conhecimentos gerais relevantes ao trabalho desenvolvido, além da geologia da área de estudo.

2.1. Estratigrafia da Bacia do Paraná

A coluna estratigráfica da Bacia do Paraná foi subdividida por Milani (1997) em seis Supersequências (Fig. 5) delimitadas por discordâncias regionais, sendo três dessas Supersequências marcadas por ciclos de transgressão e regressão marinha e outras três com registro de períodos de deposição continental com magmatismo associado por, Milani e Zalán (1990). As Supersequências são as seguintes:

1. Supersequência Rio Ivaí – ordoviciano-siluriana, com o registro de um hem ciclo transgressivo evoluindo a uma fase marinha, representada por espessos pacotes de arenitos arcoseanos e quartzíticos (Fm. Alto Graças) seguidos por diamictitos (Fm. Iapó) e arenitos e folhelhos micáceos fossilíferos (Fm. Vila Maria).

2. Supersequência Paraná - registra um hem ciclo transgressivo durante o Devoniano, marcada por pacotes de arenitos ricos em caolinita (Fm. Furnas) seguidos pela deposição de arenitos em ambiente deltáico e folhelhos fossilíferos depositados em ambiente marinho. (Fm. Ponta Grossa).

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

4. Supersequência Gondwana II – desenvolvida durante o Triássico, representada por *red-beds* fossilíferos fluviais e lacustres.

5. Supersequência Gondwana III – durante o Jurássico 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. Supersequência Bauru – final do Cretáceo e final dos eventos deposicionais da Bacia do Paraná. Depositados em ambientes fluvio-lacustres e eólicos, pacotes de arenitos conglomeráticos, associados com siltitos, argilitos e calcários. (Gr. Bauru).

Wildner et al. (2007), propuseram uma estratigrafia interna para a província vulcânica Paraná no território brasileiro. Os autores agruparam em 16 unidades que denominaram Formações, modificando o status de Formação Serra Geral para Grupo Serra Geral. A nomenclatura estratigráfica de Grupo Serra Geral com a conexão química dos magmas tipo classificados por Peate, (1997) estão na tabela 1.

Estratigraficamente, as rochas vulcânicas do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná situam-se entre as rochas da Formação Botucatu (Neo-Jurássico) constituída pelos arenitos eólicos e o Grupo Bauru (Cretáceo Superior) caracterizado

pela presença de arenitos eólicos, fluviais e lacustres. Durante o Jurássico, formou-se o extenso deserto de areia que deu origem aos arenitos da Formação Botucatu, assim referidos por Gonzaga Campos (1889) ao descrever os arenitos vermelhos aflorantes da Serra do Botucatu em São Paulo que denominou Formação Botucatu.

No Brasil, as rochas vulcânicas do Grupo Serra Geral representam 75% (Nardy et al., 2002) da superfície da Bacia do Paraná. Peate et al. (1999) afirmam que os derrames são distintos e correlacionados de acordo com suas variações químicas e suas posições nos perfis estratigráficos analisados. Estratigrafia química tem sido utilizada em conjunto com cintilometria para caracterizar as rochas da província segundo, Hartmann et al. (2010, 2013a). Em outras províncias, como Etendeka conforme Marsh e Milner (2007) e Columbia River (Milner et al., 1986), os autores estabeleceram correlações estratigráficas dos derrames basálticos por meio de geoquímica. As rochas vulcânicas da bacia Paraná estão situadas logo acima de um dos maiores aquíferos do mundo (aquífero Guaraní). Comparáveis províncias vulcânicas continentais do mundo são sustentadas por aquíferos pequenos, por exemplo, Columbia River (EUA), Karoo (África do Sul) e Deccan (Índia). Sendo assim, a província vulcânica Paraná oferece exclusiva oportunidade de estudar a interação tectônica e hidrotermal de um aquífero de significativo porte.

Tabela 1: Nomenclatura estratigráfica do Grupo Serra Geral (Wildner et al., 2007), relacionada com os magmas tipo classificados por Peate (1997).

Formação	Magma tipo	Características
Esmeralda	Esmeralda	Basalto – baixo Ti/Y
Várzea do Cedro	Palmas	Riolito – baixo Ti
Palmas	Palmas	Riolito – baixo Ti
Ourinhos	Chapecó	Riolito – alto Ti-Zr
Chapecó	Chapecó	Riolito – alto Ti-Zr
Paranapanema	Paranapanema	Basalto – intermediário Ti/Y
Campo Erê	Paranapanema	Basalto – intermediário Ti/Y
Cordilheira Alta	Paranapanema	Basalto – intermediário Ti/Y
Capanema	Paranapanema	Basalto – intermediário Ti/Y
Campos Novos	Esmeralda	Basalto – baixo Ti/Y
Alegrete	Gramado	Basalto – baixo Ti/Y
Gramado	Gramado	Basalto – baixo Ti/Y
Nova Laranjeiras	Pitanga	Basalto – alto Ti/Y
Pitanga	Pitanga	Basalto – alto Ti/Y
Urubici	Urubici	Basalto – alto Ti/Y
Ribeira	Ribeira	Basalto – alto Ti/Y
Complexo Morungava	Morungava	Picrito sills máficos-ultramáficos

2.2. Província vulcânica Paraná

O extenso campo de lava Paraná, na região central da América do Sul, e o campo de lava menor Etendeka, remanescente na Namíbia (África), formava uma única província, conhecida como província vulcânica Paraná - Etendeka (Erlank et al., 1984; Bellieni et al., 1984a), anterior à abertura do oceano Atlântico sul durante o início do Cretáceo. A província magmática do Paraná-Etendeka tem 95% do volume total de magmas situados no continente sul-americano (Milner et al., 1995) e 5 % no continente africano. Desse volume total de lava, cerca de 97,5 % são de rochas básicas - intermediárias (basaltos, andesito – basálticos e andesitos) de afinidade toleítica e 2,5% do volume total correspondentes a rochas ácidas como riolitos e

riodacitos, representados pelos magmas tipo Palmas e Chapecó (Melfi et al., 1988; Nardy et al., 2002). No continente sul-americano, a província magmática Paraná recobre cerca de $1,2 \times 10^6$ km² da bacia do Paraná segundo, Melfi et al. (1988) e cerca de 917.000 km² segundo Frank et al. (2009). No continente africano, em especial na região de Etendeka, as lavas recobriram uma área de aproximadamente $0,78 \times 10^6$ km² e acumularam-se em uma pilha de até 1 km de espessura (Peate et al., 1997; Marsh et al., 2001).

No Cretáceo Inferior, associados ao episódio extensional da ruptura do Gondwana, ocorreu o extravasamento dos magmas basálticos que formaram espessos pacotes de lavas de até 1.700 m (Zalán et al., 1990), superpostos por menor quantidade de magma de natureza ácida com espessura de aproximadamente 400 m (Melfi et al., 1988; Bellienni et al., 1986). Rochas intrusivas estão associadas, normalmente, ao início ou ao final do magmatismo (Coffin e Eldholm, 1994; Ernest et al., 2005). O termo Serra Geral foi aplicado por White (1908) para designar a sequência de rochas basálticas que formam a margem leste do platô vulcânico nas regiões de Paraná, São Paulo e Minas Gerais, no Brasil. A Formação Serra Geral abrange grande parte da região centro-sul do Brasil e parte do Paraguai, Uruguai (Formação Arapey) e Argentina (Formação Curuzú Cuatiá), (Nardy et al., 2008).

2.3. Subprovíncias vulcânicas

Estudos geológicos e geoquímicos permitiram dividir a área de ocorrência dos derrames basálticos em três subprovíncias (Fig. 3) vulcânicas: meridional, ao sul do lineamento do rio Uruguai; setentrional, ao norte do lineamento do rio Piquiri e central, entre os lineamentos dos rios Uruguai e Piquiri segundo, Bellieni et al. (1984a, 1984b, 1986) e Peate et al. (1992), a subprovíncia meridional é caracterizada por predominância de basaltos com baixo Ti ($\text{TiO}_2 < 2 \%$) e empobrecidos nos elementos menores e traços incompatíveis, tais como P, Ba, Sr, Zr, Hf, Ta, Y e terras raras leves. Nessa subprovíncia é comum a ocorrência de derrames de natureza intermediária (andesitos e andesitos basálticos) e expressiva ocorrência de derrames ácidos africanos tipo Palmas; a subprovíncia setentrional é caracterizada por predominância de basaltos do tipo alto Ti ($\text{TiO}_2 > 3 \%$) que apresentam um enriquecimento relativo de $\text{P}_2\text{O}_5 (> 3 \%)$, $\text{FeO} (> 12 \%)$, elementos

traços incompatíveis ($\text{Ba} > 500 \text{ ppm}$, $\text{La} > 30 \text{ ppm}$, $\text{Ce} > 60 \text{ ppm}$, $\text{Sr} > 400 \text{ ppm}$ e $\text{Zr} > 200 \text{ ppm}$) e elementos terras raras leves; a subprovincia central é caracterizada pela ocorrência e interdigitação de derrames com alto e baixo teor de Ti e pela presença de basaltos transicionais ($3\% < \text{TiO}_2 > 2\%$) onde ocorrem também intercalações de rochas ácidas porfiríticas e afíricas, sendo as rochas de natureza intermediária escassas.

Peate et al. (1992), baseando-se nas concentrações de elementos maiores, menores e traços (elementos com alta carga (HFS), tais como Ti, Zr, Y) que são geralmente imóveis durante alteração hidrotermal e processos intempéricos, dividiram os magmas basálticos em seis grupos com denominações específicas (Tabela 2).

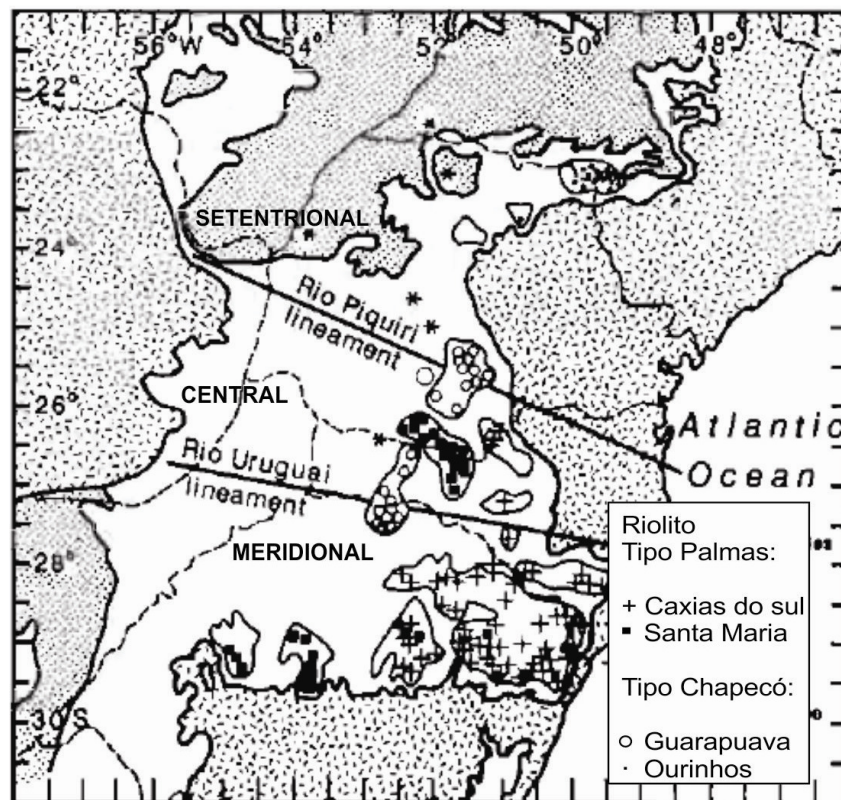


Figura 3: Mapa geológico indicando as subprovincias definidas pelos lineamentos dos rios Piquiri e Uruguai. Modificado de Peate et al. (1992).

Tabela 2: Critérios de classificação dos magmas-tipo da Província Vulcânica Paraná, segundo Peate et al. (1992).

Grupo	Alto Ti			Baixo Ti		
	Urubici	Pitanga	Paranapanema	Ribeira	Esmeralda	Gramado
Magma tipo	Sul	Norte	Norte	Norte	Sul	Sul
Subprovincia	Sul	Norte	Norte	Norte	Sul	Sul
SiO ₂ (%)	> 49	> 47	48 - 53	49 - 52	48 - 55	49 - 60
TiO ₂ (%)	> 3,3	> 2,8	1,7 - 3,2	1,5 - 2,3	1,1 - 2,3	0,7 - 2,0
P ₂ O ₅ (%)	> 0,45	> 0,35	0,2 - 0,8	0,15- 0,50	0,1 - 0,35	0,05 -0,40
Fe ₂ O _{3t} (%)	< 14,5	12,5 - 18	12,5 - 17	12 - 16	12 - 17	9 - 15
Sr (µg/g)	> 550	> 350	200 - 450	200 - 375	< 250	140 - 400
Ba (µg/g)	> 500	> 200	200 - 650	200 - 600	90 - 400	100 - 700
Zr (µg/g)	> 250	> 200	120 - 250	100 - 200	65 - 210	65 - 275
Ti/Zr	> 57	> 60	> 65	> 65	> 60	< 70
Ti/Y	> 500	> 350	> 350	> 300	< 330	< 330
Zr/Y	> 6,5	> 5,5	4,0 - 7,0	3,5 - 7,0	2,0 - 5,0	3,5 - 6,5
Sr/Y	> 14	> 8	4,5 - 15	5,0 - 17	< 9,0	< 13
Ba/Y	> 14	> 9	5,0 - 19	6,0 - 19	< 12	< 19

2.4. Geologia Local

Mapeamento geológico foi feito por Wildner et al. (2006), no sudoeste do Paraná e noroeste de Santa Catarina (Figura 1b). Os autores subdividiram o Grupo Serra Geral em cinco fácies de acordo com as suas características vulcano-estruturais, como estilo de disjunções, brechação, preenchimento de cavidades, composição litológica, a associação com sedimentos inter-derrame entre outras características. Dados litogeoquímicos da região, de acordo com Wildner e Sander (2006) mostram que, na área, coexistem, basalto intermediário Ti e alto Ti com tipo Paranapanema e subordinadamente tipo Pitanga.

Em Realeza, região sudoeste do Estado do Paraná (Figura 1c), é comum encontrar brechas no topo dos derrames da região. Nesse trabalho foram selecionadas duas seções para investigação, a seção Realeza e a seção Capanema. A primeira seção tem 620 m de espessura de basalto expostos na superfície e é composta por 31 unidades de derrames mapeáveis. Ela é separada

em alguns lugares por sills de arenitos silicificados. Na outra seção foram identificados 7 derrames. Bolsões de implosão de brechas e areias injetadas nos topos dos derrames, em níveis amigdalóides, muitas vezes ocorrem. As brechas são formadas por fragmentos angulares de basalto, decimétricos a centimétricos caoticamente distribuídos. Fragmentos angulares de basalto também podem ser visto incorporado em uma massa de crisocola e malaquita associados com cobre e cuprita. O arenito associado à brecha ocorre como fragmentos angulares e também na matriz cimentando a brecha. As areias injetadas, no topo de derrames, ocorre na forma de micro-fraturas milimétricas que cortam tanto vertical quanto horizontalmente e chegam até 10 cm de espessura. Pedaçõs de pegmatitos podem ser observados em arenito injetado em dique intrudido em basalto no topo de derrame. As relações de interações entre o arenito Botucatu e o basalto Serra Geral de acordo com, Hartmann et al. (2012, 2013b) resultam de processos hidrotermais, causados pela explosão freática do fluído antes confinado, com mobilização e injeção de areia e geração de brechas.

3. REFERÊNCIAS

- Abram, M.B., Brito, R.S.C., Costa, V.S., 2006. Recursos Minerais. In: Wildner, W., Brito, R.S.C., Licht, O.A.B., Arioli, E.E. (Coords.) Geologia e Recursos Minerais do Sudoeste do Estado do Paraná. 78-88.
- Alexander, P.O., Thomas, H., 2011. Copper in Deccan basalts (india): Review of the abundance and patterns of distributions. *Boletin del Instituto de Fisiografia y Geología* 79-81.
- Arena, K.R., 2011. Levantamento geológico e caracterização geofísica e química-estratigráfica dos basaltos e riolitos de torres - maquiné (rs). Monografia. Programa de Graduação em Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 117 p.
- Bellieni, G., Comin-Chiaramonti, P., Marques L.S., Melfi, A.J., Nardy, A.J.R., Piccirillo, E.M., Roisenberg, A., 1984 (a). High and low - Ti flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen* 150, 272-306.
- Bellieni, G., Comin-Chiaramonti, P., Marques L.S., Melfi, A.J., Piccirillo, E.M., Stolfa, D., 1984 (b). Low pressure evolution of basalt sills from bore holes in the Paraná Basin, Brazil. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 33, 25-47.
- Bellieni, G., Comin-Chiaramonti, P., Marques L.S., Melfi, A.J., Nardy, A.J. R., Papatrechas, C., Piccirillo, E.M., Roisenberg & Stolfa, D., 1986. Petrogenetic aspects of acid and basaltic lavas from the Paraná Plateau (Brazil): Geological, mineralogical and petrochemical relationships. *Journal of petrology*. 27, 915-944.
- Crockett, J.H., 2002. Platinum-Group element geochemistry of mafic and ultramafic rocks. In: L.J. Cabri (Ed.), *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements*. Canadian Inst. of Min. Metallurgy and Petroleum, Special, Canada 54, 177-210.
- Coffin, M.F., Eldholm, O., 1994. Large igneous provinces: crustal structure, dimensions and external consequences. *Rev. Geophys* 32, 1-36.
- Erlank, A.J., Marsh, J.S., Duncan, A.R., Miller, R.M., Hawkesworth, C.J., Betton, P.J., Rex, D.C., 1984. Geochemistry and petrogenesis of the Etendeka volcanic rocks from SWA/ Namibia. In: A. Erlank (Ed.), *Petrogenesis of volcanic rocks of the Karoo province*, Geological Society South Africa 13, 195-246.

- Ernst, R.E., Buchan, K.I., Campbell, I. H. 2005., *Frontiers in Large Igneous Provinces research. Lithos* 79, 271-297.
- Frank, H., Gomes, M., Formoso, M., 2009. Review of the areal extent and the volume of the Serra Geral Formation, Paraná Basin, South America. *Pesquisas em geociências, Porto Alegre* 36 (1), 49-57.
- Flóvenz, Ó.G., Saedmundsson, K., 1993. Heat flow and geothermal processes in Iceland. *Tecnophysics* 225, 23-138.
- Gonzaga Campos, I.F., 1889. Relatório da comissão geográfica e geológica de São Paulo, Seção Geológica, anexo, São Paulo 21-34.
- Hartmann, L.A., Wildner W., Duarte, L.C., Duarte, S.K., Pertille, J., Arena, K.R., Martins, L.C., Dias, N.L., 2010. Geochemical and scintillometric characterization and correlation of amethyst geode-bearing Paraná lavas from the Quaraí and Los Catalanes districts, Brazil and Uruguay. *Geological Magazine* 147, 954-970.
- Hartmann, L.A., Arena, R.K., Duarte, S.K., 2012. Geological relationships of basalts, andesites and sand injectites at the base of the Paraná volcanic province, Torres, Brazil. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 237-238, 97-111.
- Hartmann, L.A., Arena, K.R., Duarte, S.K., Pertille, J., 2013a. Long distance lava correlation in the Lower Cretaceous Paraná volcanic province along the Serra Geral cuesta, southeastern Brazil. *International Journal of Earth Sciences* 102, 1655-1669.
- Hartmann, L.A., Baggio, S.B., Duarte, S.K., 2013b. Decoding geochemical and gamma-spectrometric signatures from lavas and sand injectites at the base of the Paraná volcanic province, Novo Hamburgo, Brazil. *International Geology Review* 55, 510-524.
- Keays, R.R., Lightfoot, P.C., 2002. Exploration for Platinum-Group Element (PGE) Deposits in Mafic and Ultramafic Rocks. Billings, Montana, 9th International Platinum Symposium July, 25-29.
- Licht, O.A.B., Kirchner, C.A., Romanini, S.J., 2006. Geochemistry of active sediment drainage. In: Wildner, W., Brito, R.S.C., Licht, O.A.B., Arioli, E.E. (Coords.), *Geology and Mineral Resources of South West of Paraná State*, 50-65
- 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 of the evolution of the Paraná-Etendeka flood basalt province. *Bulletin Volcanology* 62, 464-486.

- Marsh, S.C., Milner, S.C., 2007. Stratigraphic correlation of the awahab and tafelberg formations Etendeka Group Namibia and Location of an eruptive site for flood basalt volcanism. *Journal of American Earth Sciences* 48, 329-340.
- Melfi, A.J., Piccirillo, E.M., Nardy, A.J.R., 1988. Geological and magmatic aspects of the Paraná Basin - introduction. In: Piccirillo, E.M.; Melfi, A.J. (eds), flood volcanism the mesozoic of the paraná basin: petrogenetic and geophysical aspects. Universidade de São Paulo, Instituto Astronômico e Geofísico 1-13.
- Milner, M.T., Wright, T.L., Swanson, D.A., Byerly, G.R., 1986. Regional correlation of grande ronde basalt flows, Columbia River basalt group, Washington, Oregon, and Idaho. *Geological Society of America Bulletin* 97, 1300-1318.
- Milner, S.C., Duncan, A.R., Whittingham, A.M., Ewart, A., 1995. Trans-atlantic correlation of eruptive sequences and individual silicic volcanic units within the Paraná-Etendeka Igneous Province. *Journal of volcanology and geothermal research* 69, 137-157.
- Milani, E., Zalán, P., 1990. An outline of the geology and petroleum Systems of the paleozoic interior basins of South America. *Episodes* 22(3), 199-205.
- Milani, Edilson., 1997. *Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica Fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental*. Tese de doutorado, Programa de Pós Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Nakamura, K., Shybuya, A., Masuta, K., Murakami, T., Wildner, W., Dias, A.A., Kirchner, C.A., Lessa, N., 2002. Mineral exploration in the Paraná Basin area, the Federal Republic of Brazil, phase I. Rio de Janeiro, Metal Mining Agency of Japan - MMAJ; Geological Survey of Brazil - CPRM.
- Nakamura, K., Shybuya, A., Masuta, K., Murakami, T., Wildner, W., 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 - JMEEC; Geological Survey of Brazil - CPRM.
- Nardy, A.J.R., Oliveira, M.A.F., Betancourt, R.H.S., Verdugo, D.R.H., Machado, F.B., 2002. Geologia e estratigrafia da Formação Serra Geral. *Geociências, Unesp* 21(1/2), 15-32.
- Nardy, A.J.R., Machado, F.B., Oliveira, M.A.F., 2008. As rochas vulcânicas mesozóicas ácidas da Bacia do Paraná: Litoestratigrafia e considerações geoquímico-estratigráficas. *Revista brasileira de geociências* 38(1), 178 -195.

- Peate, D.W., Hawkesworth, C.J., Mantovani, M.M.S., 1992. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): Classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin of Volcanology* 55, 119-139.
- Peate, D.W. The Paraná Province., 1997. Large Igneous Provinces Continental, oceanic and planetary flood volcanism. In: Mahoney JJ, Coffin MF, editors. *Geophys. Monogr.*, 100, agu 217-245.
- Peate, D.W., Hawkesworth, C.J., Mantovani, M.S.M., Rogers, N.W., Turner, S.P., 1999. Petrogenesis and stratigraphy of the high-Ti/Y Urubuci magma type in the Paraná flood basalt province and implications for the nature of Dupal-type mantle in the south Atlantic region. *Journal of Petrology* 40, 451-473.
- Pinto, V.M., Hartmann, L.A., Wildner, W., 2011. Epigenetic hydrothermal origin of native copper and supergene enrichment in the Vista Alegre district, Paraná basaltic province, southernmost Brazil. *International Geology Review* 53, 1163–1179.
- Szubert, E.C., Grazia, C.A., Shintaku, I., 1979. Copper project in Itapiranga, CPRM- Geological Survey of Brazil, Porto Alegre, RS, Brazil 474 p.
- White, I.C., 1908. Relatório final. Rio de Janeiro. Comissão de estudos das minas de carvão de pedra do Brazil. XXVIII 617, p.11.
- Wildner, W., Arioli, E.E., Licht, O.A.B., Costa, V.S., Carrilho, J.C., Longo, E.G., Cantarino, S.C., Sander, A., Perrota, M., Souza Filho, C.R., 2006. Geologia e Petrografia. In: Wildner, W., Brito, R.S.C., Licht, O.A.B., Arioli, E.E. (Coords.), *Geologia e Recursos Minerais do Sudoeste do Estado do Paraná* 9-35.
- Wildner, W., Sander, A., 2006. Características litogeoquímicas do magmatismo. In: Wildner, W., Brito, R.S.C., Licht, O.A.B., Arioli, E.E. (Coords.), *Geologia e Recursos Minerais do Sudoeste do Estado do Paraná* 36-42.
- Wilford, J.R., Biertwirth, P.N, Craig M.A., 1997. Application of airborne gamma-ray spectrometry in soil / regolith mapping and applied geomorphology. *Agso Journal of Australian Geology & Geophysics* 17, 201-216.
- Zalán, P.V., Wolf, 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: DeJara Gabaglia, G. P. & Milani, E. J. (Eds). *Origem e Evolução de Bacias Sedimentares*. Rio de Janeiro, Petrobrás 135-68.

4. ARTIGO CIÊNTÍFICO

-----Mensagem Original----- From: Franco Pirajno
Sent: Sunday, December 29, 2013 2:32 AM
To: leo.hartmann@ufrgs.br
Subject: Editor handles ORGEO-D-13-00254

Ms. Ref. No.: ORGEO-D-13-00254

Title: Geological controls of copper, gold and silver in the Serra Geral Group, Realeza region, Paraná, Brazil

Ore Geology Reviews

Dear Léo,

Your submission entitled "Geological controls of copper, gold and silver in the Serra Geral Group, Realeza region, Paraná, Brazil" will be handled by Associate Editor Martin Reich, Ph.D..

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is <http://ees.elsevier.com/orgeo/>.

Your username is: leo.hartmann@ufrgs.br

If you need to retrieve password details, please go to:
http://ees.elsevier.com/orgeo/automail_query.asp

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Elsevier Editorial System
Ore Geology Reviews

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

To: Ore Geology Reviews

Title: Geological controls of copper, gold and silver in the Serra Geral Group, Realeza region, Paraná, Brazil

Authors: Arena, K.R., Hartmann, L.A., Baggio, S.B.

Programa de Pós-Graduação em Geociências, 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: karinearena@gmail.com; leo.hartmann@ufrgs.br; sergio.baggio@ufrgs.br

ABSTRACT

The Serra Geral Group has high Cu concentrations in southern Brazil, including the Realeza (Paraná) region where Au and Ag also occur. The basalts (46.7-50.8 wt.% SiO₂) have breccias at the top of 10 out of 31 studied flows in the Realeza section and at the top of 5 out of 7 analyzed flows in the Capanema section. Sand injectites occur at the top of basalts in 18 out of 23 flows from the Realeza section. The average content of Cu in three samples of mineralized breccias is 3788 ppm. One sample from a silicified sandstone sill intruded at the top of a basalt flow has up to 0.66 ppm Au. K₂O was not leached during basalt alteration. The hydrothermal breccias, particularly when sand is present, show enrichment in U which leads to higher values of scintillometry (rate of emission of K, U and Th). In the basalts, breccias and sandstones, Pd (17.5 ± 8.4 ppb) is higher than Pt (12.5 ± 5 ppb), suggesting a hydrothermal remobilization of the metals. The Serra Geral Group is thus shown to have high potential for precious and base metal deposits.

Keywords: copper, gold, silver, Serra Geral Group, Paraná

1. Introduction

The basaltic rocks from the Paraná volcanic province are mostly contained in the Serra Geral Group in southern Brazil and are well known as host rocks of amethyst and agate mineralization and occurrences of native copper. What makes the Serra Geral Group a reference worldwide in the generation of mineral deposits are its geological conditions. It is associated with the Guarani aquifer directly beneath the basalt, the sands of the Botucatu Formation and the action of a higher geothermal gradient. These factors established favorable conditions for the generation of hydrothermal mineralization.

Hydrothermal processes in the Serra Geral Group are divided into three main events (Hartmann et al., 2012a). H1 filled the vesicles and microfractures with zeolites and smectite, H2 caused the injection and silicification of sand, and H3 was responsible for the opening of giant protogeodes and their filling with valuable silica minerals. The main deposits of amethyst and agate (Duarte et al., 2009; Hartmann et al., 2012a) and occurrences of native copper and associated minerals (Pinto et al.,

2011a) have been described in occurrence with temperature up to characterized as the result of hydrothermal processes $<150^{\circ}\text{C}$.

The source of the mineralizing fluids (Gilg et al., 2003; Morteani et al., 2010) is commonly considered the Guarani aquifer (Araújo et al., 1999), based on stable isotopes. Evidence of intrusion of fluidized sand from the underlying Botucatu paleoerg into the overlying basalts is recorded in dikes and sills of silicified sandstones and hydrothermal breccias with sandstone matrix (Hartmann et al., 2012b). Sand extrudites (1-2 m thick) and sills (up to 5 m thick) occur as partly silicified layers in the volcanic sequence (Hartmann et al., 2013). The interaction of hot water from the huge Guarani aquifer, with the extensive Paraná volcanic province turned the province peculiar with a great mineral potential. Thus, the purpose this work is to establish the geological controls of the mineralization in the study area (Realeza, southwestern Paraná state).

2. Geological setting

The Paraná volcanic province covers an extensive area approximately 917,000 km² (Frank et al., 2009). The Serra Geral Groups has thickness of 500-1000 m (maximum 1750 m) in the Paraná basin depocenter (Milani et al., 1997; Milani, 2003) (Fig. 1). The thickness of individual flows is estimated at 5-80 m with an average of 20 m (Peate et al., 1999). According to (Peate et al., 1992; Turner et al., 1999), the generation of the basaltic province and the opening of the South Atlantic Ocean occurred under the thermal influence of the Tristan plume in the Lower Cretaceous. Peate et al. (1992), based on the concentrations of less-mobile major, minor and trace elements (high field strength elements such as Ti, Zr, Y), divided the volcanic group into six basaltic magma types, namely the low-Ti Gramado, Esmeralda and Ribeira types, and the high-Ti Urubici, Pitanga and Paranapanema types. To this subdivision, Nakamura et al. (2002) added an intermediate-Ti type.

Geological mapping by Wildner et al. (2006) in southwestern Paraná and northwestern Santa Catarina state (Fig. 1c) led to the subdivision of the Serra Geral Group into five facies. These are based on structural and volcanic characteristics, such as jointing style, brecciation, cavity filling, lithology, association with interflow sediments. Lithogeochemical data from the region, according to Wildner and Sander

(2006), show that dominant intermediate-Ti (Paranapanema) and subordinate high-Ti (Pitanga) types are present.

In Realeza, southwestern Paraná state (Fig. 1b), we made a chemical stratigraphic section integrated with scintillometry and field geology. The recognition of bases and tops of flows indicates the presence of breccias at the top of many basalt flows. In the study area (Fig. 1c), we selected two sections for investigation, the Realeza section (Figs. 2b, 3) and the Capanema section (Figs. 2c, 4). The 620 m-thick basalt sequence exposed at the surface in the study area consists of 31 mappable flow units. The contact of many individual basalt flows is marked by the presence of sills of fine-grained, silicified sandstones (Realeza section). In the Capanema section, we identified seven flows units. Pockets of implosion breccias and sand injectites are present at the amygdaloidal tops of flows in many locations. The breccias are formed by angular fragments of basalt, immersed in decimeter and centimeter-sized, chaotically distributed basaltic glass matrix. Angular fragments of basalt (Fig. 5c) also can be seen embedded in a mass of chrysocolla and malachite associated with copper and cuprite (Figs. 5a, b, 6c). Sandstone occurs as angular fragments and also in the matrix cementing the breccia (Figs. 6d, 7d, e). The sand injectites at the top of flows fill millimeter-thick microfractures in both vertical and horizontal positions (Fig. 7f) and are up to 10 cm thick in a few places (Fig. 8c). Strong evidence that the sandstone was intruded upwards into the top of the flow is the presence of sandstone blocks inside the basalt dike, also associated with pegmatite fragments (Figs. 7a, b) and sandstone cementing the breccias.

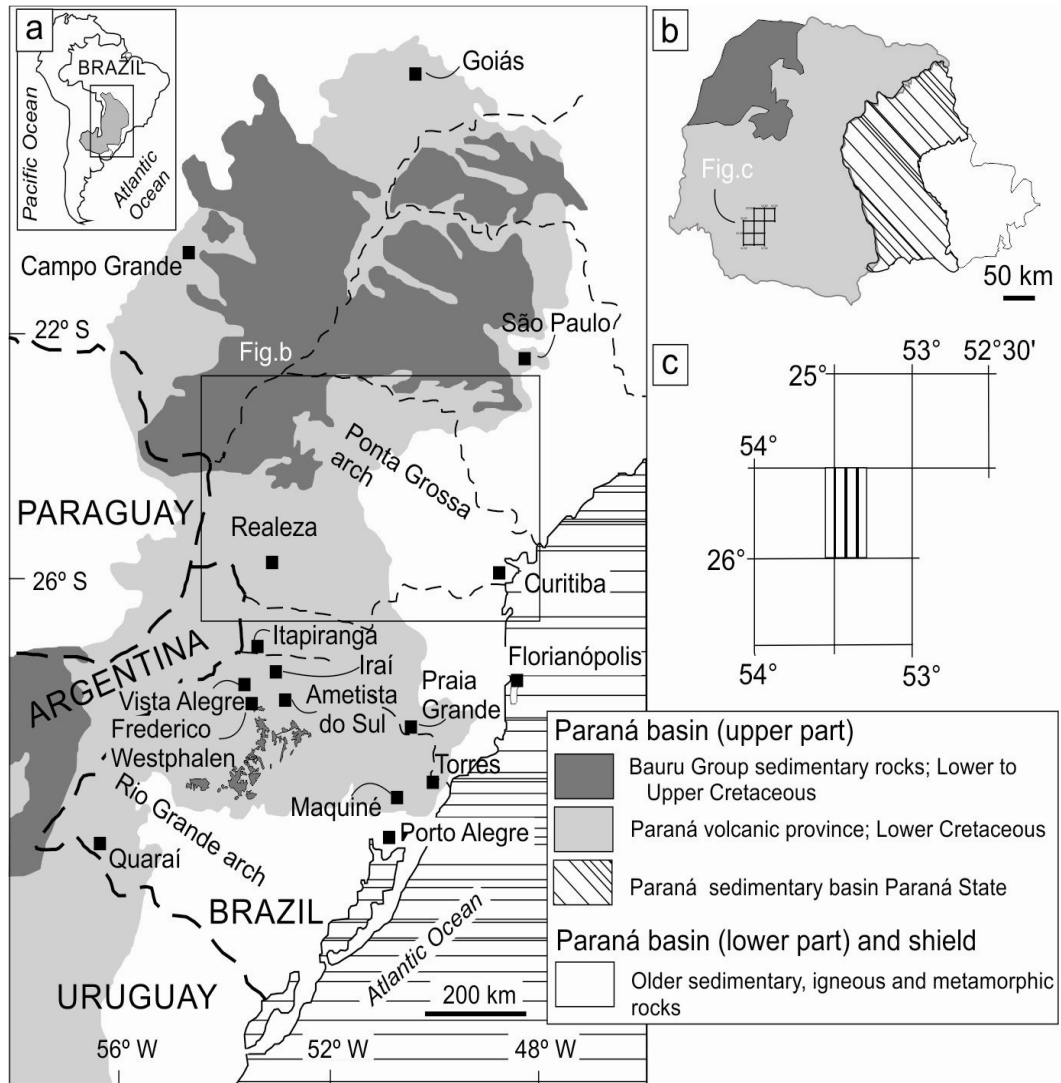


Figure 1. Geological map of the Paraná volcanic province. (a) Highlight of basin depocenter in southwestern Paraná state; some occurrences of native copper shown; (b) Map of Paraná state; (c) Study area. Modified from Peate et al. (1992) and Iwashita et al. (2011).

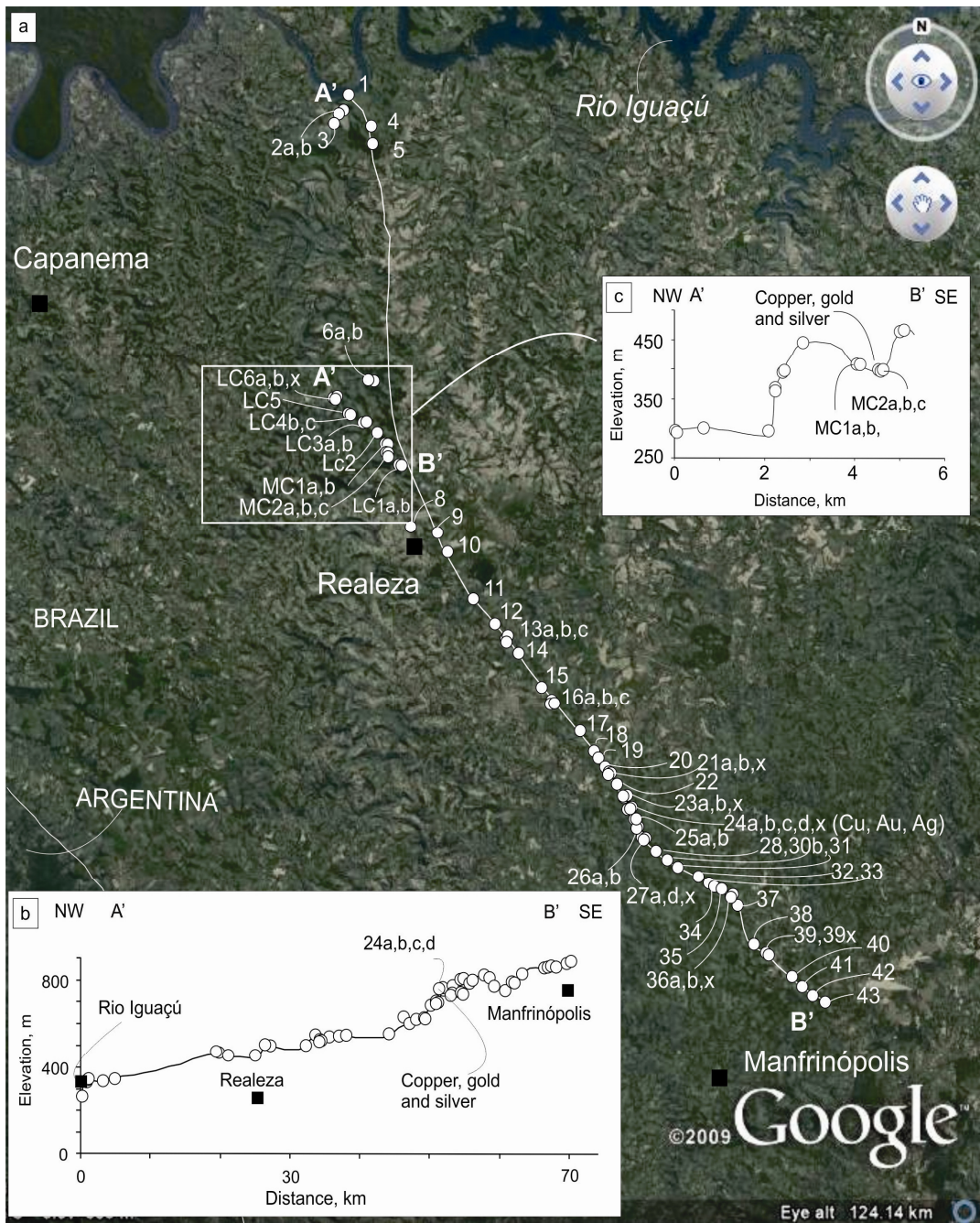


Figure 2. (a) Satellite image of study area; (b) Realeza section; (c) Capanema section. Occurrences of native copper, gold and silver shown.

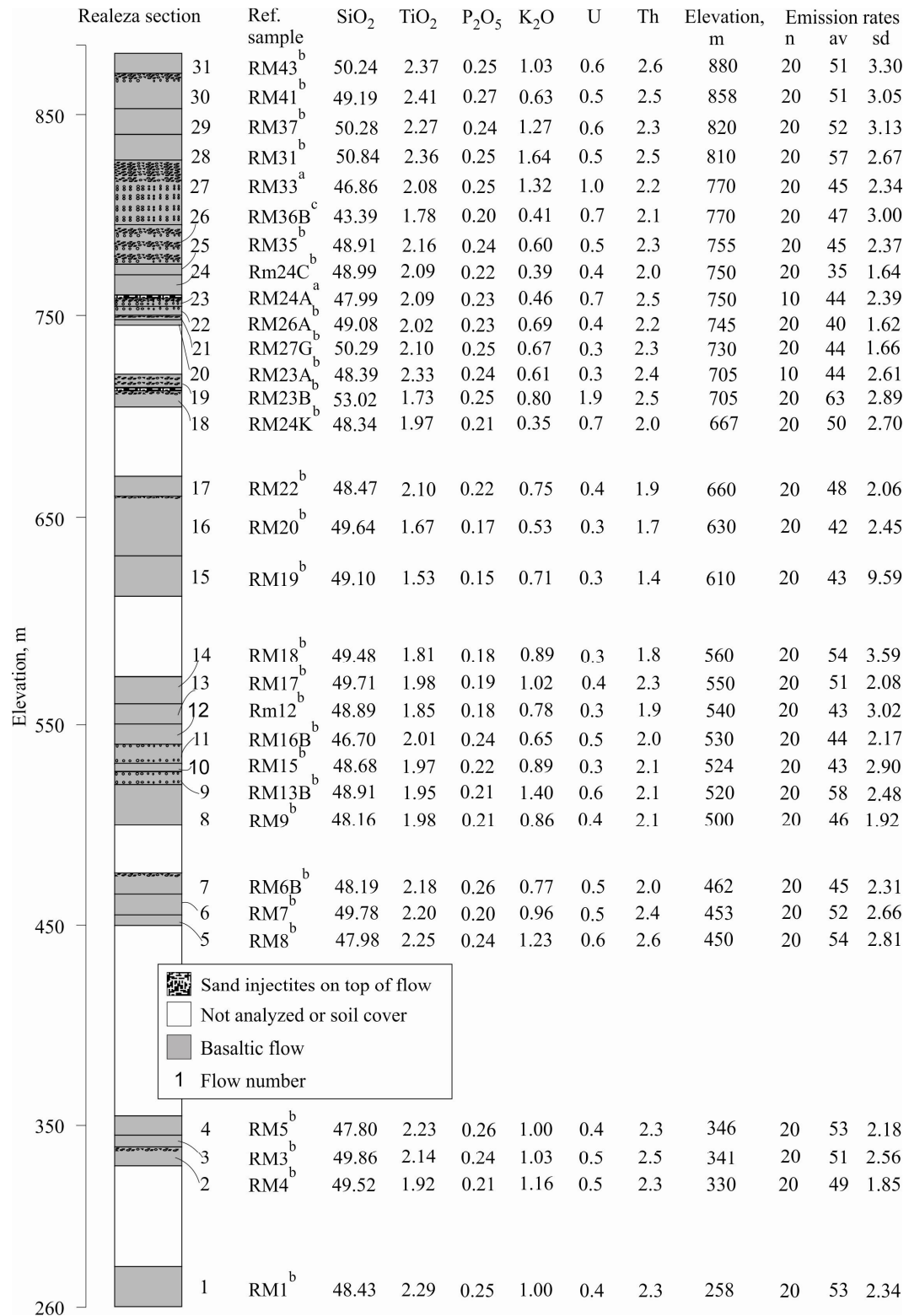


Figure 3. Basalt flow stratigraphy in Realeza (Realeza section). Selected chemical and average scintillometric values displayed. (a) Samples of amygdaloidal basalt; (b) Samples of massive basalt; (c) Samples of breccias. Ref sample = reference sample collected at measured outcrop; cps = emission rates in counts per second; n = number of readings; av = average cps; sd = standard deviation in cps.

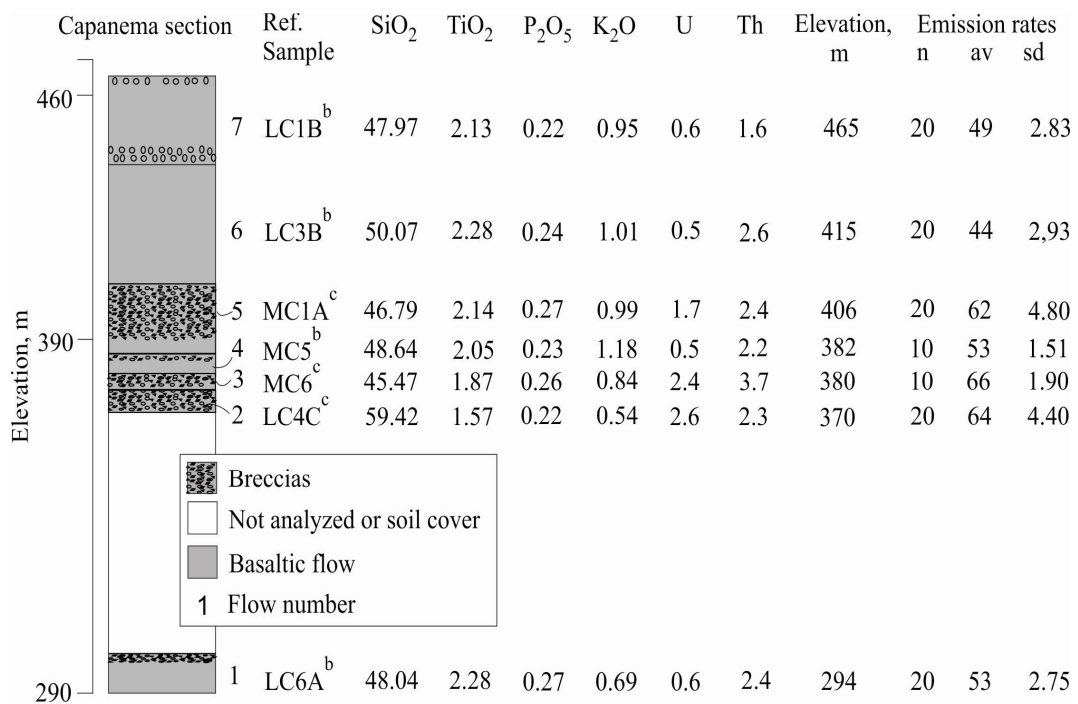


Figure 4. Basalt flow stratigraphy in Realeza (Capanema section). Selected chemical and average scintillometric values displayed. (^b) samples of massive basalt; (^c) samples of breccias. Ref. sample = reference number of sample collected at measured outcrop; cps = emission rate in counts per second; n = number of readings; av = average in cps; sd = standard deviation in cps.

3. Analytical methods

The methodology used in this study involved field geology, sample collection, measurement of gamma spectrometric emission rates (counts per second, cps) and rock geochemistry (Figs. 3, 4). Gamma rays are emitted mostly from K, U, Th and were measured with an Exploranium GR-110 scintillation counter. Geochemical analyses were performed in the ACME Laboratory (Canada), comprising 103 analyses of whole rocks and 20 elemental analyses of metals (Au, Pt, Pd). Petrographic microscopy and scanning electron microscopy (SEM) were undertaken in the UFRGS laboratories. EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) measurements were made with a JEOL JSM-5800 equipment operated at 20 kV. EDS spectra with characteristic peaks of elements allowed the identification of Cu, Au and Ag minerals. The paragenetic sequence and mineral association were thus determined. Images were obtained by documenting backscattered electrons

(BSE). The data were integrated in Excel sheets and interpreted with support of Geochemical Data Toolkit freeware (GCDKit).

4. Concentration of Cu, Au and Ag in the Paraná volcanic province

In the Paraná volcanic province, there is register of occurrences of copper and gold in Rio Grande do Sul and Paraná states, among others. The Cu, EGP (Pd, Pt) and Au show significant content in breccia and sandstone. In the region of Tenente Portela, Rio Grande do Sul, 85 occurrences of native Cu were described by Szubert et al. (1979). The Cu occurs in two main structures; (1) late-magmatic (19 occurrences) dendritic plates in the vertical cooling joints, and (2) supergene, amygdale and vein filling (66 samples) forming stockworkds at the top of the flows. The mineralization described by Szubert et al. (1979) consists mainly of copper oxides (tenorite and cuprite), chrysocolla, malachite, azurite and native copper. In southwestern Paraná state (Wildner and Sander 2006), the variation in Cu content in the pegmatites is 184-369 ppm (average 295 ppm). One sample from a pegmatite has 1134 ppm Cu, probably a nugget effect. The analyses of a set of samples collected during JICA - CPRM project by Nakamura et al. (2002, 2003) shows the variation of Cu content in the pegmatites between 264-372 ppm (average 303 ppm). One sample of pegmatite yielded 1315 ppm Cu.

Studies by Castro et al. (1983), mentioned by Abram et al. (2006), covered an area of 16 km² in southwestern Paraná (including Realeza). According to these authors, breccias contain native copper, chrysocolla, azurite and cuprite (38-98 vol. %), depending on the mineralogical composition, and making a reserve of 75,419 t. Abram et al. (2006) also refer to the work of Orcioli et al. (1983) adding that the breccia has the shape of an inverted cone chimney, with a maximum diameter of approximately 50 m at the top (elevation 410 m) and minimum of approximately 25 m at the bottom (elevation 390 m). The 20 m thickness of the breccia is contained in the upper amygdaloidal crust of the basalt. The geochemical analyses of active sediments in creeks encountered a high gold content (126.1 ppb) in sample CB-B11 near the locality of Jacutinga, Paraná (few kilometers northeast of Boa Vista da Aparecida). This was the only sample of panning concentrates which had gold particles (Licht et al., 2006). The cited occurrence is located approximately 28 km northeast of the beginning of the profile shown here near the Iguaçu River.

The average copper content was estimated at 152 ppm for the Paraná volcanic province by Crockett (2002). The present compilation of published results for the province includes most of the geographic distribution of the volcanic rocks and sills (Table 1). The average observed for basalts flows is 177 ppm and for basaltic sills is 156 ppm. A compilation of the main occurrences of Cu (in ppm) in continental basaltic provinces by Alexander and Thomas (2011) indicates 148 ppm for the basalts of the Columbia River province (Prinz, 1967), 125 ppm in the Kaweenawan lavas of Michigan (Prinz, 1967), 125 ppm in the Karroo province (Alexander, 1977), 110 ppm in the Siberian Traps (Nesterenko et al., 1967) and 299 ppm in the Deccan province (Alexandre and Thomas, 2011). The Deccan province has the highest content among the provinces.

Table 1. Compilation of mean contents of Cu (in ppm) in flows and sills from several localities of the Paraná volcanic province.

	n	Var	av	sd	Reference
<i>Southern region</i>					
Irai-Frederico Westphalen	12	37-385	198	96.0	Pinto et al. (2011b)
Vista Alegre	12	108-419	207	88.6	Pinto et al. (2011b)
Itapiranga	4	256-272	266	7.3	Pinto et al. (2011b)
Ametista do Sul	10	102-266	156	43.4	Gilg et al. (2003)
Torres	18	45-175	120	43.3	Hartmann et al. (2012b)
Maquiné-Praia Grande	10	18-236	161	66.3	Hartmann et al. (2013)
Quaraí	5	57-153	96	42.1	Hartmann et al. (2010)
Rio Grande do Sul ^a	12	68-203	106	46.3	Renner (2010)
<i>Central region</i>					
Southwestern Paraná	78	40-268	194	57.8	Wildner and Sander (2006)
Southwestern Paraná	26	179-273	226	23.0	Nakamura et al. (2002, 2003)
Paraná	99	40-372	228	155	Arioli (2008)
Realeza	59	56-314	172	58.7	This work
São Paulo ^a	10	16-285	158	81.6	Renner (2010)
Paraná ^a	11	62-260	172	77.3	Renner (2010)
<i>Northern region</i>					
Mato Grosso	27	52-289	174		S. K. Duarte, unpublished
Mato Grosso do Sul	16	97-281	200		S. B. Baggio, unpublished
Goiás ^a	4	102-262	187	73.0	Renner (2010)
Northwestern Uruguay	21	32-263	125	65.8	Turner et al. (1999)

n = Number of samples, var = content variation, av = average in ppm, sd = standard deviation in ppm, (^a) = sills

In this work, we observe that the mineralizations of copper, gold and silver are associated with breccias and also with silicified sand injectites at the top of lavas.

The contents copper, gold, silver and PGE (Pt, Pd) in massive and amygdaloidal basalts, breccias and sandstones (Table 2) are high. As suggested by Keays and Lichtfoot (2002), the ratios of PGE are more useful than absolute values for the correlation with S, Cu and Se and the metallogenetic evaluation and mineral exploration. In the study area (Table 2), the average Pd/Cu*1000 is 0.11 in the basalts and 0.37 in the breccias. The average Pt/Cu*1000 is 0.09 in the basalts and 0.02 in the breccias. The composition of the 31 studied flows is fairly homogeneous. In basalts and breccias, the Au content varies from 10 to 60 ppb with anomalously high gold content in one sandstone sample (660 ppb); a nugget effect is evident. Similar nugget effect occurs with Cu in breccias and sandstone.

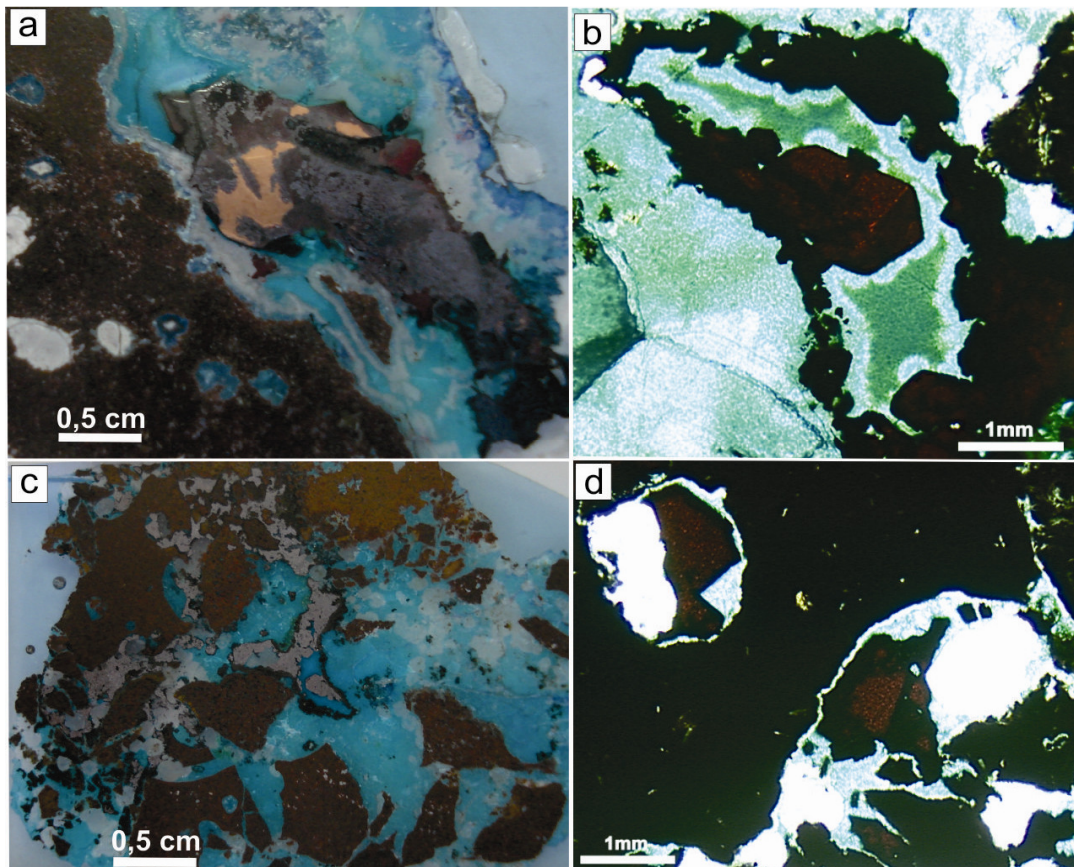


Figure 5. Breccia structures. (a) Photo of rock tablet; chrysocolla and malachite associated with native copper and cuprite; (b) Microphotography of rock tablet; euhedral copper and cuprite immersed in copper silicate and carbonate; (c) Photo of rock tablet; angular fragments of basalt associated with mass of chrysocolla and malachite; (d) Microphotography of rock tablet; copper and cuprite filling amygdale; stockwork of veins with oxidized copper minerals.

Table 2. Selected chemical analyses of metals (Pt, Pd, Au) and whole rock (Ag, Cu) of basalts, breccias and sandstone. Realeza section, RM; Capanema section, LC, MC prefix.

Sample	Pt	Pd	Au	Ag	Cu	Pd/Cu	Pt/Cu
RM25A ^a	20	20	10	-	265	0.13	-
RM28 ^b	-	20	20	0.2	201	0.10	-
LC1A ^a	-	50	60	-	173	0.29	-
LC1B ^b	-	20	50	-	176	0.11	-
LC2 ^b	-	20	10	-	232	0.09	-
LC3B ^b	-	10	10	-	274	0.04	-
LC6A ^b	-	-	10	-	227	-	-
MC3 ^b	20	20	-	-	116	0.17	0.17
MC5 ^b	10	10	-	-	151	0.07	0.07
MC6 ^a	10	10	-	-	285	0.04	0.04
RM23C ^c	-	40	10	-	202	0.20	-
LC6B ^c	-	20	10	-	216	0.09	-
LC6X ^c	-	90	10	-	74	1.21	-
MC2A ^c	60	20	10	2.2	>10000	-	0.05
MC2B ^c	10	-	10	0.4	214	-	0.01
MC2C ^c	10	10	10	0.2	1731	0.01	0.01
RM24D ^d	-	490	660	0.2	49	10	-
RM24D1 ^d	-	260	170	0.2	123	2.1	-
RM24E1 ^d	-	20	50	0.2	55	0.36	-
RM24I ^d	-	50	20	0.1	30	1.65	-

Pt, Pd, Au in ppb; Ag, Cu in ppm; Pd/Cu*1000, Pt/Cu*1000; (-) = below detection limit (<10 ppb Pt, Pd, Au; <0.1 ppm Ag); (^a) Samples of amygdaloidal basalt; (^b) Samples of massive basalt; (^c) Samples of breccia; (^d) Samples of sandstone.

In the breccias, a high copper content is associated with the lowest content of gold and silver. In the 26 analyzed samples of breccias, the average copper content (samples MC1A, MC2A, MC2C) is 3788 ppm. The silver content in the basalts is <0.1 ppm, but varies in the mineralized breccias between 0.2-2.2 ppm and in the mineralized sandstone it is 0.2 ppm. The breccias have abundant zeolite crystallization (Fig. 6e), quartz (Fig. 7e), chrysocolla and malachite (Figs. 6a, b) that imparts a bluish green coloration, associated with copper and cuprite (Figs. 5a, b,

6c). Copper and cuprite fill amygdales and veins and form stockworks of oxidized copper minerals (Fig. 5d).

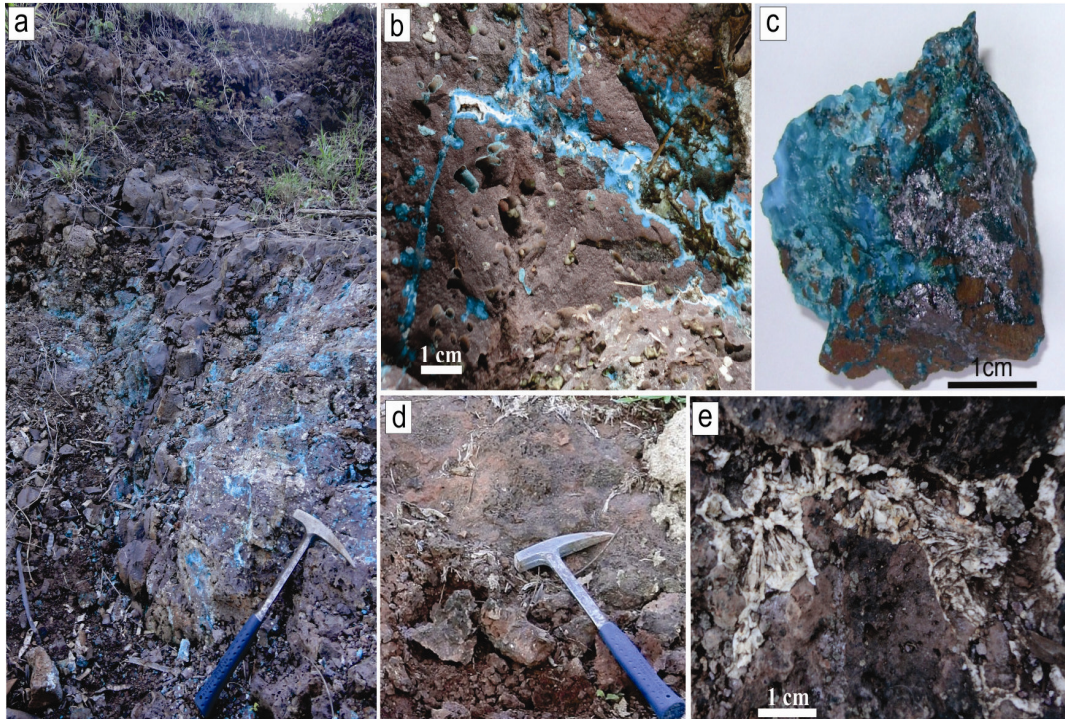


Figure 6. Strongly brecciated, amygdaloidal basalt crust. (a) Outcrop photo at the top of the breccia; (b) Detail of copper silicate and carbonate in basalt breccia; (c) Hand sample of breccia with copper, cuprite and copper carbonate and silicate; (d) Sandstone-associated breccia, outcrop at the base of the breccia; (e) Zeolite associated with sandstone at the base of the breccia.

The mineralized sandstone occurrence is strongly silicified and occurs as a dike, which is brecciated at the top of the basalt flow (Figs. 8a, b, c). Bitumen fills fractures in the sandstone (Fig. 8d). Were analyzed 15 samples of sandstones from the region. The sandstone has high content of gold and copper with a small amount of silver. This can be verified in two different places, e.g. the analysis of the RM24D sample and the replicate analysis RM24D1 (sample location indicated in Fig. 8c) with high content of Au (Table 2, Appendix 3). A high content of Cu is also present in sandstone sample RM27X contained inside the basalt dike (Figs. 7a, b) and in a sand dike (RM27E) (Appendix 5).

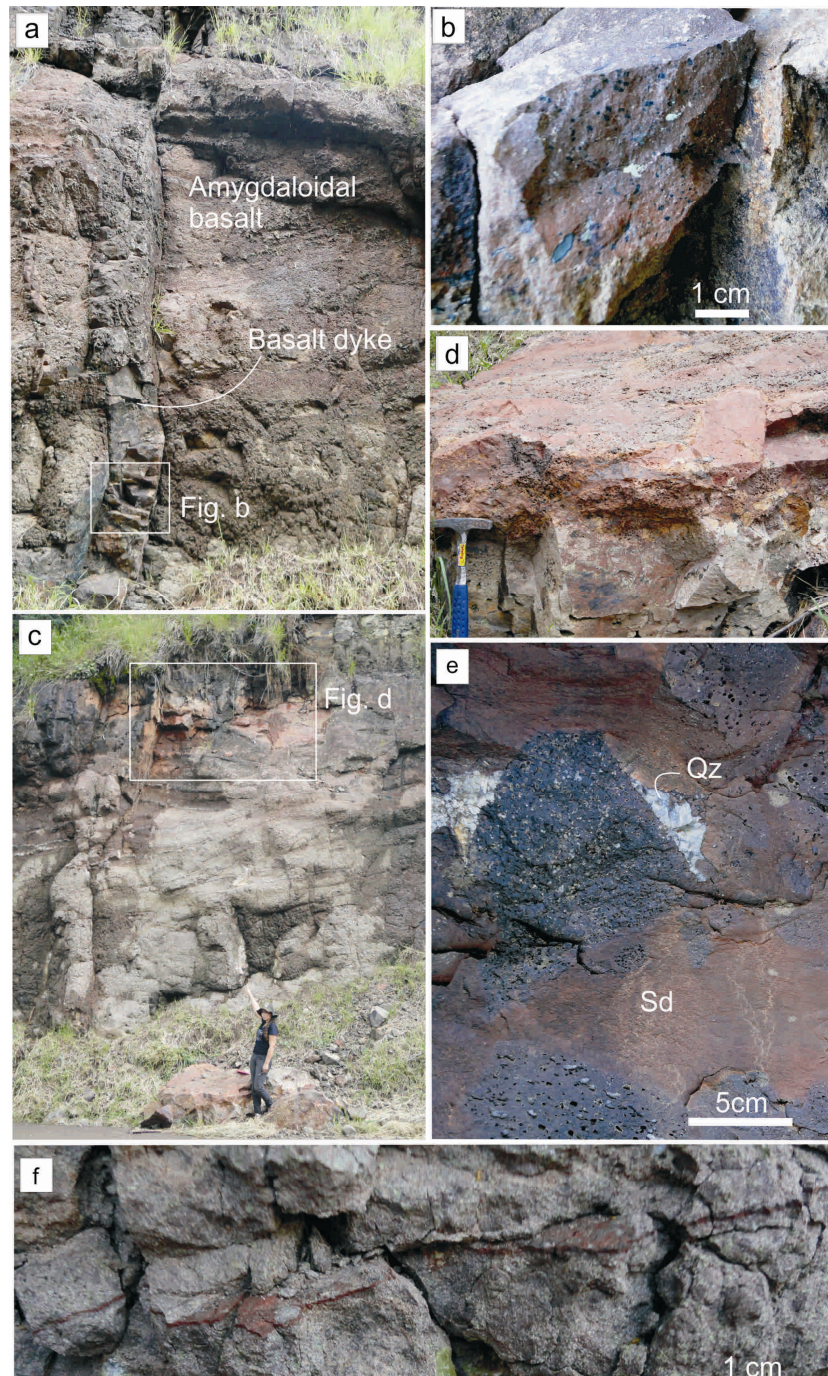


Figure 7. Relationships between sandstone and basalt. (a) Basalt dike containing sandstone fragments; (b) Sample of sandstone from inside the basalt dike associated with pegmatite fragments; (c) Sand in the breccia at the top of the amygdaloidal basalt; (d) Sandstone matrix in fallen, upside-down rock block; (e) Brecciated basalt with sand and quartz; (f) Sand filling of horizontal microfractures.

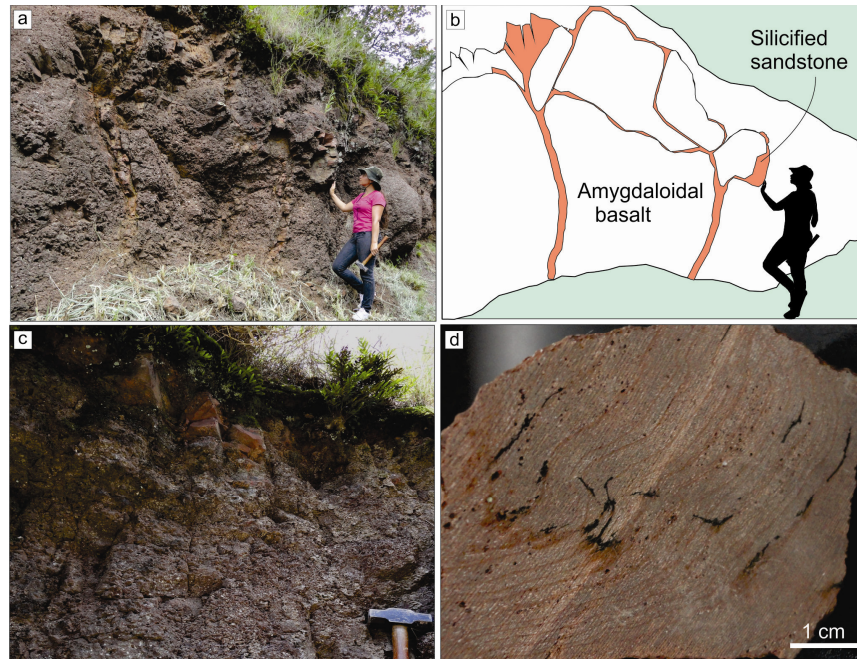


Figure 8. Strongly silicified sand injectites at the top of the basalt flow. (a) and (b) Dike and stockwork of sandstone; (c) Sandstone sill at the top of the basalt flow; (d) Bitumen in fractures in silicified sandstone.

5. Results

Significant results were obtained regarding the description, geological relationships, mineral phases present and paragenetic sequence of the occurrences of copper, gold and silver. The volcanic flows in the Realeza region are all basalts. The samples were classified according to total alkalis silica (TAS) diagram from Middlemost (1994) and according to Winchester and Floyd (1977) using ratios of $Zr/TiO_2 \times Nb/Y$ which are generally immobile during hydrothermal alteration and weathering (Figs. 9a, b). The basalt magma is intermediate-Ti Parapanema type (Figs. 9c, d), based on the analyses of 59 samples ($Ti/Y = 425.60$; $Ti/Zr = 82.52$; $Zr/Y = 5.17$; $Sr/Y = 11.55$; $Ba/Y = 11.04$). The sulfur content (TOT S) is below the detection limite (0.02 ppm) for all analyzed samples. The carbon content (TOT C) is higher than 0.02 ppm in a few breccia samples (0.03-1.14 ppm). The variation in the content of SiO_2 in basalts is 46.70-50.82 wt.% (except dike sample RM27F with 54,69 %). The variation in the content of SiO_2 in the breccias is 43.39-59.42 wt.%. LOI varies in basalts between 0.4-7.4 wt.% and in breccias between 1.3-13.7 wt.%. A strong negative correlation is observed between $SiO_2 \times LOI$ and $CaO \times LOI$ (Figs.

10a, b), showing the presumed mobility of these elements during hydrothermal processes. Other oxides such as P_2O_5 and K_2O do not correlate with LOI (Figs. 10c, d).

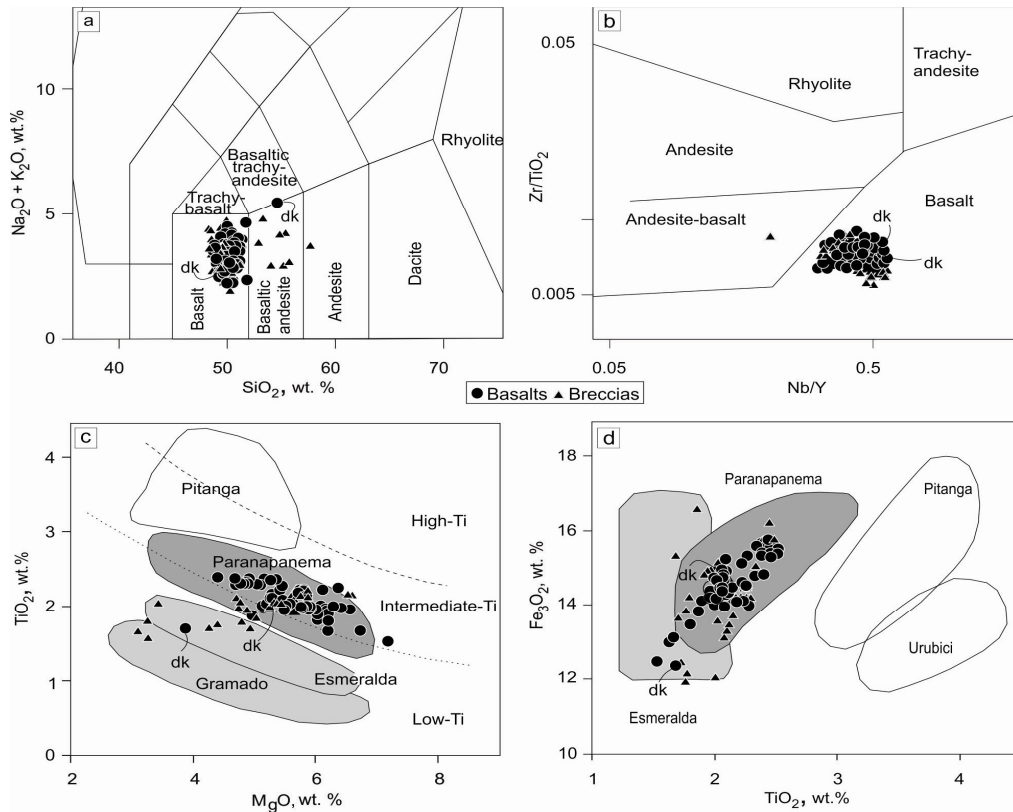


Figure 9. Geochemical classification of rocks. (a) TAS diagram, after Middlemost (1994); (b) Winchester and Floyd (1977) diagram; (c) and (d) Magma type classification after Peate et al. (1992) and Peate (1997); dk = dike.

K_2O is commonly mobilized during hydrothermal processes, in the Serra Geral Group, it display negative correlation with LOI in several sections of the group (Hartmann et al. 2010, 2012b). K_2O in the remained fixed in the region and was not leached, as indicated by $K_2O \times LOI$ and $K_2O \times U$ diagrams (Figs. 10d, g). The breccias in the region show a significant enrichment in U, as seen in binary diagram of $U \times LOI$, K_2O and Th (Figs. 10f, g, h). Th shows no correlation with LOI (Figs. 10e, h), an indication of lack of mobility.

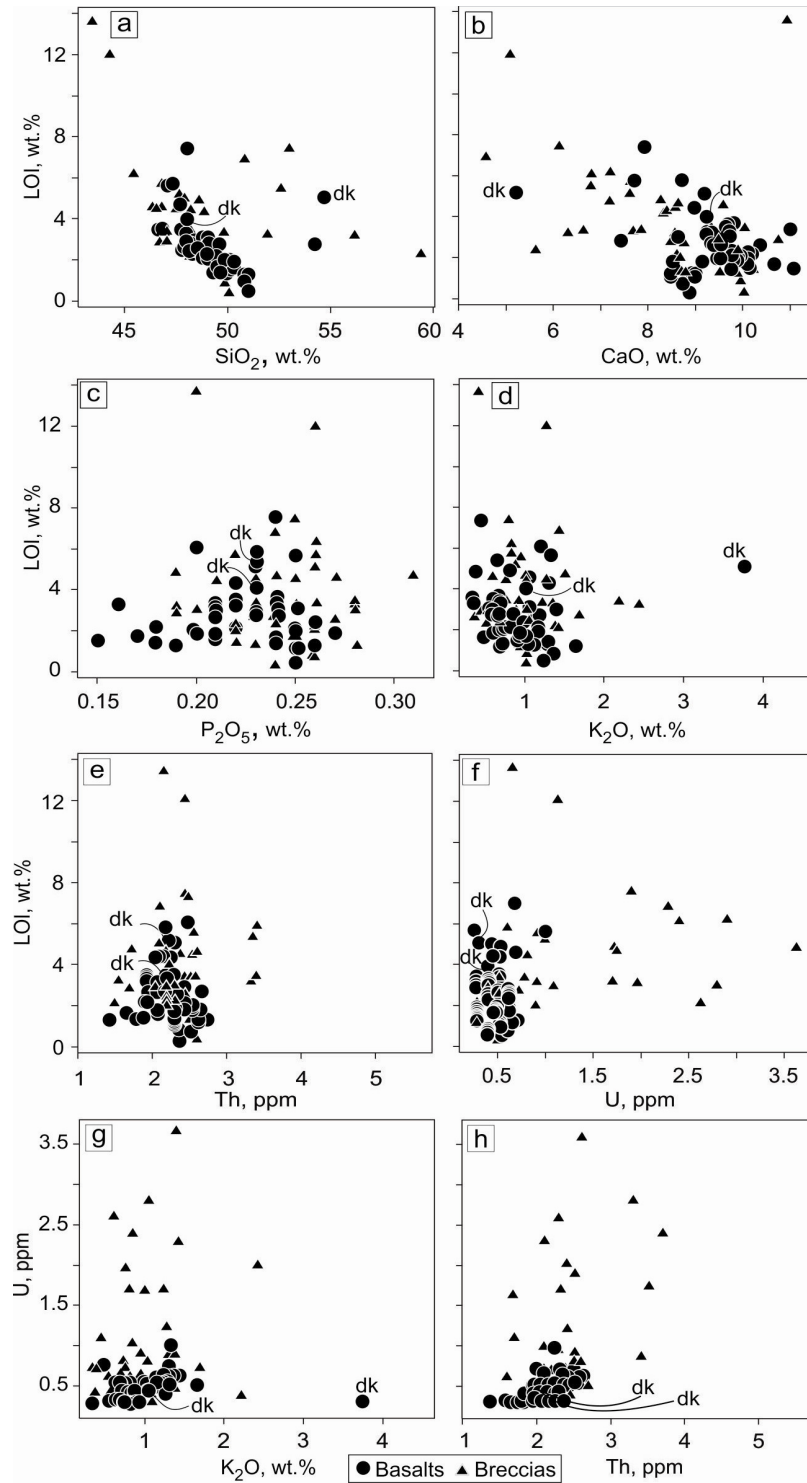


Figure 10. Binary diagrams, displaying the variation of selected major and trace elements with either LOI or U; dk = dike.

Scintillometric measurements are significant in the breccias. The average value is 63 cps (Table 3), which is higher than the basalts (48 cps) (Fig. 3). The highest values occur in breccias cemented by sand (Figs. 7c, d, e).

Table 3. Scintillometry of breccias from the Realeza and Capanema sections. RM = Realeza section; LC and MC = Capanema section; Ref. = reference number of samples collected at measured outcrop; cps = counts per second; n = number of measurements; av = average; sd = standard deviation.

Flow number	Ref.	Emission rates (cps)		
		n	av	sd
30	RM42	20	57	4.0
30	RM39	20	57	2.6
27	RM30B	20	80	6.0
26	RM36B	20	47	3.0
23	RM27B	10	86	2.0
23	RM24B	20	53	2.8
21	RM26B	20	54	2.5
19	RM23C	10	62	4.9
19	RM23B	20	63	2.9
19	RM23B	20	63	2.9
16	RM21B	20	63	3.6
7	RM6A	20	52	2.6
5	LC3A	20	70	2.8
4	MC4	10	72	1.6
3	MC6	10	66	1.9
2	MC1A	20	62	4.8
2	MC2A	20	63	4.6
2	LC4C	20	64	4.4
1	LC6B	20	62	2.4

Evidence of retention of K in basalts of the region can also be seen in semi-quantitative analyses of minerals (EDS), reinforcing the observation from whole rock chemical analyses and scintillometry. The characteristic peaks of K (Figs. 11a, b, c, d) are present in sample RM24R. The sample was extracted approximately 300 m to the southwest of the outcrop from which the gold-rich RM24D sample was extracted.

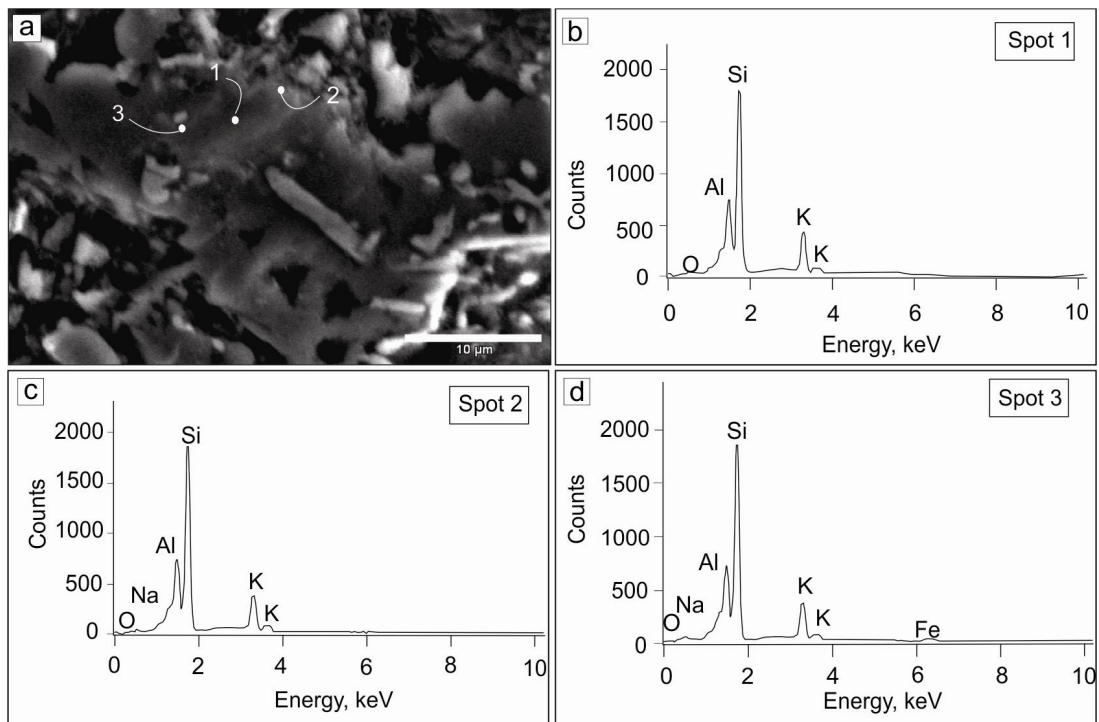


Figure 11. Backscattered electron (BSE) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) images from the RM24R sample with the characteristic peaks of K.

Semi-quantitative analyses were performed in minerals from the mineralized breccias and sandstones. Native gold, silver and copper are present in breccia, associated with copper silicates and carbonates (Fig. 12d), as identified in scanning electron microscopy. Free gold is up to 100 μm in size (Fig. 12a), native silver <20 μm and included in euhedral copper associated with cuprite, all immersed in a microcrystalline silica matrix (Fig. 12b). Euhedral native copper has size up to 200 μm (Fig. 12c) and is associated with malachite, chrysocolla and silicates. The EDS examination of high-gold sandstone sample RM24D showed euhedral copper with size up to 1 mm associated with a mass of native silver <20 μm (Figs. 13a, b). Characteristic peaks (EDS) of some elements such as Cr, Ti and Fe (Figs. 14a, b, c, d, f) are observed associated with copper and zircon crystals (Figs. 14a, b, d, e). The integrated interpretation of these valuable results leads to an advance in the understanding of the processes involved.

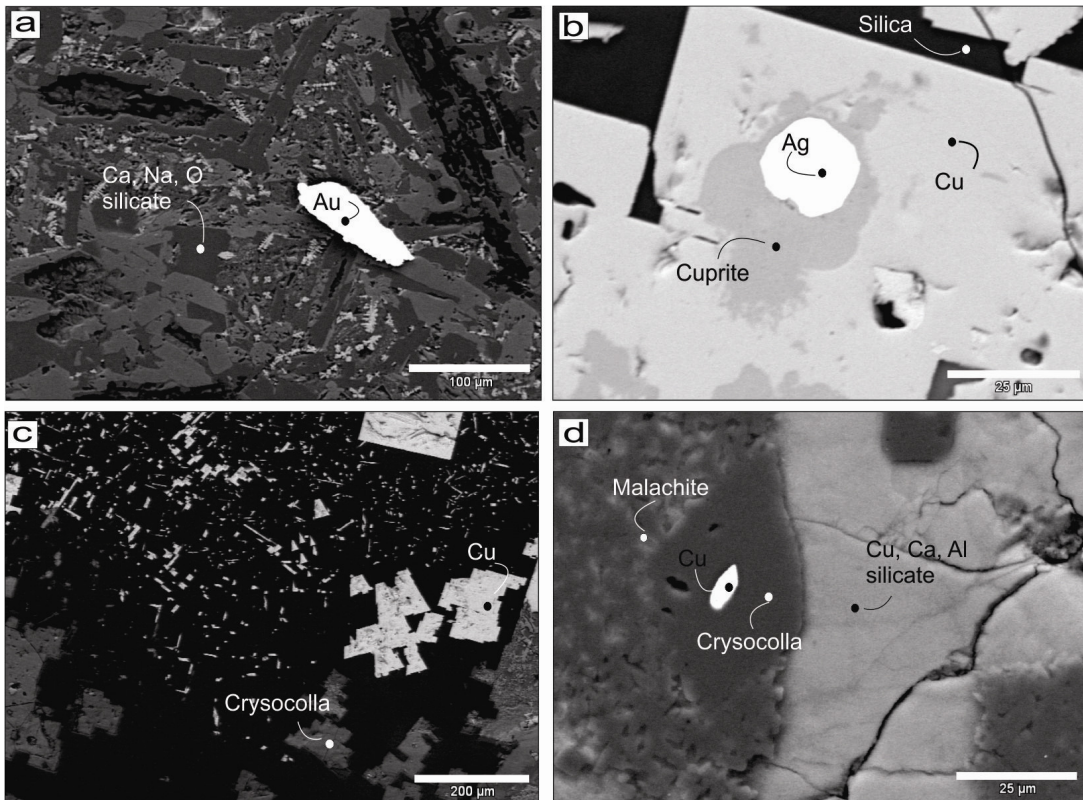


Figure 12. Backscattered electron images (BSE) of MC1A breccia sample. (a) Free gold is up to 100 µm; (b) Native silver is <20 µm, contained in euhedral copper associated with cuprite; all immersed in a microcrystalline silica matrix; (c) Euhedral native copper up to 200 µm; (d) Native copper with copper silicates and carbonates and Cu, Ca, Al silicate.

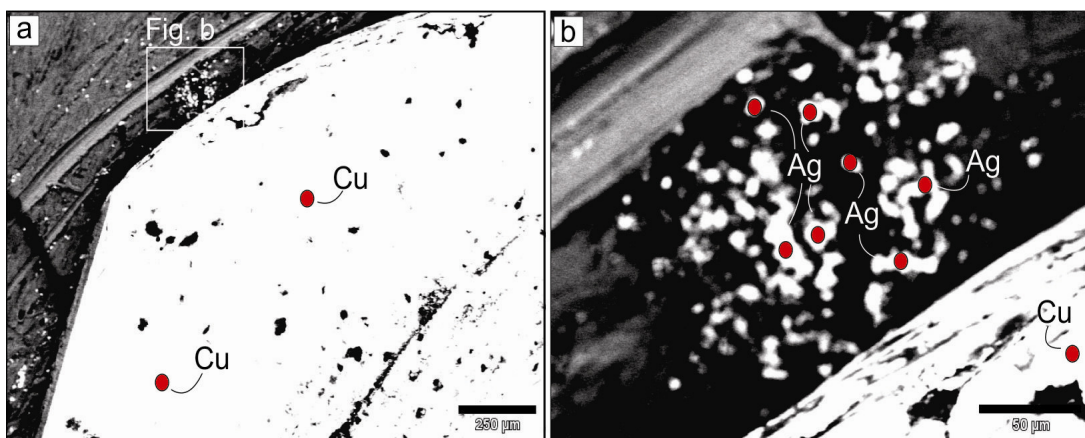


Figure 13. Backscattered electron images (BSE) of sandstone sample RM24D; analyzed points indicated in red. (a) Euhedral copper with dimensions up to 1 mm associated with a mass of native silver; (b) Native silver <20 µm.

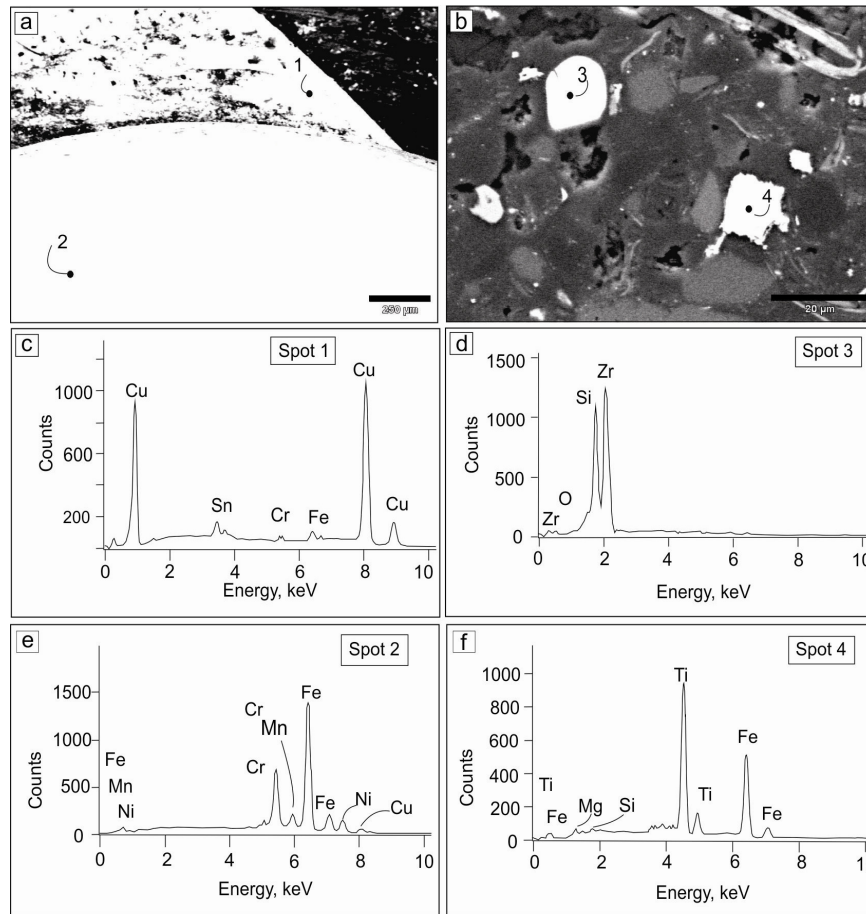


Figure 14. Backscattered electron images (BSE) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS analysis) of sandstone sample RM24D. (a) and (c) Native copper; (b) and (d) Zircon crystals; (e) Characteristic peaks of Cr and Fe; (f) Characteristic peaks of Ti and Fe.

The contents of Pt and Pd in the studied samples are similar to other Serra Geral Group basalts (Arioli, 2008; Pinto et al., 2011a) and are comparable to the volcanic sequences of eastern Greenland (Andersen et al., 1998). The analyses of basalts from the Realeza region indicates an average content of Pt = 12.5 ± 5 ppb and Pd = 17.5 ± 8.4 ppb. The breccias have an average content of Pt = 22.5 ± 25 ppb and Pd = 31.1 ± 24.7 ppb. Only one sandstone sample was analyzed and has Pt = 30 ppb and Pd = 121.5 ppb. The content of Pd is systematically higher than Pt in all rock samples of the region.

6. Discussions

The presence of copper mineralizations in continental provinces similar to the Paraná volcanic province was described by Bornhorst et al. (1988) and Brown (2006, 2008) for basalts in northern Michigan (Keweenaw Peninsula). Similar occurrences are present in the Emeishan basalts from southwestern China (Bornhorst et al., 1988; Zhu et al., 2007), formed in a time lapse of 20 Ma between the final eruption of basalts and the mineralization. In both instances, the copper ore is hosted mainly in flow top breccias and amygdaloidal crusts. In the Emeishan basalts, bitumen was observed filling fissures in basalt, whereas native copper fills fissures of bitumen (Li et al., 2004; Zhu et al., 2007). Bitumen is stable in a temperature range of 210-230 °C (Zhu et al., 2007). The North Atlantic province (Jensen, 1982; LeHuray, 1989) is comparable to the Vista Alegre district (Pinto et al., 2011a) in the Paraná volcanic province regarding geology and copper mineralization. For instance, the source of the native copper resides in basalts in which mafic minerals were altered hydrothermally. In southwestern Paraná, Arioli (2008) reported EDS analyses and the presence of Ni, Cu, PGE and associated metals in magnetite inclusions in basalt with >15 wt.% FeO[†] and in pegmatitic gabbro. The author considers the area comparable with the metallogenic model of mineralization of Au-Pd-Pt-Ti-V in magnetite of the Skaergaard complex.

Experiments involving gold and silver concentrations in hydrothermal solutions (Cole and Drumond, 1986) show that their transport and boiling in epithermal systems correspond closely to the pressures and temperatures defined by the coexistence of liquid-vapor. Alternatively, if the boiling event is catastrophic, that is, loss of most of the mass of the fluid to the vapor phase as a result of instantaneous depressurization (e.g. phreatic brecciation), then metal deposition occurs instantly and in a small volume of rock.

As mentioned by Shenberger and Barnes (1989), deposition by oxidation occurs when a reduced ore fluid encounters an oxidized environment such as hematite-bearing sedimentary rocks or oxygenated meteoric water. By analogy, deposition by reduction may occur when an ore fluid enters rocks containing reactive organics. Williams-Jones and Migdisov (2007) (referred by Williams-Jones et al., 2009) tested the hypothesis that liquid hydrocarbons may play a role in gold

transport, particularly at temperatures between 100-250 °C. They believe that oil in petroleum reservoirs heated by intrusions or hydrothermal fluids can remain stable for long periods of time at a temperature up to 300 °C. Williams-Jones et al. (2009) showed experimentally that crude oil dissolves more metals at 250 °C (50 ppb Au) than at 100 °C (2 to 3 ppb Au) and that if the capacity to dissolve metals is sufficient, liquid petroleum could be a viable ore fluid for gold.

The idea that vapor may play a role in the hydrothermal transport of metals was thought to have been put to rest by the theoretical study of Krauskopf (1957). The discovery of percentage contents of copper and parts per million levels of gold in vapor inclusions from the Bajo de la Alumbrera (Argentina) and Grasberg (Indonesia) porphyry copper-gold deposits (Ulrich et al., 1999) has reopened the debate. This has led to proposals that the vapor rather than the liquid may be the main agent of metal transport for copper and gold in porphyry systems. According to the vapor-transport model, which has been applied to both porphyry and epithermal environments, vapor initially condenses some hypersaline liquid at deeper levels where it forms porphyry gold deposits. At subvolcanic levels, the remaining vapor may mix with circulating groundwaters, which subsequently boil to form low-sulphidation gold deposits, as mentioned by Williams-Jones and Heinrich (2005).

7. Interpretation

In Realeza, the presence of metals associated with silica minerals has the marked presence of abundant hydrated copper silicate (chrysocolla) in breccias. The inclusion of metals in silica minerals is a strong indication of enrichment of silica and water in the system. Another strong evidence for the role of silica in the water vapor during the transport and deposition of metals is the presence of gold, silver and copper in highly silicified sandstone injectites. The high copper content in pegmatites (Fig. 15) and in sandstone that has fragments of pegmatite in a basalt dike is an indication that the high metal content in sandstone and breccia may result from leaching of the pegmatite. Transport occurred by hot water and vapor ascent through the fluidized sand with a possible contribution of bitumen in the fluid. The retention of K in basalts of the region during alteration is an evidence that the occurrence of copper with gold and silver near the depocenter of the basin was caused by temperature >150° C, high enough for remobilize Au and Ag.

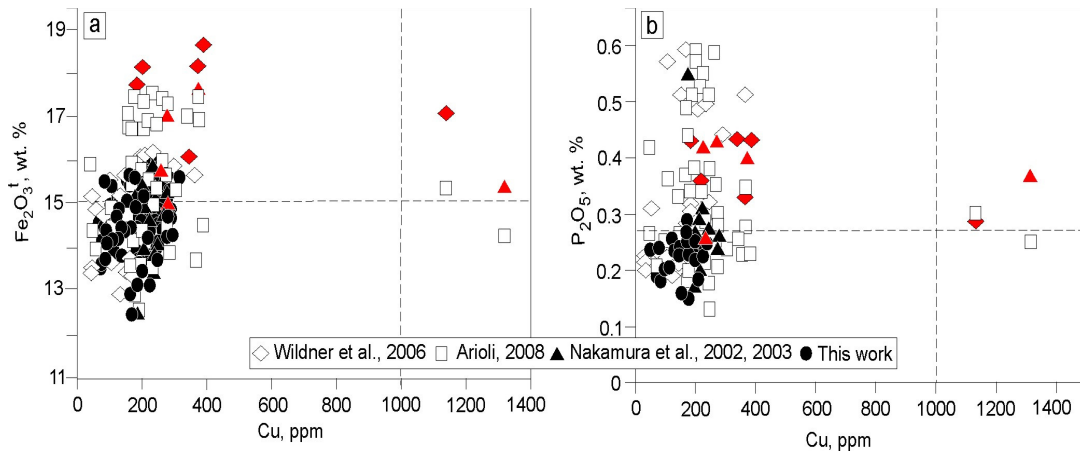


Figure 15. Binary diagrams with integrated data from this work and cited authors; pegmatites indicated in red. (a) Cu x Fe₂O₃; (b) Cu x P₂O₅; Fe₂O₃^t = total iron.

8. Conclusion

The geological investigation and the data obtained allowed us to reach some significant conclusions. Th and K remained fixed during rock alteration but U was enriched in the breccias yielding larger scintillometric values (sum of emission from U, Th and K). The presence of sand leads to higher cps values. Hot water vapor from the Guarani aquifer carried Botucatu Formation sands upwards into the basalts in an explosive process. The metals were leached from pegmatites and possibly from other unidentified sources and transported by a mixture of water and vapor. The process of boiling occurred by instantaneous depressurization near the surface forming phreatic breccias and flows of sand with deposition of metals in an epigenetic hydrothermal system. The remobilization of Au, Ag and Cu and their insertion into hydrothermal breccias and sand injectites are thus evaluated in a new metallogenic scenario. The breccias and injectites thus become prospective guides for metals in the region.

Acknowledgements

Financial support was provided by a project of excellence PRONEX-FAPERGS/CNPq (Programa de Apoio a Núcleos de Excelência-Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul/Conselho Nacional do Desenvolvimento Científico e Tecnológico) on strategic minerals from southern

Brazil, coordinated by Léo A. Hartmann. A CPRM (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, the Geological Survey of Brasil) scintillometer was used. The authors held scholarships from CNPq during the research for this article.

References

- Abram, M.B., Brito, R.S.C., Costa, V.S., 2006. Recursos Minerais. In: Wildner, W., Brito, R.S.C., Licht, O.A.B., Arioli, E.E. (Coords.) *Geologia e Recursos Minerais do Sudoeste do Estado do Paraná*. 78-88.
- Alexander, P.O., Thomas, H., 2011. Copper in Deccan basalts (India): Review of the abundance and patterns of distributions. *Boletín del Instituto de Fisiografía y Geología* 79-81.
- Andersen, J.C.O., Rasmussen, H., Nielsen, T.F.D., Ronsbo, J.G., 1998. The triple group and the platinum group and palladium reefs and the Skaergaard intrusions: stratigraphic and petrographic relation. *Economic Geology* 93, 488-509.
- 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. *Hydrogeological Journal* 7, 317-336.
- Arioli, E.E., 2008. Facies architecture of the volcanic sequence and exploratory significance of geochemical anomalies of platinum group elements (EGP) and associated metals in magmatic system Serra Geral, State of Paraná, Brazil. PhD thesis, Graduate Program in Geology. Federal University of Paraná. Curitiba, 195 p., (In Portuguese with English abstract).
- Bornhorst, T.J., Paces, J.B., Grant, N.K., Obradovich, J.D., Huber, N.K., 1988. Age of native copper mineralization, Keweenaw Peninsula, Michigan. *Economic Geology* 83, 619-625.
- Brown, A.C., 2006. Genesis of native copper lodes in the Keweenaw District, northern Michigan: A hybrid evolved meteoric and metamorphogenic model. *Economic Geology* 101, 1437-1444.
- Brown, A.C., 2008. District-scale concentration of copper lodes from a tectonically induced thermal plume of ore fluids on the Keweenaw Peninsula, Northern Michigan. *Economic Geology* 103, 1691-1694.
- Cole, D.R., Drummond, S.E., 1986. The effect of transport and boiling on Ag/Au ratios in hydrothermal solutions: a preliminary assessment and possible implications for

- the formation of epithermal precious-metal ore deposits. *Journal of Geochemical Exploration*. 25, 45-79.
- Crockett, J.H., 2002. Platinum-Group element geochemistry of mafic and ultramafic rocks. In: L.J. Cabri (Ed.), *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements*. Canadian Inst. of Min. Metallurgy and Petroleum, Special, Canada 54, 177-210.
- Duarte, L.C., Hartmann, L.A., Vasconcelos, M.A.Z., Medeiros, J.T.N., Theye, T., 2009. Epigenetic formation of amethyst-bearing geodes from Los Catalanes gemological district, Artigas, Uruguay, southern Paraná Magmatic-Province. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 184, 427-436.
- Frank, H., Gomes, M., Formoso, M., 2009. Review of the areal extent and the volume of the Serra Geral Formation, Paraná Basin, South America. *Pesquisas em Geociências (UFRGS)* 36, 49-57.
- 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.
- Hartmann, L.A., Wildner W., Duarte, L.C., Duarte, S.K., Pertille, J., Arena, K.R., Martins, L.C., Dias, N.L., 2010. Geochemical and scintillometric characterization and correlation of amethyst geode-bearing Paraná lavas from the Quaraí and Los Catalanes districts, Brazil and Uruguay. *Geological Magazine* 147, 954-970.
- Hartmann, L.A., Duarte, L.C., Massonne, H.J., Michelin, C., Rosenstengel, L.M., Bergmann, M., Theye, T., Pertille, J., Arena, R.K., Duarte, S.K., Pinto, V.M., Barboza, E.G., Rosa M.L.C.C., Wildner, W., 2012a. Sequential opening and filling of cavities forming vesicles, amygdalae and giant amethyst geodes in lavas from the southern Paraná volcanic province, Brazil and Uruguay. *International Geology Review* 54, 1-4.
- Hartmann, L.A., Arena, R.K., Duarte, S.K., 2012b. Geological relationships of basalts, andesites and sand injectites at the base of the Paraná volcanic province, Torres, Brazil. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 237-238, 97-111.
- Hartmann, L.A., Baggio, S.B., Duarte, S.K., 2013. Decoding geochemical and gamma-spectrometric signatures from lavas and sand injectites at the base of the

- Paraná volcanic province, Novo Hamburgo, Brazil. *International Geology Review* 55, 510-524.
- Iwashita, F., Frieder, M.J., Souza Filho, C.R., Fraser, S.J., 2011. Using self-organizing maps to analyze high dimensional geochemistry data across Paraná, Brazil. In: *Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto. Curitiba. Anais INPE* 15, 5729-5736.
- Jensen, A., 1982. The distribution of Cu across three basaltic lava flows from the Faeroe Islands. *Bulletin of the Geological Society of Denmark* 31, 1-10.
- Keays, R.R., Lightfoot, P.C., 2002. Exploration for Platinum-Group Element (PGE) Deposits in Mafic and Ultramafic Rocks. Billings, Montana, 9th International Platinum Symposium July, 25-29.
- Krauskopf, K.B., 1957. The heavy metal content of magmatic vapor at 600 °C. *Economic Geology* 52, 786-807.
- LeHuray, A.P., 1989. Native copper in ODP site 642 tholeiites: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 104, 411-417.
- Li, H.M., Mao, J.W., Xu, Z.B., Chen, Y.C., Zhang, C.Q., Xu, H., 2004. Characteristics of copper mineralization distributed in huge Emeishan basalt district of northeast Yunnan province and west Guizhou province: *Acta Geoscientia Sinica*. (in Chinese with English abstract) 25, 495-502.
- Licht, O.A.B., Kirchner, C.A., Romanini, S.J., 2006. Geochemistry of active sediment drainage. In: Wildner, W., Brito, R.S.C., Licht, O.A.B., Arioli, E.E. (Coords.), *Geology and Mineral Resources of South West of Paraná State*, 50-65 (in Portuguese).
- Milani, E., 1997. Tectono-stratigraphic evolution of the Paraná Basin and its relationship with the geodynamics of the Phanerozoic South-West Gondwana. PhD thesis, Graduate Program in Geosciences. Institute of Geosciences. Federal University of Rio Grande do Sul. 255 p. (in Portuguese with English abstract).
- Milani, E., 2003. Stratigraphy of the Paraná Basin - Some methodological considerations. In: *Meeting on the stratigraphy of the Rio Grande do Sul: shields and basins*. Federal University of Rio Grande do Sul 18-21.
- Morteani, G., Kostitsyn, Y., Preinfalk, C., Gilg, H.A., 2010. The genesis of the amethyst geodes at Artigas (Uruguay) and the paleohydrology of the Guaraní aquifer: structural, geochemical, oxygen, carbon, strontium isotope and fluid inclusion study. *International Journal of Geological Sciences* 99, 927-947.

- Nakamura, K., Shybuya, A., Masuta, K., Murakami, T., Wildner, W., Dias, A.A., Kirchner, C.A., Lessa, N., 2002. Mineral exploration in the Paraná Basin area, the Federal Republic of Brazil, phase I. Rio de Janeiro, Metal Mining Agency of Japan - MMAJ; Geological Survey of Brazil - CPRM.
- Nakamura, K., Shybuya, A., Masuta, K., Murakami, T., Wildner, W., 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 - JMEEC; Geological Survey of Brazil - CPRM.
- Peate, D.W., Hawkesworth, C.J., Mantovani, M.M.S., 1992. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): Classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin of Volcanology* 55, 119-139.
- Peate, D.W., 1997. The Paraná Province. In: Mahoney J.J., Coffin M.F., editors. *Large Igneous Provinces Continental, oceanic and planetary flood volcanism. Geophys. Monogr.*, 100, pp 217-245.
- Peate, D.W., Hawkesworth, C.J., Mantovani, M.S.M., Rogers, N.W., Turner, S.P., 1999. Petrogenesis and stratigraphy of the high-Ti/Y Urubuci magma type in the Paraná flood basalt province and implications for the nature of Dupal-type mantle in the south Atlantic region. *Journal of Petrology* 40, 451-473.
- Pinto, V.M., Hartmann, L.A., Wildner, W., 2011a. Epigenetic hydrothermal origin of native copper and supergene enrichment in the Vista Alegre district, Paraná basaltic province, southernmost Brazil. *International Geology Review* 53, 1163–1179.
- Pinto, V.M., Hartmann, L.A., 2011b. Flow-by-flow chemical stratigraphy and evolution of thirteen Serra Geral Group basalt flows from Vista Alegre, southernmost Brazil. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences* 83, 425-440.
- Renner, L.C., Hartmann, L.C., Wildner, W., Massonne, H.J., Theye, T., 2010. Geochemistry of Cretaceous basaltic sills along the Southeastern and Northern borders of the Parana basin, Brazil. *Journal Pesquisas em Geociências*. In PhD thesis, Graduate Program in Geosciences. Institute of Geosciences. Federal University of Rio Grande do Sul 91-120.
- Shenberger, D.M., Barnes, H.L., 1989. Solubility of gold in aqueous sulfide solutions from 150 to 350° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 269-278.
- Szubert, E.C., Grazia, C.A., Shintaku, I., 1979. Copper project in Itapiranga, CPRM-Geological Survey of Brazil, Porto Alegre, RS, Brazil. 474 p. (in Portuguese).

- Turner, S.P., Kirstein, L.A., Hawkesworth, C.J., Peate, D.W., Hallinan, S., Mantovani, M.S.M., 1999. Petrogenesis of an 800 m lava sequence in eastern Uruguay: Insights into magma chamber processes beneath the Paraná flood basalt province. *Journal of Geodynamics* 28, 471–487.
- Ulrich, T., Günther, D., Heinrich, C.A., 1999. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits. *Nature* 399, 676-679.
- Wildner, W., Arioli, E.E., Licht, O.A.B., Costa, V.S., Carrilho, J.C., Longo, E.G., Cantarino, S.C., Sander, A., Perrota, M., Souza Filho, C.R., 2006. Geologia e Petrografia. In: Wildner, W., Brito, R.S.C., Licht, O.A.B., Arioli, E.E. (Coords.), *Geologia e Recursos Minerais do Sudoeste do Estado do Paraná*, 9-35.
- Wildner, W., Sander, A., 2006. Características litogeoquímicas do magmatismo. In: Wildner, W., Brito, R.S.C., Licht, O.A.B., Arioli, E.E. (Coords.), *Geologia e Recursos Minerais do Sudoeste do Estado do Paraná*, 36-42.
- Williams-Jones, A.E., Heinrich, C.A., 2005. Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits. *Economic Geology* 100, 1287-1312.
- Williams-Jones, A.E., Migdisov, A.A., 2007. The solubility of gold in crude oil: implications for ore genesis. In: Andrew C.J et al, editors. Dublin: Proceedings of the 9th Biennial SGA Meeting. Millpress, 765-768.
- Williams-Jones, A.E., Bowell, R.J., Migdisov, A.A., 2009. Gold in Solution. *Elements* 5, 281-287.
- Winchester, J.A., Floyd, P.A., 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology* 20, 325–343.
- Zhu, B.Q., Hu, Y.G., Zhang, Z.W., Cui, X.J., Dai, T.M., Chen, G.H., Peng, J.H., Sun, Y.G., Liu, D.H., Chang, X.Y., 2007. Geochemistry and geochronology of native copper mineralization related to the Emeishan flood basalts, Yunnan Province, China. *Ore Geology Reviews* 32, 366-380.

Appendix 1. Chemical analyses of volcanic rocks from the Realeza region. Oxides in wt.%, trace elements in ppm except Au in ppb. Below detection limit in ppm: Be <1, Bi <0.11, Cd <0.1, W <0.5, Hg <0.01, Sb <0.1, Se <0.5, Tl <0.1; (-) = below detection limit in ppm: As <0.5, Sn <1, Cs <0.1, Ag <0.1, Au <0.5 (in ppb). All sample numbers have an RM prefix.

Sample	1 ^b	2A ^a	2B ^c	3 ^b	4 ^b	5 ^b	6A ^c	6B ^b	7 ^b	8 ^b	9 ^b	10 ^b	11 ^b
SiO ₂	48.43	47.77	51.91	49.86	49.52	47.80	56.20	48.19	49.78	47.98	48.16	49.30	47.99
TiO ₂	2.29	1.92	1.81	2.14	1.92	2.23	1.75	2.18	2.20	2.25	1.98	1.95	1.98
P ₂ O ₅	0.25	0.20	0.28	0.24	0.21	0.26	0.19	0.26	0.20	0.24	0.21	0.21	0.21
Al ₂ O ₃	12.65	13.13	13.21	12.83	12.84	13.14	11.50	13.43	12.76	13.05	13.13	13.09	13.02
Fe ₂ O ₃	14.77	14.52	14.30	14.13	14.37	14.61	11.84	14.01	14.16	14.08	14.50	14.18	14.31
K ₂ O	1.00	0.57	1.23	1.03	1.16	1.00	1.33	0.77	0.96	1.23	0.86	0.94	0.70
CaO	9.40	9.66	6.66	9.73	9.48	9.72	6.30	10.08	9.80	9.57	9.66	10.00	9.61
Na ₂ O	2.23	2.49	3.54	2.34	2.48	2.46	2.85	2.57	2.31	2.22	2.62	2.30	2.18
MgO	5.46	6.19	3.22	5.31	5.50	5.77	4.40	5.82	5.42	6.13	5.50	5.86	6.26
MnO	0.21	0.18	0.22	0.19	0.19	0.19	0.13	0.19	0.23	0.20	0.18	0.20	0.20
Cr ₂ O ₃	0.016	0.023	0.017	0.016	0.021	0.016	0.013	0.015	0.014	0.015	0.016	0.015	0.015
LOI	3.0	3.0	3.3	1.8	2.0	2.4	3.2	2.1	1.8	2.7	2.8	1.6	3.2
Sum	99.67	99.66	99.72	99.65	99.68	99.65	99.74	99.64	99.65	99.67	99.65	99.67	99.65
Ba	333	352	337	378	305	362	262	407	356	368	333	327	317
Ce	42.3	38.10	49.2	49.5	37.2	48.5	50.7	46.4	46.7	47.2	40.7	39.8	39.3
Co	43.2	48.5	43.6	43.3	46.5	45.1	30.9	46.8	57.6	52.3	44.4	45.6	46.2
Cs	0.7	0.1	0.1	0.3	0.2	0.2	1.3	0.4	0.1	0.4	0.1	0.2	-
Dy	4.86	6.36	7.68	7.76	5.66	6.0	5.34	5.61	5.69	5.94	5.45	5.66	5.12
Er	2.68	3.59	4.41	3.82	3.19	2.94	3.00	2.91	3.17	3.07	2.87	2.75	2.65
Eu	1.73	1.95	2.07	2.58	1.70	2.10	1.87	1.94	1.94	2.00	1.77	1.69	1.77
Ga	18.6	20.1	20.3	20.0	19.7	21.8	17.4	21.2	21.5	21.1	20.5	19.9	19.6
Gd	5.89	7.18	8.47	9.21	5.84	6.89	6.67	6.46	6.77	6.64	5.98	5.85	5.84
Hf	4.3	4.0	4.5	4.8	4.0	4.8	4.2	5.4	4.1	4.7	4.2	3.6	3.9
Ho	0.87	1.22	1.46	1.40	1.04	1.08	1.07	0.98	1.05	1.04	1.04	1.02	0.95
La	19.5	20.2	37.8	31.7	18.3	23.6	27.6	22.8	21.4	21.8	19.7	19.1	17.7
Lu	0.36	0.47	0.53	0.47	0.41	0.38	0.43	0.37	0.42	0.40	0.36	0.38	0.35
Nb	15.2	11.6	12.0	15.3	11.7	16.0	13.9	14.5	14.1	14.7	12.5	12.7	12.1
Nd	25.4	26.0	30.7	35.5	22.9	29.0	28.5	26.0	26.1	27.6	23.9	23.3	22.5
Pr	5.62	5.72	7.94	8.44	5.25	6.77	7.19	6.27	6.24	6.42	5.52	5.37	5.32
Rb	21.9	9.4	18.1	24.1	31.8	22.8	55.3	18.4	19.1	23.1	13.3	19.7	7.5
Sc	37	39	37	37	39	38	30	38	39	38	39	38	39
Sm	5.30	5.73	6.42	7.78	5.14	6.05	5.78	5.78	5.90	5.81	5.16	5.36	5.08
Sn	1	-	1	1	1	1	1	1	1	1	-	1	-
Sr	367	321	259	402	321	400	263	434	379	368	322	346	326
Ta	0.8	0.8	0.7	0.9	0.6	1.0	0.8	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8
Tb	0.79	0.98	1.12	1.23	0.82	0.94	0.89	0.87	0.88	0.88	0.82	0.82	0.77
Th	2.3	2.3	3.6	2.5	2.3	2.3	2.3	2.0	2.4	2.6	2.1	1.9	2.0
Tm	0.38	0.51	0.58	0.54	0.42	0.41	0.44	0.42	0.45	0.43	0.41	0.39	0.37
U	0.4	0.4	1.7	0.5	0.5	0.4	0.9	0.5	0.5	0.6	0.4	0.3	0.3
V	509	546	374	491	485	520	267	457	482	476	564	431	470
Y	27.3	36.0	58.7	42.6	29.7	30.3	31.5	30.5	31.9	28.4	28.8	27.8	27.2
Yb	2.37	3.34	3.72	3.47	2.66	2.76	2.97	2.70	2.98	2.74	2.72	2.42	2.52
Zr	155	128	158	176	143	168	154	162	170	174	154	153	150
Ag	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
As	-	-	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	4.6	1.1	-	2.8	3.6	2.5	12.0	3.2	3.9	3.4	1.2	5.6	2.2
Cu	109	129	160	113	148	117	110	200	236	66	202	170	273
Mo	0.5	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.2	0.5	0.5	0.4	0.3	0.3	0.2
Ni	25.2	27.4	47.4	30.1	30.4	32.4	29.7	33.0	36.9	28.6	29.2	21.9	22.8
Pb	1.8	2.3	3.2	1.1	1.7	1.2	3.0	1.8	1.1	1.1	1.3	1.1	1.5
Zn	51	62	81	54	62	67	62	72	61	66	57	46	48

(^a) = Samples of amygdaloidal basalt; (^b) = Samples of massive basalt; (^c) = Samples of breccias

Appendix 2. Chemical analyses of volcanic rocks from the Realeza region. Oxides in wt.%, trace elements in ppm except Au in ppb. Below detection limit in ppm: Be <1, Bi <0.11, Cd <0.1, W <0.5, Hg <0.01, Sb <0.1, Se <0.5, Tl <0.1; (-) = below detection limit in ppm: As <0.5, Sn <1, Cs <0.1, Ag <0.1, Au <0.5 (in ppb). All sample numbers have an RM prefix.

Sample	12 ^b	13A ^a	13B ^b	13C ^a	14 ^b	15 ^b	16A ^a	16B ^b	16C ^a	17 ^b	18 ^b	19 ^b	20 ^b
SiO ₂	48.89	48.26	48.91	47.50	48.89	48.68	46.43	46.70	46.99	49.71	49.48	49.10	49.64
TiO ₂	1.85	1.89	1.95	1.96	1.91	1.97	1.99	2.01	2.01	1.98	1.81	1.53	1.67
P ₂ O ₅	0.18	0.21	0.21	0.22	0.20	0.22	0.21	0.24	0.22	0.19	0.18	0.15	0.17
Al ₂ O ₃	13.26	13.33	13.12	13.26	13.23	13.19	13.49	13.53	13.77	13.14	13.59	13.72	13.54
Fe ₂ O ₃	13.75	14.35	14.44	14.20	14.19	14.41	14.95	14.69	14.57	14.05	13.50	12.46	13.11
K ₂ O	0.78	0.99	1.40	1.26	0.79	0.89	0.76	0.65	0.61	1.02	0.89	0.71	0.53
CaO	10.18	8.41	8.62	8.34	10.01	9.84	9.11	9.85	9.66	9.71	10.06	11.07	10.66
Na ₂ O	2.23	2.73	2.63	2.65	2.22	2.22	2.30	2.41	2.46	2.48	2.22	2.10	2.22
MgO	6.20	4.96	5.14	5.73	6.03	5.99	5.73	5.89	5.82	5.89	6.20	7.18	6.21
MnO	0.20	0.17	0.21	0.15	0.19	0.20	0.26	0.19	0.18	0.19	0.17	0.19	0.20
Cr ₂ O ₃	0.018	0.017	0.016	0.017	0.016	0.015	0.015	0.014	0.017	0.016	0.018	0.032	0.024
LOI	2.1	4.4	3.0	4.4	2.0	2.0	4.4	3.5	3.4	1.3	1.5	1.4	1.7
Sum	99.69	99.69	99.68	99.67	99.67	99.66	99.68	99.67	99.67	99.68	99.68	99.69	99.70
Ba	305	331	341	322	401	335	269	298	267	345	285	223	257
Ce	37.2	38.2	40.9	39.3	38.6	39.3	40.7	41.1	40.9	43.0	36.2	29.1	33.4
Co	45.6	43.2	43.3	44.4	46.9	47.4	49.8	46.7	42.6	45.1	46.6	46.6	45.2
Cs	0.3	0.2	0.1	0.1	0.3	0.4	0.1	0.2	-	0.1	-	-	0.4
Dy	4.87	4.97	5.31	5.24	4.79	5.39	5.06	5.57	5.59	6.01	5.06	4.27	4.85
Er	2.62	2.55	2.98	2.61	2.85	2.72	2.71	2.78	2.77	3.08	2.52	2.23	2.39
Eu	1.63	1.63	1.73	1.80	1.67	1.72	1.68	1.81	1.79	1.88	1.59	1.39	1.48
Ga	20.2	21.1	19.4	20.0	20.2	20.4	19.9	19.5	19.9	19.5	18.3	18.1	18.1
Gd	5.52	5.23	5.73	5.89	5.39	5.84	5.86	6.12	6.09	6.61	5.25	4.61	5.02
Hf	3.7	3.9	4.0	4.1	4.0	3.9	4.2	4.0	4.4	4.3	3.6	2.9	3.3
Ho	0.84	0.86	1.01	0.92	0.91	0.94	0.96	0.97	1.03	1.09	0.90	0.75	0.84
La	17.5	18.1	19.3	18.7	18.8	19.6	18.6	19.8	20.4	16.4	13.2	15.7	15.3
Lu	0.30	0.33	0.38	0.36	0.35	0.36	0.33	0.38	0.38	0.40	0.33	0.27	0.32
Nb	11.7	12.2	13.0	11.8	12.7	12.3	12.4	12.4	13.2	10.3	8.6	9.7	9.9
Nd	20.9	21.2	22.0	22.9	22.2	24.7	24.4	25.1	25.7	27.3	21.1	17.7	20.1
Pr	4.98	5.11	5.50	5.45	5.20	5.48	5.57	5.66	5.63	5.87	4.93	3.94	4.62
Rb	15.1	21.8	32.6	30.7	17.9	18.2	9.7	9.5	7.9	22.1	15.7	13.3	17.3
Sc	38	39	39	39	39	39	39	40	40	39	39	41	40
Sm	4.75	4.85	5.20	5.28	4.90	5.30	5.30	5.43	5.18	5.62	4.86	4.04	4.34
Sn	1	1	-	1	1	1	-	-	1	1	-	-	-
Sr	348	328	312	321	356	354	346	361	352	348	334	316	333
Ta	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.9	0.7	0.8	0.7	0.6	0.5	0.7
Tb	0.75	0.73	0.80	0.83	0.77	0.80	0.79	0.83	0.83	0.88	0.74	0.62	0.68
Th	1.9	2.0	2.1	2.3	2.1	2.1	2.4	2.0	2.0	2.3	2.1	2.1	2.4
Tm	0.37	0.36	0.40	0.37	0.37	0.40	0.37	0.41	0.41	0.43	0.36	0.29	0.33
U	0.3	0.5	0.6	0.7	0.3	0.3	0.7	0.5	0.5	0.4	0.3	0.3	0.3
V	433	401	473	448	449	461	420	447	429	443	416	388	401
Y	26.0	23.9	27.9	26.3	25.2	27.3	25.4	28.3	28.4	32.4	25.8	21.9	23.9
Yb	2.47	2.43	2.54	2.44	2.60	2.61	2.30	2.50	2.72	2.68	2.45	2.08	2.38
Zr	141	151	156	155	144	155	165	147	152	158	137	112	123
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
As	-	0.6	1.4	1.8	-	-	1.4	-	-	-	-	-	-
Au	3.6	11.0	1.1	1.8	1.1	3.4	4.6	1.9	4.2	2.2	7.7	5.6	3.5
Cu	87	113	92	127	56	209	186	140	132	76	207	175	181
Mo	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.4	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.3
Ni	24.0	33.1	30.0	35.5	23.0	25.6	33.0	30.4	33.6	25.9	34.4	36.0	38.1
Pb	1.3	1.4	1.0	1.0	1.4	1.4	3.2	1.9	2.5	0.8	0.9	1.1	1.4
Zn	31	57	51	75	30	54	72	72	68	57	52	44	53

(^a) = Samples of amygdaloidal basalt; (^b) = Samples of massive basalt; (^c) = Samples of breccias.

Appendix 3. Chemical analyses of volcanic rocks from the Realeza region. Oxides in wt.%, trace elements in ppm except Au in ppb. Below detection limit in ppm: Be <1, Bi <0.11, Cd <0.1, W <0.5, Hg <0.01, Sb <0.1, Se <0.5, Tl <0.1; (-) = below detection limit in ppm: As <0.5, Sn <1, Cs <0.1, Ag <0.1, Au <0.5 (in ppb), * = 24D1. All sample numbers have an RM prefix.

Sample	21A ^b	21B ^c	21X ^c	22 ^b	23A ^b	23B ^c	23X ^c	23C ^c	24A ^a	24B ^c	24C ^c	24D ^d	* ^d
SiO ₂	47.73	48.56	47.07	48.47	48.39	53.02	49.21	47.53	47.99	52.57	48.99	78.55	78.98
TiO ₂	1.64	1.71	1.80	2.03	2.33	1.73	2.41	2.35	2.09	2.03	2.09	0.61	0.76
P ₂ O ₅	0.16	0.19	0.19	0.22	0.24	0.25	0.26	0.31	0.24	0.22	0.22	0.11	0.14
Al ₂ O ₃	13.49	14.04	14.30	13.23	12.65	11.69	12.82	13.69	12.62	12.48	12.83	6.99	6.62
Fe ₂ O ₃	12.94	13.60	13.84	14.28	15.57	12.41	15.81	16.24	13.84	13.51	14.92	3.82	3.38
K ₂ O	0.37	0.82	0.45	0.75	0.61	0.80	1.40	1.51	0.46	0.94	0.39	1.49	1.61
CaO	11.02	8.24	10.76	9.82	9.30	6.13	8.62	7.18	7.93	6.79	9.37	1.73	1.49
Na ₂ O	1.95	2.60	2.20	2.13	2.19	1.81	2.40	2.64	1.66	2.03	2.15	0.92	0.88
MgO	6.74	4.92	6.03	6.45	5.28	4.29	4.40	3.41	5.32	3.42	5.47	1.34	1.63
MnO	0.20	0.20	0.15	0.20	0.21	0.17	0.20	0.15	0.18	0.22	0.20	0.18	0.18
Cr ₂ O ₃	0.025	0.024	0.026	0.024	0.009	0.016	0.009	0.008	0.010	0.008	0.008	0.005	0.010
LOI	3.4	4.8	2.9	2.1	2.9	7.4	2.1	4.7	7.4	5.5	3.1	4.1	4.1
Sum	99.69	99.73	99.71	99.68	99.70	99.74	99.68	99.73	99.72	99.74	99.72	99.84	99.75
Ba	190	249	189	260	305	284	329	339	238	369	245	609	560
Ce	33.4	34.7	30.0	36.0	40.8	36.8	43.9	49.0	43.7	49.3	42.6	40.2	61.6
Co	42.9	44.9	40.4	42.4	38.8	33.7	42.1	30.7	41.7	36.4	42.9	9.8	11.3
Cs	0.7	0.3	0.4	0.2	0.1	0.2	0.3	0.2	0.2	0.4	0.3	1.4	1.0
Dy	4.43	4.84	4.76	5.24	6.01	5.52	6.71	6.17	6.12	6.08	6.68	3.46	4.71
Er	2.40	2.45	2.28	2.82	3.32	2.79	3.36	3.65	3.31	3.49	3.93	1.78	2.31
Eu	1.44	1.49	1.47	1.58	1.81	1.56	1.87	1.85	1.71	1.73	1.85	0.82	0.96
Ga	17.1	17.5	17.6	16.9	18.1	15.8	19.6	17.6	21.5	19.9	20.8	10.3	7.2
Gd	4.72	5.07	4.79	5.54	6.62	5.77	6.78	6.65	5.96	6.16	6.55	3.77	4.90
Hf	3.2	3.5	3.2	3.6	4.1	3.9	4.9	4.8	4.1	5.1	4.1	4.3	8.6
Ho	0.81	0.89	0.79	0.99	1.16	0.99	1.20	1.19	1.17	1.27	1.35	0.63	0.87
La	15.3	16.4	14.1	16.1	19.8	19.2	21.1	24.6	21.6	24.1	23.3	17.7	24.8
Lu	0.30	0.31	0.30	0.37	0.44	0.37	0.47	0.47	0.49	0.52	0.53	0.27	0.36
Nb	9.9	9.9	9.7	11.8	13.6	11.3	13.3	13.2	14.4	14.6	12.2	10.9	12.8
Nd	19.1	21.6	20.1	20.0	25.0	22.2	27.4	26.2	23.7	21.9	24.0	17.8	26.2
Pr	4.35	4.85	4.27	4.90	5.85	5.34	6.15	6.25	5.66	6.10	5.74	4.66	6.57
Rb	12.0	14.2	9.1	11.5	7.1	11.4	35.1	25.6	8.6	16.2	9.6	40.6	40.0
Sc	40	41	42	42	41	35	41	40	37	35	40	9	7
Sm	4.16	4.47	4.42	4.83	5.67	5.07	5.86	5.58	5.52	5.73	5.58	3.93	5.08
Sn	-	-	-	-	1	-	1	-	2	1	2	2	1
Sr	337	284	332	262	270	307	256	297	301	378	310	271	205
Ta	0.5	0.6	0.6	0.7	0.7	0.6	0.8	0.8	0.8	0.9	0.7	0.7	1.0
Tb	0.65	0.71	0.65	0.79	0.92	0.79	0.95	0.97	0.96	0.96	1.03	0.55	0.70
Th	1.6	1.7	1.7	1.9	2.4	2.5	2.5	2.6	2.5	3.4	2.0	5.6	9.7
Tm	0.32	0.36	0.33	0.39	0.47	0.40	0.49	0.49	0.51	0.56	0.56	0.25	0.36
U	0.3	1.7	1.1	0.4	0.3	1.9	0.9	3.6	0.7	0.9	0.4	1.1	1.9
V	406	314	408	404	447	227	463	398	391	294	422	88	60
Y	21.9	24.9	22.1	28.2	31.6	29.3	33.9	31.6	31.8	32.0	36.2	18.3	24.4
Yb	2.14	2.18	2.14	2.66	3.15	2.66	3.22	3.24	3.27	3.17	3.35	1.83	2.51
Zr	123	128	120	141	166	147	176	165	155	163	139	158	332
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	0.2
As	-	-	-	-	-	-	-	0.7	-	-	-	0.8	0.7
Au	3.3	-	2.3	2.6	3.6	-	0.9	10.7	-	-	1.4	478.5	163.4
Cu	166	155	111	246	90	163	333	202	180	177	92	49	123
Mo	0.4	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	0.3	0.6	0.1	<0.1	0.3	0.2	0.1
Ni	38.6	54.8	34.4	28.3	15.5	44.5	17.2	34.5	24.3	24.6	15.4	13.5	19.9
Pb	2.3	2.0	1.9	1.4	2.2	3.3	1.5	2.1	3.5	3.3	2.2	4.9	5.8
Zn	53	61	46	47	38	65	42	76	57	60	22	23	41

(^a) = Samples of amygdaloidal basalt; (^b) = Samples of massive basalt; (^c) = Samples of breccias; (^d) = Samples of sandstone.

Appendix 4. Chemical analyses of volcanic rocks from the Realeza region. Oxides in wt.%, trace elements in ppm except Au in ppb. Below detection limit in ppm: Be <1, Bi <0.11, Cd <0.1, W <0.5, Hg <0.01, Sb <0.1, Se <0.5, Tl <0.1; (-) = below detection limit in ppm: As <0.5, Sn <1, Cs <0.1, Ag <0.1, Au <0.5 (in ppb), * = 24E1. All sample numbers have an RM prefix.

Sample	24X ^c	24E ^d	* ^d	24F ^b	24G ^d	24H ^d	24I ^d	24J ^c	24K ^d	24L ^d	24N ^d	24O ^d	24P ^a
SiO ₂	48.74	80.51	82.15	81.69	76.47	75.06	80.12	54.87	48.34	74.57	70.03	75.97	54.16
TiO ₂	1.97	0.51	0.50	0.53	0.73	0.68	0.53	1.51	1.97	0.73	0.83	0.73	1.84
P ₂ O ₅	0.23	0.10	0.13	0.11	0.13	0.11	0.09	0.20	0.21	0.14	0.17	0.13	0.23
Al ₂ O ₃	12.87	6.18	5.92	6.12	9.04	8.57	7.28	11.21	13.50	9.50	11.31	8.61	12.21
Fe ₂ O ₃	14.71	0.10	3.04	3.30	4.25	4.87	3.19	10.97	13.71	4.81	5.75	4.54	13.64
K ₂ O	1.28	1.54	1.51	3.18	3.77	3.70	4.07	1.21	0.35	5.17	5.48	3.82	1.17
CaO	8.31	1.20	1.11	0.99	0.22	1.16	0.86	6.82	10.33	0.60	0.76	0.65	7.47
Na ₂ O	2.38	0.77	0.75	0.63	0.73	1.15	0.58	1.66	1.93	0.43	1.08	0.92	2.39
MgO	4.75	1.18	1.11	0.88	1.07	1.16	0.66	4.96	6.58	0.68	0.97	1.35	3.62
MnO	0.20	0.16	0.07	0.07	0.05	0.10	0.11	0.17	0.20	0.07	0.10	0.09	0.20
Cr ₂ O ₃	0.008	0.006	0.007	0.008	0.014	0.007	0.006	0.017	0.024	0.010	0.012	0.011	0.009
LOI	4.3	3.9	3.5	2.3	3.3	3.2	2.3	6.1	2.6	3.0	3.2	3.0	2.8
Sum	99.73	99.78	99.82	99.82	99.75	99.76	99.82	99.75	99.75	99.71	99.70	99.78	99.74
Ba	270	640	473	407	481	722	599	592	206	645	648	475	406
Ce	41.8	25.6	30.9	36.4	87.0	47.6	40.3	36.2	35.8	88.0	96.3	51.3	40.1
Co	38.6	6.6	6.1	4.8	7.6	10.0	4.3	31.7	42.4	8.8	19.9	10.6	37.0
Cs	0.2	2.0	1.9	0.6	1.1	1.2	0.8	0.4	0.4	0.5	0.3	1.3	0.1
Dy	6.01	2.45	2.41	2.59	22.08	3.86	3.60	5.00	5.11	30.47	19.92	13.27	7.15
Er	3.26	1.42	1.34	1.49	11.94	2.16	1.81	2.80	2.99	17.68	10.77	7.10	4.46
Eu	1.71	0.58	0.60	0.68	6.89	1.06	0.86	1.39	1.61	7.82	5.84	4.06	1.82
Ga	20.3	7.7	7.2	6.7	9.1	8.4	7.2	13.6	17.0	10.3	11.9	8.3	16.6
Gd	5.59	2.64	2.76	3.00	25.75	4.28	3.73	5.43	5.61	31.63	23.52	15.80	7.50
Hf	4.1	3.4	4.5	5.1	5.8	4.9	4.8	3.5	3.4	5.6	4.8	4.8	3.4
Ho	1.23	0.51	0.52	0.53	4.52	0.77	0.68	0.99	1.06	6.31	3.99	2.66	1.48
La	19.6	14.7	16.8	16.5	137.1	20.6	19.4	20.7	17.0	78.6	87.1	77.8	29.0
Lu	0.44	0.22	0.20	0.20	1.59	0.28	0.27	0.38	0.42	2.22	1.36	0.89	0.55
Nb	13.5	8.5	9.0	9.5	13.3	11.8	9.7	9.4	10.0	13.7	14.6	12.2	10.3
Nd	22.8	13.6	15.9	15.2	126.8	22.8	21.2	21.3	21.1	100.8	103.0	69.6	26.2
Pr	5.24	3.43	3.93	4.18	31.95	5.65	4.85	5.23	4.62	22.67	23.23	18.14	6.31
Rb	32.0	57.2	46.4	59.2	77.4	66.7	65.8	21.9	9.4	88.0	103.5	77.8	18.5
Sc	40	7	6	6	9	9	6	29	38	10	12	10	35
Sm	5.10	2.65	2.86	3.09	23.67	4.34	3.96	4.72	4.70	24.41	20.12	14.32	5.69
Sn	2	-	-	-	1	2	-	-	-	-	2	-	-
Sr	297	206	231	156	113	289	201	314	293	149	180	115	293
Ta	0.7	0.6	0.5	0.6	0.9	0.8	0.7	0.6	0.7	1.0	0.9	0.8	0.6
Tb	0.92	0.37	0.40	0.41	3.52	0.65	0.54	0.79	0.81	4.81	3.23	2.19	1.09
Th	2.1	4.9	5.3	6.2	7.4	6.8	6.1	2.5	2.0	8.2	8.4	7.0	2.5
Tm	0.48	0.22	0.22	0.25	1.70	0.32	0.27	0.40	0.45	2.47	1.46	1.00	0.60
U	0.5	1.5	0.9	1.1	1.4	1.5	1.3	3.0	0.7	1.3	1.4	1.3	0.6
V	368	63	47	52	56	61	39	250	428	64	88	81	325
Y	31.6	13.9	13.7	15.1	149.1	20.5	19.3	28.7	30.6	206.0	124.3	86.2	55.5
Yb	2.97	1.44	1.33	1.67	9.55	2.08	1.63	2.59	2.64	14.73	8.71	6.09	3.64
Zr	140	121	147	165	205	171	171	124	129	191	177	174	133
Ag	-	0.2	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-
As	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	0.6	0.8	42.3	5.2	-	1.3	1.1	-	2.4	-	-	-	-
Cu	143	107	55	52	207	110	30	144	229	125	173	175	153
Mo	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.5	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Ni	25.1	14.5	16.7	7.3	23.9	16.3	9.5	47.7	28.4	18.7	40.4	31.0	23.3
Pb	1.3	4.2	4.7	4.6	3.8	9.1	2.9	3.3	2.4	5.5	2.9	5.3	1.3
Zn	62	33	27	18	30	43	13	64	54	52	44	38	61

(^a) = Samples of amygdaloidal basalt; (^b) = Samples of massive basalt; (^c) = Samples of breccias; (^d) = Samples of sandstone.

Appendix 5. Chemical analyses of volcanic rocks from the Realeza region. Oxides in wt.%, trace elements in ppm except Au in ppb. Below detection limit in ppm: Be <1, Bi <0.11, Cd <0.1, W <0.5, Hg <0.01, Sb <0.1, Se <0.5, Tl <0.1; (-) = below detection limit in ppm: As <0.5, Sn <1, Cs <0.1, Ag <0.1, Au <0.5 (in ppb). All sample numbers have an RM prefix.

Sample	24R ^a	25A ^b	25B ^a	26A ^b	26B ^c	27A ^a	27B ^d	27C ^b	27D ^b	27E ^d	27F ^b	27G ^b	27X ^d
SiO ₂	47.14	49.63	49.76	49.08	48.15	47.89	80.02	49.00	48.19	82.18	54.69	50.29	70.73
TiO ₂	1.94	2.05	2.04	2.02	2.11	2.12	0.47	2.06	1.98	0.46	1.70	2.10	0.95
P ₂ O ₅	0.23	0.23	0.23	0.23	0.24	0.23	0.10	0.24	0.23	0.10	0.23	0.25	0.16
Al ₂ O ₃	12.69	12.62	12.65	12.74	13.43	12.75	6.84	12.55	13.30	6.05	11.27	12.89	9.28
Fe ₂ O ₃	14.67	14.59	14.73	14.73	15.29	14.39	3.12	14.98	14.65	3.22	12.30	14.33	5.79
K ₂ O	0.66	0.70	2.18	0.69	1.69	0.39	1.82	0.68	0.82	1.81	3.76	0.67	1.95
CaO	8.64	9.37	7.68	9.37	8.50	9.06	0.98	9.28	9.16	1.04	5.20	9.42	2.57
Na ₂ O	1.92	2.24	2.23	2.27	2.60	1.90	0.74	2.15	2.13	0.72	1.45	2.22	1.25
MgO	6.16	5.32	4.71	5.22	4.70	5.86	1.33	5.32	5.12	0.98	3.97	5.32	2.03
MnO	0.22	0.24	0.19	0.20	0.21	0.19	0.08	0.22	0.19	0.04	0.13	0.23	0.06
Cr ₂ O ₃	0.008	0.007	0.007	0.008	0.008	0.010	0.007	0.007	0.009	0.007	0.007	0.010	0.012
LOI	5.5	2.7	3.3	3.1	2.8	4.9	4.3	3.2	3.9	3.2	5.1	2.0	5.0
Sum	4.94	99.70	99.74	99.71	99.73	99.72	99.83	99.73	99.74	99.79	99.77	99.76	99.78
Ba	274	320	293	275	321	206	486	301	204	432	371	313	462
Ce	42.4	42.2	43.1	40.1	43.9	40.5	31.9	42.8	42.7	29.6	48.3	49.4	35.7
Co	42.1	41.9	39.4	42.9	43.0	41.8	8.3	40.5	41.7	5.3	42.7	46.4	13.7
Cs	0.2	1.3	0.6	0.3	0.3	0.2	2.9	1.2	0.2	2.0	0.6	0.3	2.2
Dy	5.70	5.28	5.70	5.42	5.94	5.71	2.54	5.67	5.68	2.97	5.48	6.33	4.21
Er	3.22	3.36	3.35	3.05	3.27	3.12	1.35	2.98	3.47	1.81	2.89	3.32	2.16
Eu	1.63	1.67	1.62	1.63	1.77	1.66	0.71	1.74	1.66	0.71	1.55	1.82	1.03
Ga	18.7	20.4	19.7	19.7	20.0	19.3	9.4	19.5	18.7	8.6	17.0	19.5	13.8
Gd	5.84	5.91	5.95	5.38	5.91	5.82	2.79	5.79	5.74	3.12	5.55	6.39	4.01
Hf	3.3	3.8	3.7	3.8	4.5	4.3	2.4	3.7	3.9	3.6	3.9	4.0	6.2
Ho	1.13	1.17	1.14	1.16	1.07	1.14	0.46	1.07	1.16	0.56	0.93	1.22	0.79
La	20.4	20.1	19.9	19.1	20.2	21.5	15.6	20.3	23.7	22.1	24.5	22.7	21.2
Lu	0.42	0.45	0.49	0.46	0.44	0.48	0.18	0.47	0.48	0.23	0.38	0.45	0.37
Nb	11.6	13.3	13.1	12.6	12.3	13.8	11.5	12.2	12.3	10.6	11.2	12.7	16.1
Nd	21.2	21.2	19.7	21.9	22.3	23.5	13.8	23.2	22.2	14.8	23.8	25.7	20.2
Pr	5.22	5.34	5.32	5.18	5.59	5.47	3.73	5.43	5.42	4.34	5.77	6.13	4.97
Rb	15.7	24.1	74.8	13.2	29.6	7.6	69.5	28.9	26.7	64.0	162.3	18.2	72.1
Sc	38	39	39	39	41	39	6	37	41	6	32	38	13
Sm	4.94	5.46	5.34	5.11	5.32	5.49	2.97	5.13	5.15	3.22	5.43	5.84	3.94
Sn	-	2	2	2	2	1	2	1	2	-	-	-	2
Sr	267	317	275	301	290	286	211	363	285	211	318	315	302
Ta	0.8	0.6	0.7	0.7	0.9	0.7	0.8	0.6	0.9	0.6	0.7	0.7	1.1
Tb	0.84	0.93	0.95	0.87	0.95	0.95	0.40	0.88	0.95	0.46	0.84	0.95	0.64
Th	2.0	2.2	2.3	2.2	2.2	2.3	4.8	2.2	2.2	4.8	2.2	2.3	7.4
Tm	0.45	0.48	0.47	0.46	0.52	0.44	0.20	0.44	0.47	0.25	0.40	0.52	0.35
U	0.3	0.5	0.4	0.4	0.7	0.4	0.9	0.3	0.4	1.0	0.3	0.3	1.6
V	442	414	393	396	367	396	60	473	376	46	361	466	111
Y	30.1	30.4	30.8	29.2	32.2	29.5	13.6	30.2	31.9	17.4	29.7	34.1	23.5
Yb	2.40	3.19	3.00	3.00	2.81	3.23	1.29	2.79	3.00	1.51	2.57	3.07	2.32
Zr	141	145	144	142	151	153	94	148	144	151	133	156	236
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
As	-	0.6	-	-	-	-	0.8	0.8	-	0.9	0.6	0.8	0.7
Au	9.6	4.1	1.5	4.6	1.7	5.1	8.5	6.5	5.5	1.5	4.2	4.8	-
Cu	148	265	148	263	111	103	107	189	171	361	70	176	324
Mo	0.1	0.2	0.1	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	<0.1	0.3	0.3
Ni	21.8	13.6	20.3	18.3	24.4	16.2	24.1	12.0	21.8	10.7	11.9	16.3	18.0
Pb	2.3	1.7	1.1	1.6	0.8	2.5	4.8	1.9	2.3	4.3	3.4	1.5	4.7
Zn	81	43	57	43	65	48	41	44	50	22	60	54	32

(^a) = Samples of amygdaloidal basalt; (^b) = Samples of massive basalt; (^c) = Samples of breccias; (^d) = Samples of sandstone.

Appendix 6. Chemical analyses of volcanic rocks from the Realeza region. Oxides in wt.%, trace elements in ppm except Au in ppb. Below detection limit in ppm: Be <1, Bi <0.11, Cd <0.1, W <0.5, Hg <0.01, Sb <0.1, Se <0.5, Tl <0.1; (-) = below detection limit in ppm: As <0.5, Sn <1, Cs <0.1, Ag <0.1, Au <0.5 (in ppb). All sample numbers have an RM prefix.

Sample	28 ^b	30B ^d	31 ^b	32 ^b	33 ^a	35 ^b	36A ^b	36B ^c	36X ^c	37 ^b	38 ^b	39 ^a
SiO ₂	50.15	79.50	50.84	50.82	46.86	48.91	49.20	43.39	47.47	50.28	50.67	44.21
TiO ₂	2.32	0.54	2.36	2.31	2.08	2.16	2.02	1.78	2.21	2.27	2.31	2.25
P ₂ O ₅	0.24	0.11	0.25	0.25	0.25	0.24	0.23	0.20	0.25	0.24	0.26	0.26
Al ₂ O ₃	12.66	7.41	12.62	12.73	13.07	12.98	12.74	10.87	12.98	12.65	12.65	11.96
Fe ₂ O ₃	15.48	3.83	14.86	15.51	15.22	14.47	14.73	12.13	14.66	15.27	15.52	15.13
K ₂ O	1.08	4.48	1.64	1.24	1.32	0.60	0.66	0.41	1.02	1.27	1.33	1.28
CaO	8.88	0.96	8.55	8.82	7.67	9.48	9.37	10.91	8.58	8.79	8.70	5.11
Mg ₂ O	2.30	0.64	2.45	2.62	2.06	2.16	2.24	1.35	2.05	2.29	2.39	0.86
MgO	5.02	0.84	4.65	4.80	5.28	5.74	5.55	4.83	5.83	5.10	4.88	6.40
MnO	0.24	0.09	0.24	0.23	0.23	0.20	0.22	0.18	0.17	0.23	0.22	0.19
Cr ₂ O ₃	0.009	0.008	0.008	0.009	0.008	0.009	0.008	0.006	0.010	0.009	0.009	0.013
LOI	1.3	1.5	1.2	0.4	5.7	2.7	2.7	13.7	4.5	1.3	0.8	12.0
Sum	99.70	99.91	99.71	99.72	99.72	99.70	99.71	99.71	99.71	99.70	99.71	99.70
Ba	297	317	318	301	327	287	313	285	227	309	318	368
Ce	45.6	46.3	48.3	44.4	46.5	42.8	42.6	36.8	44.9	46.5	47.1	42.2
Co	43.1	7.4	42.5	43.2	43.4	41.1	44.5	36.8	44.6	43.5	41.2	38.4
Cs	0.4	1.2	0.6	0.4	0.3	0.9	1.4	0.2	0.4	2.9	1.1	0.3
Dy	7.03	3.23	6.72	6.63	5.90	6.00	5.98	4.55	6.16	6.61	7.04	6.25
Er	3.92	1.58	3.97	3.68	3.64	3.46	3.34	3.17	3.33	3.89	4.08	3.78
Eu	1.81	0.87	1.95	1.90	1.73	1.76	1.66	1.40	1.68	1.83	1.85	1.77
Ga	21.1	10.7	20.3	20.2	20.3	20.0	19.6	16.0	20.8	19.8	20.5	19.1
Gd	6.56	3.39	6.71	6.51	6.37	5.87	5.89	4.97	5.80	6.10	6.81	6.29
Hf	4.7	3.6	5.0	4.4	3.7	4.2	4.4	3.5	4.3	4.7	4.6	4.8
Ho	1.26	0.54	1.33	1.39	1.17	1.19	1.19	0.98	1.22	1.26	1.32	1.20
La	21.9	19.5	22.2	21.5	22.2	20.2	19.8	17.5	25.2	21.5	22.6	22.4
Lu	0.55	0.23	0.55	0.58	0.48	0.45	0.52	0.43	0.47	0.52	0.55	0.49
Nb	14.8	12.2	15.1	13.7	12.9	13.7	11.9	10.3	14.2	13.4	13.0	13.8
Nd	24.8	18.8	25.4	26.0	24.5	22.2	23.8	18.2	34.3	23.7	27.3	25.2
Pr	5.82	5.20	6.13	6.05	5.51	5.49	5.31	4.45	5.76	5.79	6.03	5.71
Rb	26.8	74.5	58.3	29.1	21.3	15.8	26.4	6.9	19.8	46.4	35.6	20.7
Sc	40	8	39	40	41	40	41	33	41	40	40	39
Sm	5.96	3.62	6.21	5.85	5.68	5.63	5.37	4.51	5.34	5.98	5.87	5.69
Sn	2	-	2	2	1	1	2	1	1	2	2	2
Sr	274	112	271	269	250	307	320	580	281	280	270	205
Ta	0.9	0.9	1.0	0.8	0.9	0.8	0.7	0.7	0.9	0.9	0.8	0.7
Tb	1.06	0.51	1.11	1.10	0.98	0.93	0.92	0.83	0.96	1.05	1.10	1.03
Th	2.6	5.8	2.5	2.4	2.2	2.3	2.2	2.1	2.5	2.3	2.5	2.4
Tm	0.56	0.25	0.59	0.59	0.49	0.46	0.51	0.47	0.50	0.53	0.59	0.54
U	0.6	1.2	0.5	0.5	1.0	0.5	0.4	0.7	0.8	0.6	0.6	1.2
V	447	65	436	434	377	387	401	243	415	422	423	320
Y	35.4	15.6	35.1	36.8	32.1	28.7	32.5	27.0	31.8	34.7	39.1	35.1
Yb	3.29	1.59	3.74	3.57	3.29	2.93	3.03	2.78	3.17	3.49	3.56	3.43
Zr	170	137	180	167	153	154	147	120	160	170	173	168
Ag	0.2	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-
As	-	1.1	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-
Au	1.5	-	3.4	-	-	2.5	1.5	-	-	1.8	0.6	34.4
Cu	201	32	259	153	134	175	172	177	166	200	200	123
Mo	0.3	0.5	0.4	0.5	0.2	0.3	0.3	<0.1	0.3	0.3	0.5	0.2
Ni	12.2	12.6	18.0	16.0	22.8	15.8	15.9	26.4	23.4	14.7	15.9	29.4
Pb	1.2	5.0	0.9	0.8	1.1	1.6	1.5	2.7	3.1	1.1	0.7	3.3
Zn	47	11	64	52	65	43	41	59	65	46	49	74

(^a) = Samples of amygdaloidal basalt; (^b) = Samples of massive basalt; (^c) = Samples of breccias.

Appendix 7. Chemical analyses of volcanic rocks from the Realeza region. Oxides in wt.%, trace elements in ppm except Au in ppb. Below detection limit in ppm: Be <1, Bi <0.11, Cd <0.1, W <0.5, Hg <0.01, Sb <0.1, Se <0.5, Tl <0.1; (-) = below detection limit in ppm: As <0.5, Sn <1, Cs <0.1, Ag <0.1, Au <0.5 (in ppb). RM prefix = Realeza section. LC prefix = Capanema section.

Sample	39X ^a	40 ^b	41 ^b	42 ^c	42X ^c	43 ^b	1A ^a	1B ^b	2 ^b	3A ^c	3B ^b	4B ^c	4C ^c
	RM prefix						LC prefix						
SiO ₂	50.06	50.00	49.19	48.87	49.94	50.24	46.81	47.97	49.68	48.01	50.07	47.10	59.42
TiO ₂	2.30	2.35	2.41	2.29	2.35	2.37	2.09	2.13	2.22	1.94	2.28	1.93	1.57
P ₂ O ₅	0.26	0.25	0.27	0.26	0.26	0.25	0.26	0.22	0.23	0.25	0.24	0.23	0.22
Al ₂ O ₃	12.67	12.82	12.87	12.78	12.85	12.60	13.69	13.39	12.99	13.85	13.09	13.47	10.96
Fe ₂ O ₃	15.77	15.70	15.46	15.49	15.50	15.42	14.70	14.63	14.20	14.86	14.25	14.62	12.63
K ₂ O	1.25	0.70	0.63	1.39	1.20	1.13	0.83	0.95	0.97	1.04	1.01	0.56	0.54
CaO	8.65	8.97	9.19	8.59	8.73	8.56	7.65	10.08	9.84	8.55	10.01	9.48	5.61
Na ₂ O	2.40	2.33	2.23	2.69	2.48	2.40	2.46	2.35	2.34	2.91	2.39	3.54	3.15
MgO	4.85	5.14	5.26	4.89	4.88	4.68	5.34	5.85	5.69	4.89	5.82	5.66	3.25
MnO	0.22	0.23	0.23	0.19	0.21	0.23	0.18	0.19	0.20	0.20	0.21	0.20	0.16
Cr ₂ O ₃	0.008	0.009	0.009	0.008	0.008	0.009	0.020	0.015	0.015	0.019	0.015	0.021	0.016
LOI	1.3	1.2	1.9	2.2	1.3	1.8	5.7	1.9	1.3	3.2	0.3	2.9	2.3
Sum	99.71	99.70	99.69	99.71	99.70	99.72	99.71	99.71	99.70	99.73	99.67	99.71	99.81
Ba	294	293	308	311	306	297	249	329	317	260	343	318	230
Ce	45.0	45.7	48.3	43.6	47.8	46.5	40.5	40.0	45.7	45.3	47.0	35.0	28.6
Co	41.0	42.6	42.5	37.5	44.1	39.9	47.8	42.4	48.3	49.6	47.4	47.1	33.2
Cs	0.3	0.5	0.2	0.2	0.2	0.5	0.4	1.0	0.2	0.2	0.2	1.3	0.1
Dy	6.09	6.67	6.84	6.59	6.74	6.18	5.22	5.47	4.95	6.90	5.53	5.68	5.40
Er	3.81	3.76	4.07	3.52	4.19	3.99	2.65	2.66	2.96	3.69	3.17	3.26	3.41
Eu	1.82	1.84	1.82	1.82	1.88	1.83	1.84	1.68	1.74	1.99	1.83	1.70	1.54
Ga	20.5	20.9	21.0	21.2	21.1	19.1	20.5	19.5	20.7	20.7	19.8	16.7	15.6
Gd	6.60	6.66	6.31	6.54	6.68	6.38	5.86	5.56	5.52	6.59	5.70	5.54	5.36
Hf	4.4	4.6	4.4	4.3	4.8	5.2	3.7	3.6	3.7	3.9	4.4	3.9	3.0
Ho	1.32	1.30	1.31	1.30	1.39	1.33	0.93	0.98	0.99	1.33	1.11	1.11	1.06
La	21.0	20.9	21.7	20.8	21.5	21.3	21.0	18.6	21.4	21.5	22.0	16.2	16.7
Lu	0.53	0.54	0.55	0.52	0.56	0.51	0.33	0.37	0.40	0.45	0.40	0.42	0.39
Nb	14.0	13.2	13.9	14.5	14.1	13.8	13.7	12.5	14.1	10.7	13.1	12.9	9.6
Nd	23.0	24.7	27.8	23.4	26.9	23.8	24.7	23.0	24.5	24.3	26.4	21.7	22.0
Pr	5.82	5.76	6.20	5.67	6.11	5.60	5.83	5.22	5.55	5.47	5.85	4.57	4.85
Rb	25.3	16.1	8.9	17.0	18.7	20.2	15.4	26.6	19.0	11.9	21.5	14.1	6.9
Sc	41	40	41	40	40	40	39	38	38	40	39	40	33
Sm	5.61	5.71	5.80	5.66	6.10	5.65	5.50	5.06	5.01	5.75	5.75	4.83	4.78
Sn	2	1	2	2	2	2	2	2	1	2	2	-	1
Sr	260	273	280	279	270	265	400	392	385	307	394	332	201
Ta	0.7	1.0	1.0	0.7	0.9	0.9	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.6	0.6
Tb	1.10	1.05	1.09	1.03	1.07	1.03	0.90	0.84	0.84	1.08	0.91	0.88	0.89
Th	2.3	2.3	2.5	2.4	2.7	2.6	2.6	1.6	2.3	3.3	2.6	2.1	2.3
Tm	0.58	0.54	0.56	0.56	0.58	0.55	0.39	0.40	0.41	0.53	0.43	0.45	0.41
U	0.7	0.4	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	0.6	0.5	2.8	0.5	0.6	2.6
V	433	412	434	328	433	480	344	331	401	286	420	483	238
Y	34.2	35.7	34.3	34.5	35.3	33.8	26.4	24.9	26.8	33.4	26.4	28.3	28.4
Yb	3.38	3.62	3.79	3.53	3.51	3.62	2.23	2.44	2.74	3.18	2.51	2.50	2.83
Zr	162	173	174	170	178	169	134	111	153	141	157	105	115
Ag	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-
As	-	-	-	-	-	-	1.0	0.5	0.7	-	-	-	-
Au	-	6.5	1.9	8.8	2.1	4.3	5.0	19.2	5.8	-	4.2	5.3	-
Cu	213	164	186	184	216	103	173	176	232	145	274	95	116
Mo	0.7	0.3	0.4	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.4	0.3	0.4	0.2	0.2
Ni	16.6	9.3	12.2	20.1	18.0	20.5	38.2	29.9	28.9	43.9	31.5	26.7	30.9
Pb	0.9	1.1	1.7	1.0	0.9	1.1	2.7	1.4	1.1	3.4	0.9	2.8	2.2
Zn	57	25	42	48	49	47	128	59	57	90	51	50	53

(^a) = Samples of amygdaloidal basalt; (^b) = Samples of massive basalt; (^c) = Samples of breccias.

Appendix 8. Chemical analyses of volcanic rocks from the Realeza region. Oxides in wt.%, trace elements in ppm except Au in ppb. Below detection limit in ppm: Be <1, Bi <0.11, Cd <0.1, W <0.5, Hg <0.01, Sb <0.1, Se <0.5, Tl <0.1; (-) = below detection limit in ppm: As <0.5, Sn <1, Cs <0.1, Ag <0.1, Au <0.5 (in ppb), 18 = M prefix, RM prefix = Realeza section, MC prefix = Capanema section.

Sample	5 ^b	6A ^b	6B ^c	6X ^c	18 ^b	1A ^c	2A ^c	2B ^c	2C ^c	3 ^b	4 ^c	5 ^b	6 ^a
	LC prefix					MC prefix							
SiO ₂	49.20	48.04	48.09	46.79	50.11	46.79	47.65	47.07	46.40	49.43	50.78	48.64	45.47
TiO ₂	2.32	2.28	2.15	2.25	2.07	2.14	1.99	2.25	2.13	2.09	1.66	2.05	1.87
P ₂ O ₅	0.28	0.27	0.28	0.28	0.22	0.27	0.26	0.26	0.24	0.24	0.24	0.23	0.26
Al ₂ O ₃	13.01	13.16	12.43	13.12	13.70	13.46	11.61	13.84	13.61	12.94	12.83	13.01	13.47
Fe ₂ O ₃	15.01	14.57	14.20	14.61	13.10	13.71	12.03	14.47	13.45	14.22	15.32	15.11	16.67
K ₂ O	1.10	0.69	2.42	0.87	0.95	0.99	0.88	0.92	0.59	1.07	1.44	1.18	0.84
CaO	9.54	9.79	7.85	9.51	10.18	8.61	7.62	9.32	9.60	9.46	4.57	8.79	7.20
Na ₂ O	2.35	2.23	2.15	3.29	2.26	2.44	2.64	2.41	2.15	2.14	2.62	2.50	2.45
MgO	5.39	5.87	6.65	5.80	5.48	5.77	5.24	5.51	6.52	5.65	3.13	5.31	4.96
MnO	0.18	0.21	0.16	0.21	0.21	0.17	0.17	0.18	0.18	0.18	0.28	0.22	0.36
Cr ₂ O ₃	0.016	0.019	0.016	0.016	0.015	0.017	0.014	0.017	0.018	0.015	0.015	0.013	0.019
LOI	1.3	2.5	3.3	2.9	1.4	4.6	5.1	3.4	4.6	2.3	6.9	2.7	6.2
Sum	99.68	99.62	99.65	99.69	99.73	98.98	95.22	99.67	99.49	99.76	99.77	99.73	99.72
Ba	328	734	428	345	354	311	248	373	291	333	346	417	494
Ce	46.3	44.3	44.9	45.6	51.0	47.2	47.9	50.1	42.7	46.6	31.7	46.8	47.2
Co	43.9	42.0	43.2	42.9	44.2	39.8	35.3	42.4	43.8	41.7	49.7	45.5	59.1
Cs	0.3	1.7	0.2	1.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.2	0.1	<0.1	<0.1
Dy	5.19	5.34	5.29	5.59	4.97	5.48	4.95	4.91	5.01	4.85	4.36	5.10	6.06
Er	3.50	3.23	3.13	3.18	2.75	3.24	2.78	2.77	2.77	2.42	2.55	2.59	3.55
Eu	1.82	1.68	1.67	1.72	1.84	2.20	1.62	1.79	1.67	1.57	1.19	1.66	1.93
Ga	18.6	19.2	18.3	17.1	19.2	17.5	16.9	19.3	19.5	17.9	18.0	18.8	18.9
Gd	5.76	5.80	6.00	5.76	5.82	6.13	5.15	5.76	5.48	5.36	4.45	5.25	6.53
Hf	4.2	3.9	3.9	4.1	3.7	3.9	3.6	4.8	3.7	3.5	3.8	3.8	3.8
Ho	1.18	1.12	1.12	1.12	1.06	1.10	0.99	1.07	1.03	0.93	0.82	0.89	1.22
La	21.9	19.9	21.8	21.0	23.2	24.4	21.5	23.1	20.1	21.4	13.6	22.6	21.8
Lu	0.41	0.42	0.47	0.39	0.36	0.39	0.36	0.37	0.35	0.35	0.40	0.34	0.46
Nb	13.7	12.1	12.9	12.8	12.7	12.8	13.5	14.8	13.4	13.7	9.6	13.1	10.0
Nd	26.7	23.2	24.8	23.7	25.9	26.6	21.9	25.4	22.0	24.0	18.1	24.6	24.1
Pr	5.77	5.66	5.75	5.59	6.00	6.16	5.77	6.11	5.46	5.72	3.82	5.78	5.70
Rb	23.0	24.9	36.5	38.9	19.5	9.8	8.4	9.3	9.4	26.1	26.6	29.3	11.6
Sc	40	39	37	38	36	37	34	38	38	33	32	33	37
Sm	5.59	5.42	5.23	5.64	5.54	5.82	5.17	5.31	5.41	4.99	3.83	4.73	5.97
Sn	2	2	1	1	1	-	1	2	-	1	-	2	-
Sr	360	381	288	341	386	380	299	450	413	363	141	378	270
Ta	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.9	0.8	0.6	0.7	0.6
Tb	0.95	0.92	0.90	0.92	0.83	0.97	0.84	0.92	0.87	0.75	0.66	0.75	0.98
Th	2.5	2.4	2.4	2.4	2.6	2.4	2.1	2.5	2.2	2.2	2.1	2.2	3.7
Tm	0.46	0.44	0.44	0.46	0.38	0.44	0.39	0.43	0.38	0.36	0.38	0.36	0.47
U	0.6	0.6	2.0	0.4	0.3	1.7	1.0	0.5	0.5	0.3	2.3	0.5	2.4
V	474	454	487	504	473	341	391	372	377	447	333	462	405
Y	28.6	27.9	28.6	28.5	26.4	31.8	23.8	26.3	26.2	25.4	24.6	24.4	31.9
Yb	3.11	2.47	3.14	2.71	2.63	2.55	2.31	2.46	2.56	2.42	2.42	2.03	3.11
Zr	150	145	147	140	145	144	140	157	142	142	135	144	134
Ag	-	-	-	-	-	0.7	2.2	0.4	0.2	-	-	-	-
As	-	-	0.6	0.8	-	-	-	-	0.7	-	0.6	-	0.8
Au	6.6	2.4	1.2	1.2	2.9	0.5	1.4	1.4	1.3	5.3	-	5.2	5.9
Cu	172	227	216	74	226	5845	*	214	1731	116	210	151	285
Mo	0.4	0.4	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	<0.1	0.2	0.2
Ni	23.9	25.5	29.3	22.9	25.7	36.1	37.6	37.9	39.3	30.3	37.5	33.2	43.5
Pb	1.3	2.8	1.7	2.0	1.2	1.7	1.6	1.4	1.7	1.3	3.1	1.5	3.9
Zn	43	41	82	50	62	61	48	69	78	57	86	64	103

(^a) = Samples of amygdaloidal basalt; (^b) = Samples of massive basalt; (^c) = Samples of breccias; (*) = >10,000.

Appendix 9. Coordinates of the samples of Realeza section. Datum=WGS 84. Hand-held GPS used.

Flow	Samples name	Elevation, m	North coordinate	South coordinate	Flow	Samples name	Elevation, m	North coordinate	South coordinate
31	RM43	880	7112560	273768	19	RM23B	705	7125300	260234
30	RM42	865	7112807	272602	19	RM23X	705	7125300	260234
30	RM42X	865	7112807	272602	19	RM23C	705	7125300	260234
30	RM39	860	7113986	271283	18	RM24I	667	7124145	261306
30	RM39X	860	7113986	271283	18	RM24J	667	7124145	261306
30	RM41	858	7113131	271795	18	RM24K	667	7124145	261306
30	RM40	855	7113469	271512	17	RM22	660	7126053	259874
30	RM38	852	7114654	271212	16	RM21B	632	7126743	259565
29	RM37	820	7117418	268676	16	RM21X	632	7126743	259565
29	RM32	810	7120218	264774	16	RM21A	632	7126743	259565
28	RM28	810	7122015	262207	16	RM20	630	7127371	258873
28	RM31	810	7121405	263228	15	RM19	610	7127890	258275
27	RM30B	790	7121728	262977	14	RM18	560	7128593	257611
27	RM33	770	7120080	265324	13	RM17	550	7130362	256732
27	RM36A	770	7118509	268027	12	RM14	540	7137978	249622
26	RM36B	770	7118509	268027	12	RM12	540	7139088	248905
26	RM36X	770	7118509	268027	11	RM16C	530	7136021	251207
25	RM35	755	7119361	267204	11	RM16B	530	7136021	251207
24	RM27C	750	7123188	261638	11	RM16A	530	7136021	251207
24	RM24C	750	7123188	261049	10	RM15	524	7136312	251023
24	RM27F	750	7123188	261638	9	RM13C	520	7138560	249258
23	RM27B	750	7123188	261638	9	RM13B	520	7138560	249258
23	RM24E1	750	7124314	261049	9	RM13A	520	7138560	249258
23	RM24D	750	7124314	261049	8	RM9	500	7145756	245148
23	RM27E	750	7123188	261638	8	RM10	500	7145163	245782
23	RM24E	750	7124314	261049	8	RM11	500	7140123	247687
23	RM27D	750	7123188	261638	7	RM6A	462	7151066	244312
23	RM24X	750	7124314	261049	7	RM6B	462	7151142	244285
23	RM24B	750	7124314	261049	6	RM7	453	7150950	243898
23	RM27A	750	7123188	261638	5	RM8	450	7146193	244450
23	RM24A	750	7124314	261049	4	RM5	346	7166616	242811
22	RM25B	748	7123998	261168	3	RM3	341	7169503	240958
22	RM25A	748	7123998	261168	2	RM2B	339	7169533	241056
22	RM26A	745	7123598	261390	2	RM2A	330	7169533	241056
21	RM26B	745	7123598	261390	2	RM4	330	7167814	242786
21	RM27G	730	7123156	261789	1	RM1	258	7169968	241175
20	RM23A	705	7125300	260234					

Appendix 10. Coordinates of the samples of Capanema section. Datum=WGS 84. Hand-held GPS used.

Flow	Samples name	Elevation, m	North coordinate	South coordinate
7	LC1B	465	7147898	243669
7	LC1A	465	7147898	243669
6	LC2	444	7149002	242357
6	M18	426	7148917	242370
6	LC3B	415	7149237	241942
5	MC1A	406	7148953	242488
5	MC2A	405	7148898	242506
5	MC2B	405	7148898	242506
5	MC2C	405	7148898	242506
5	LC3A	390	7149237	241942
5	MC3	386	7148846	242517
4	MC4	384	7148862	242525
4	MC5	382	7148874	242522
3	MC6	380	7148930	242538
2	LC4B	370	7149552	240758
2	LC4C	370	7149552	240758
1	LC6X	302	7150667	240484
1	LC6B	302	7150667	240484
1	LC6A	294	7150667	240484
1	LC5	290	7150361	240538

ATA Nº 668

A comissão abaixo assinada tendo examinado a Dissertação de Mestrado do aluno **KARINE DA ROSA ARENA**, intitulada “**CONTROLES GEOLÓGICOS DO COBRE, OURO E PRATA NO GRUPO SERRA GERAL NA REIGIÃO DE REALEZA, PARANÁ, BRASIL**”, atribui os seguintes conceitos:

Profa. Dra. Lauren da Cunha Duarte (Escola de Engenharia/UFRGS)
CONCEITO: “A” (EXCELENTE)

Prof. Dr. Viter Magalhães Pinto (Universidade Federal de Pelotas)
CONCEITO: “A” (EXCELENTE)

Prof. Dr. Marcus Vinícius Dornelles Remus (PPGGEO/UFRGS)
CONCEITO: “A” (EXCELENTE)

Porto Alegre, de de 2013.

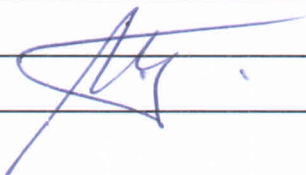
Homologação pela Comissão de Pós-Graduação,	
Ata nº	Data:
Conceito Final:	
Rubrica:	

ANEXO I	
Título da Dissertação/Tese:	
“CONTROLES GEOLÓGICOS DO COBRE, OURO E PRATA NO GRUPO SERRA GERAL NA REIÇÃO DE REALEZA, PARANÁ, BRASIL”	
Área de Concentração: Geoquímica	
Autora: KARINE DA ROSA ARENA	
Orientador: Prof. Dr. Léo Afraneo Hartmann	
Examinadora: Prof. Dr. Marcus Vinícius Dornelles Remus	
Data:	07.02.2014
Conceito:	A (EXCELENTE)
PARECER:	
<p>A dissertação possui formato adequada, apresentada no modelo de artigo científico.</p> <p>O texto está bem estruturado as ilustrações são pertinentes e os gráficos adequados ao problema pesquisado.</p> <p>O trabalho apresentado possui dados relevantes e a discussão, interpretação e conclusões trazem uma importante contribuição para o entendimento da gênese do Cu e metais preciosos na Serra Geral - Botucatu.</p> <p>O texto está bem redigido com falhas insignificantes na ortografia que podem ser corrigidas rapidamente. Falta apresentar a petrografia ótica das amostras, mais relevante em especial dos buchos e demais amoçadas. A petrografia ótica integrada com o Al_2O_3 deve melhorar o entendimento da ocorrência das fases de metais e fases silicáticas.</p> <p>Sugiro ainda elaborar um gráfico Cu x SiO₂ para ver se a mineralização está comprovadamente associada com os resíduos de cristalizações ígneas (diferenciados tardios) ou representa de</p>	

fato um evento (ou mais)
epigênético.

Sugiro também o diagrama
binário Na2O + K2O x LOI para
verificar a contagem de
comportamento fto do K2O, confor-
me sugerido pela autora. Incluir
este diagrama binário (e outros)
c/ petrografia ótica detalhando os
feldspatos (plagioclásios e univale-
mente feldspatos alcalinos(?)). Verifi-
car o padrão e estilo da alfação
dos feldspatos (ótica + MEV).

Assinatura:



Data: 07.02.2014

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I

Título da Dissertação/Tese:

"CONTROLES GEOLÓGICOS DO COBRE, OURO E PRATA NO GRUPO SERRA GERAL NA REIÇÃO DE REALEZA, PARANÁ, BRASIL"

Área de Concentração: Geoquímica

Autora: KARINE DA ROSA ARENA

Orientador: Prof. Dr. Léo Afraneo Hartmann

Examinadora: Profa. Dra. Lauren da Cunha Duarte

Data: 29/01/2014

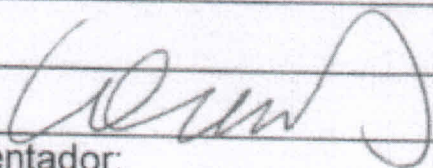
Conceito: A1 excelente

PARECER:

A dissertação de mestrado de Karine da Rosa Arena que trata dos controles geológicos do Cu, Au e Ag no Grupo Serra Geral, especificamente na região de Realeza, PR, está muito bem estruturada e compreende do grande e excelente requisito para o Excelente Programa de Pós-graduação em Geociências da UFRGS. O tema é bastante relevante e o conteúdo contribui de forma significativa para o entendimento que está sendo construído, e que tem sido recentemente divulgado, sobre as potencialidades econômicas versus controles geológicos e suas prospectivas para o Grupo Serra Geral. A Introdução e a presença de Geologia Contemporânea os pontos específicos deste estado e conhecem para o entendimento do artigo submetido ao periódico internacional Ore Sediment Relations. O capítulo principal, onde consta o artigo na íntegra, tal como submetido, está bem desenvolvido e aponta para dados importantes sobre os controles geológicos para Cu, principalmente para esta região em específico. O reconhecimento das estruturas geológicas que contém o minério é ponto relevante da pesquisa. Análises químicas e levantamentos geofísicos por sísmica e gravimetria elaborados para toda a sequência de densidade mapeada nos setores norte e sul do distrito foram ferramentas muito bem selecionadas para a caracterização das rochas e, deste modo, para a identificação das unidades de maior interesse para a prospecção das metas base. As figuras, principalmente as imagens eletrônicas, estão muito bem colocadas.

A discussão e considerações sobre o tema, dispostas no artigo, contemplam pontos-chave para o re-
alinhamento de guias prospectivos e elaboração de um
modelo metagenético para metas base no Grupo
Serra Geral. Esses memoriais não compõem nem tem
o trabalho.

Assinatura:



Data: 28/01/2014

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I
Título da Dissertação/Tese:
“CONTROLES GEOLÓGICOS DO COBRE, OURO E PRATA NO GRUPO SERRA GERAL NA REIGIÃO DE REALEZA, PARANÁ, BRASIL”
Área de Concentração: Geoquímica
Autora: KARINE DA ROSA ARENA
Orientador: Prof. Dr. Léo Afraneo Hartmann
Examinadora: Prof. Dr. Viter Magalhães Pinto
Data: 10/01/2014
Conceito: A (EXCELENTE)
PARECER:
A geóloga Karine Guayppio com excelência os requisitos para obtenção do título de Mestre. O trabalho apresenta um ótimo avanço científico do tema Mineralizações na Província Magmática Paraná (PMP), especialmente das ocorrências de Cu e Au relacionados a zonas de maior permeabilidade no sistema hidrotermal associados aos campos de lavas basálticas da PMP.
Algumas sugestões para auxiliar no desenvolvimento da Karine:
- Quando escreveu em português as tabelas devem ser na língua inglesa (Figura 1), assim como os termos stannite e cuprite e da pag. 14, teor pegmatito (315 ppm ???)
Na pag. 15, as zeolitas e quartzo NAO conferem a coloração verde atulada
No papel
- há uma suposta confusão no abstract no número de caracteres de seção Realeza.
- Os dois perfis, no figura 2, apresentam o mesmo denominatura: A'-B'
- Renneir (2010) pela ref bibliográfica deve ter "et al"

Há muitos figuras, mesmo a revista
aceitando, há polêmica, sendo desnecessárias
as figuras 11 e 14.

Um dos pontos mais fortes do
trabalho é a adoção de questões interpu-
tativas que suscitam investigações
científicas de grande interesse como:

1) Contribuição do betumem no
sistema hidrotermal.

2) não está claro se o K este diferencial
relacionado com Au (Ag). É o mesmo fase?
tem K na zona SEM mineralização.

3) Interação do permutito deve
ser investigada e/ou auxiliada de isótopos
(O, Cu, ...)

Assinatura:

Vitor Hugo C. Brito

Data:

10-01-2011

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: