

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**APLICAÇÃO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE OXIGÊNIO E CARBONO AO
ESTUDO DA GÊNESE DO DEPÓSITO DE Pb-Zn MVT DE SHALIPAYCO,
PERU**

Marianna Gulman Nassif Caran

Orientadora: Profa. Dra. Lena Virgínia Soares Monteiro
Co-orientador: Msc. Saulo Batista de Oliveira

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2016 / 39)

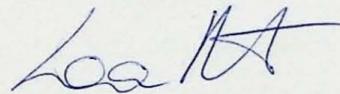
TF
C261
MGN.a

SÃO PAULO
2016

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

APLICAÇÃO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE OXIGÊNIO E CARBONO AO
ESTUDO DA GÊNESE DO DEPÓSITO DE Pb-Zn MVT DE SHALIPAYCO, PERU

Marianna Gulman Nassif Caran



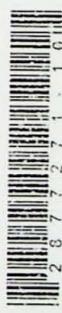
Orientadora: Profa. Dra. Lena Virgínia Soares Monteiro

Co-orientador: Msc. Saulo Batista de Oliveira

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2016 / 39)

SÃO PAULO
2016

IGc-Instituto de Geociências



Aplicação de isótopos estáveis de oxigênio e carbono:
estudo da gênese do depósito de Pb-Zn
M27109

TF
C 261
MGN. a

“A mente é tudo. Você se torna aquilo que você pensa”

Buddha

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a Deus pela oportunidade de graduar em uma escola repleta de vida, de visonários e de conhecimento. Entrar na Universidade de São Paulo sempre foi meu sonho, mas graduar bacharel em geologia pelo Instituto de Geociências da USP é uma realização muito além do que eu esperava.

Agradeço à meus pais, Nazir e Vanda, meu irmão Raphael, e meus avós Maria, Miguel e Neuza, simplesmente por existirem, por serem meu alicerce e motivação.

Um obrigado especial à minha orientadora Prof. Dra Lena Virgina Soares Monteiro, meu coorientador Saulo Batista Oliveira e à Votorantim Metais por me darem a oportunidade de fazer parte deste trabalho. À Cláudia, por me atender e ajudar inúmeras vezes quando estava perdida e por todos os favores feitos, você sempre me salvava! À Angela, por me salvar ficando comigo até tarde pra tirar as microfotografias! Agradeço também à todos por todas as dúvidas tiradas, ensinamentos obtidos e discussões. Gostaria de ter feito e me dedicado mais, porém me formo, hoje, com a certeza que sou uma pessoa mais madura devido à todos os obstáculos ultrapassados com vossa ajuda!

À minhas amigas geológicas Yumi, Tati e Intrudida, por serem motivo de risada e companheirismo desde o primeiro ano (e dia) da graduação. À Grega e Lud, por nos aproximarmos neste último ano (devíamos ter feito isso antes!!)

Aos meninos da “diretoria”: Capado, Lucas, Shibuku, China, Tim Maia, Ciso e Gremilin e todos mais por estes seis anos de dedicação, sofrimento, cinco-bolas, trabalhos de campo, BIFE, e inesquecíveis momentos que levarei para sempre na minha memória e na minha câmera (viu como foi bom registrar todos os momentos?).

À minha querida e amada Geoatlética USP aos meus amigos geoloucos sofredores também parte dela: Molestado, Esperma, Lelek, Wesley, Gari, Fê, Loló, Free, Mel, Pika, Carioca, Virjão, Ampola, Sarjeta e todos os outros que fizeram ou fazem parte dessa família geolouca. E lembrem-se: “Amanhã o sol nascerá amarelo e preto e até o fim da noite só os geoloucos irão brilhar”

À todos os funcionários do Instituto de Geociências, que fizeram parte direta ou indiretamente da minha vida desde o dia em que eu pisei no IGC pela primeira vez e àqueles que tiveram influência direta neste trabalho: Renato, Marcos e Paulo da laminação, Alyne e Ivone do CPGeo, Vinícius do Laboratório de Química e Vasco, do laboratório de preparação de amostras.

Agradeço, em especial, aos professores do Instituto de Geociências, por todo ensinamento passado (muitas vezes até quando não estávamos prestando atenção, aliás, desculpe por isso!) e por toda paciência e dedicação em ensinar uma geração que é sonhadora demais e trabalhadora de menos. Em especial aos professores Lucelene, Rogério, Atencio, Fábio, Silvio, Valdecir, Gergely, Renato, Mario Fields, Egydio, Torrinha, Lena, Caetano, Marcelo e Romalino por me inspirarem com suas aulas e conhecimento. E também

pelas situações inusitadas vividas em campo com alguns de vocês.. Também aos monitores que me ajudaram em todas as dúvidas!

Não poderia deixar de agradecer aos meus amigos de intercâmbio Sophie, Joe, Hester, Steph, Soyoung, Amy (thank you for all your support and friendship during 2014! You'll be in my heart forever!) por serem receptivos e por sua amizade. E aos amigos brasileiros que o intercâmbio me deu: Zé, Catini, Mari, Stefano, Leônicas. À minhas melhores amigas apertadinhas Gomes, Dani, Fla, Nani, Isa, Malu, Ana, Fagner, por todas as risadas dadas nesses mais de 10 anos de amizade e por todo companheirismo nos tempos ruins (em que eramos monstrinhos nerds) e nos tempos bons (como divas atualmente)! Parece que o jogo virou, não é mesmo? hahahah

À galera da CPEA (Mônica, Marcia, Yohanna, Karla, Leandro, Léo, Igor, Cris, Rodrigo, Serginho, Lu, Cris) empresa na qual estagiei parte do meu último ano, por alegrarem meu dia e serem responsáveis por várias risadas e piadas. Vocês foram um dos combustíveis desde 2016 intenso! Obrigada por todo ensinamento passado e amadurecimento obtido com vocês!

Por fim, agradeço a todos que conheci durante estes seis anos e que, de alguma forma, foram importantes para meu crescimento pessoal e profissional. Se formar geólogo (a) é uma tarefa árdua, especialmente em meio à recessão que estamos, mas pode ter certeza que vale cada segundo do tempo gasto! Daqui há cinco, dez, vinte anos, vou me lembrar do dia em que escrevo esta dedicatória, tendo a certeza de que fiz o que meu coração mandava e que a geologia sempre será minha paixão, aconteça o que acontecer.

RESUMO

O depósito Zn-Pb de Shalipayco, localizado na porção setentrional do Peru, é formado por diversos corpos mineralizados. Os mais importantes desses, objeto desse estudo, são os de Resurgidora e Intermedios. As rochas hospedeiras são essencialmente carbonáticas, pertencentes à Formação Chambará do Grupo Pucará, formadas em ambiente marinho plataforma. São compostas pela associação de microbialitos (*boundstones*), *mudstones* e *wackestones* com minerais evaporíticos preservados, que foram interpretados como formados em ambiente de supramaré, de fácies sabkha.

A alteração hidrotermal principal observada nas rochas hospedeiras é a dolomitização, que foi seguida por dedolomitização, possivelmente associada à circulação tardia de fluidos meteóricos, e a silicificação. Em alguns níveis, principalmente àqueles associados aos sulfetos, o processo de dolomitização foi muito avançado, com a total obliteração das texturas pretéritas da rocha.

O minério do depósito de Shalipayco apresenta composição mineralógica simples, representada por esfalerita escura, esfalerita pálida, galena, pirita, marcassita, dolomita esparítica, calcita esparítica, gipsita, quartzo microcristalino e fluorita. Tal composição é muito similar à típica de depósitos de Zn-Pb do tipo MVT. Foi reconhecido apenas um episódio de mineralização, representado pela substituição da rocha por dolomita e preenchimento de fraturas e cavidades de dissolução por minerais carbonáticos e sulfetos, que também ocorrem como cimento de poros e *infills* de brechas. A formação de dolomita hidrotermal foi associada à dos sulfetos, preenchendo cavidades. A fase final de hidrotermalismo foi representada pela cimentação tardia e veios de calcita esparítica.

As composições isotópicas de oxigênio dos fluidos em equilíbrio com dolomita hidrotermal sugerem a participação de salmouras evaporíticas na gênese do depósito de Shalipayco. A assinatura isotópica de oxigênio e carbono para calcita hidrotermal associada aos sulfetos sugere processos de mistura de fluidos com participação de fluidos meteóricos na evolução do depósito. A calcita tardia indica composições relativamente mais leves em relação aos isótopos de carbono, o que indica a migração do fluido hidrotermal por rochas ricas em matéria orgânica, como dolomitos escuros intercalados na Formação Chambará ou rochas da Formação Aramachay, estratigraficamente superior. Tal processo de mistura de fluidos (salmouras evaporíticas e fluidos meteóricos) representaria um mecanismo eficiente de deposição do minério de Shalipayco, ao induzir mudanças de temperatura e salinidade nos fluidos metalíferos.

ABSTRACT

The Shalipayco Zn-Pb deposit, located in the central part of Peru, is composed of several ore bodies. The most important ore bodies, which represent the main subject of this study, are Resurgidora and Intermedios. The host rocks are essentially carbonates from the Chambara Formation of the Pucara Group, deposited in a marine platform. These include microbialites (bounstones), mudstones and wackestones with preserved evaporitic minerals and were interpreted as formed in supratidal-sabkha depositional systems.

The main hydrothermal alteration at Shalipayco is dolomitization, followed by dedolomitization, possibly associated with the late meteoric fluid circulation, and silicification. In some stratigraphic levels, specially associated with ore bodies, dolomitization was so intense that partially or completely obliterated the previous sedimentary textures.

The Shalipayco ore is composed of a simple assemblage: two types of sphalerite (dark sphalerite and pale sphalerite), galena, pyrite, marcasite, sparry dolomite and calcite, gypsum, chalcedony, and fluorite. This assembly is similar to that of MVT (Mississippi Valley) Zn-Pb deposits. Only one ore stage was characterized. It is represented by sparry dolomite replacement of the host rock and open space infilling, including vuggs and fractures, by hydrothermal carbonate minerals and sulphides. Cementation and breccia infills by sulphides also occur. Sparry hydrothermal dolomite origin is related to the ore infilling of vuggs. The final stage of hydrothermalism and late cementation was represented by sparry calcite.

The oxygen isotopic composition of the fluid in equilibrium with sparry dolomite suggests the role of evaporitic brines in the genesis of the Shalipayco deposit. The oxygen and carbon isotopic composition of hydrothermal calcite associated with sulphides points to fluid mixing involving meteoric waters during the system evolution. Late sparry calcite has indicated lighter carbon compositions suggesting the migration of hydrothermal fluids through organic-rich sequences, probably dark-colored dolostones of the Chambará Formation or rocks from the the upper Aramachay Formation. The mixing of evaporitic brines with meteoric fluids could represent an efficient mechanism for the ore deposition at Shalipayco by changes in salinity and temperature of the metalliferous fluids.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	2
3. Materiais e Métodos.....	2
3.1 Revisão Bibliográfica.....	2
3.2 Descrição Macroscópica das Amostras.....	2
3.3 Petrografia em Luz Transmitida e Refletida.....	3
3.4 Isótopos Estáveis.....	3
4. Revisão Bibliográfica.....	4
4.1 Rochas Carbonáticas.....	4
4.1.1 Evaporitos.....	6
4.2 Depósitos de Zn-Pb em Rochas Carbonáticas.....	7
4.3 Fundamentos da Geoquímica de Isótopos Estáveis.....	9
4.4 Contexto Geológico.....	11
4.4.1 Bacia Pucará.....	11
4.4.2 Shalipayco: Estudos Prévios.....	13
5. Resultados Obtidos.....	14
5.1 Características das Rochas Hospedeiras.....	15
5.1.1 Evidências Evaporíticas.....	21
5.2 Geração de Minerais Carbonáticos.....	22
5.3 Características dos Corpos Mineralizados.....	25
5.3.1 Nível Resurgidora.....	25
5.3.2 Nível Intermediário.....	27
5.4 Evolução Paragenética do Depósito de Shalipayco.....	30
5.5 Isótopos Estáveis.....	32
5.5.1 Composição das Rochas Hospedeiras e Carbonatos Hidrotermais.....	32
5.5.2 Composição dos Fluidos Hidrotermais.....	36
5.5.3 Comparação com o Depósito de MVT de San Vicente.....	40
6. Interpretação dos Resultados Obtidos.....	41
6.1 Natureza das Rochas Hospedeiras e Alteração Hidrotermal.....	41
6.2 Mineralização de Zn e Pb.....	43
6.3 Evolução dos Fluidos Hidrotermais.....	44
7. Conclusões.....	44

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1: Classificação de rochas carbonáticas propostas por Dunham (1962).....6
- Figura 2- Localização e estratigrafia da Bacia Pucará, com detalhe para o depósito de Shalipayco (SH), hospedado por rochas de diferentes níveis estratigráficos da Formação Chambará do Grupo Pucará (modificado de: Rosas e Fontboté, 1995).....12
- Figura 3: Perfil geológico do depósito de Shalipayco mostrando os mantos minealizados Resurgidora e Intermedios e as sondagens amostradas SH-43 e SH-180, que os interceptam (adaptado de Votorantim Metais S.A., 2012).....14
- Figura 4: Coluna estratigráfica esquemática do furo SH-43, com as subdivisões da Formação Chambará, feita a partir das descrições macroscópicas e microscópicas dos horizontes amostrados.....15
- Figura 5: Aspecto das rochas hospedeiras da unidade Chambará I (CH-I). a) Mudstone/wackestone dolomítico da unidade CH-I, com grãos calcíticos e fratura preenchida por dolomita esparítica, com esfalerita associada; b) mudstone dolomítico com fratura preenchida por dolomita esparítica com esfalerita fina na borda; c) mudstone com cavidade centimétrica preenchida por dolomita esparítica hidrotermal; d) mudstone/wackestone dolomítico da unidade CH, com esfalerita fina-média disseminada e vênulações calcíticas.....16
- Figura 6: Aspectos gerais dos microbialitos da unidade Chambrá II. a) microbialito da unidade CH-II, com falha e fratura discordante preenchida por calcita esparítica média-grossa; b) microbialito (CH-II) com nódulos evaporíticos preenchidos por calcita esparítica média e esfalerita na borda; c) estrutura laminado em microbialito composta por lâminas micríticas intercaladas com cimento dolomítico esparítico e fratura preenchida com dolomita esparítica e opacos (aumento 2,5x, pol. //); d) detalhe de fratura em microbialito da unidade CH-II, com dolomita esparítica média e opaco nas bordas, dolomita esparítica grossa planar no centro e cimentação calcítica grossa, preenchendo a cavidade como fase final (aumento 2,5x, pol. //). A coloração rosada da calcita resulta da sua reação com Alizarina. Cc = calcita, dol = dolomita, sp = esfalerita.....17
- Figura 7: Aspectos gerais dos mudstones/wackestones mais preservados da unidade CH-II. a) wackestone pouco dolomitizado; b) textura em zebra em mudstone/wackestone bem preservado, resultante de dissolução de minerais evaporíticos e preenchimento dos espaços por dolomita esparítica; c) textura dos minerais evaporíticos com esfalerita e pirita associadas; d) nódulos de gipsita fibro-radiada grossa em matriz composta por esfalerita fina-média e

micrito (lente 2,5x, pol //); Cc = calcita, sp = esfalerita, gy = gipsita, py = pirita..... 18

Figura 8: Aspecto microscópico dos mudstones/wackestones mais preservados da unidade CH-II. a) oólitos com estruturas concêntricas parcialmente substituídas por dolomita microesparítica fina-média e envolvidos por cimentação dolomítica esparítica associada localmente com opacos finos (lente 2,5x, pol //); b) cimento calcítico e dolomítico médio nas porosidades intra-oólitos micríticos, com cristais de gipsita associados (lente 10x, pol X); c) cimento dolomítico e calcítico (róseo) grosso nos espaços intra-oncólitos (lente 5x, pol //); d) textura snow-on-roof composta por cavidades preenchidas por dolomita microesparítica na base e calcita média-grossa, no topo, em rocha pouco recristalizada, com matriz micrítica a microesparítica (lente 2,5x, pol //). Cc = calcita, dol = dolomita, gy = gipsita..... 19

Figura 9: Aspectos gerais dos dolomitos recristalizados. a) dolomito recristalizado com cavidades do tipo vugg e fraturas preenchidas por esfalerita e calcita; b) dolomito de coloração escura, com fraturas preenchidas por pirita e cavidade centimétrica preenchida por gipsita e pirita; c) dolomita esparítica média formando o arcabouço principal da rocha recristalizada com opacos, esfalerita escura e pálida preenchendo fraturas (aumento de 2,5x, pol. //); d) dolomito recristalizado composto por dolomita esparíticas média com esfalerita média-grossa como cimento e em cavidades e com calcita esparítica grossa (rósea) como fase tardia de preenchimento (aumento de 2,5x, pol. //); e) dolomita planar média-grossa com contatos aplaniados e cimento calcítico médio-grosso tardio, róseo, nas bordas dos cristais de dolomita e em finas fraturas (aumento de 5x, pol. //); f) dolomito recristalizado com esfalerita em bolsões associados com calcedônia tardia (aumento de 5x, pol. x). Cc = calcita, dol = dolomita, gy = gipsia, py = pirita, sp = esfalerita, qz = quartzo (calcedônia)..... 20

Figura 10: Modo de ocorrência de gipsita. a) Gipsita como nódulos evaporíticos em meio a esfalerita e com substituição posterior de calcita esparítica média (aumento de 2,5x, pol. //); b) Gipsita em nódulos evaporíticos e gipsita hidrotermal preenchendo cavidades junto a dolomita hidrotermal esparítica média-grossa (canto direito – aumento de 2,5x pol X); c) Gipsita hidrotermal preenchendo porosidade, como cimento intraoólito (aumento de 10x, pol X); d) Gipsita hidrotermal em fraturas com dolomita esparítica média associada (aumento de 2,5x, pol. X). Cc = calcita, dol = dolomita, gy = gipsia, sp = esfalerita..... 21

Figura 11: Modo de ocorrência de gipsita hidrotermal. a) fraturas preenchidas por gipsita hidrotermal associada a esfalerita zonada fina-média (aumento de 2,5x, pol. //); b) fraturas preenchidas por gipsita hidrotermal associadas a esfalerita zonada fina-média (aumento de 2,5x, pol. X); c) fratura preenchida por gipsita hidrotermal associada a esfalerita e pirita anterior, fraturando-a (aumento de 6,5x, pol. X); d) fratura preenchida por gipsita hidrotermal

associada a esfalerita e pirita anteriores, fraturando-a (aumento de 6,5x, pol. X); cc = calcita, dol = dolomita, sp = esfalerita, py = pirita, gy = gipsita..... 22

Figura 12: Diferentes tipos de minerais carbonáticos descritos em Shalipayco. a) matriz micrítica e partículas aloquímicas (i) parcialmente substituída por dolomita micrítica a microesparítica fina (dol ii), com cavidades preenchidas por dolomita hidrotermal esparítica (dol iv) (aumento de 2,5x, pol. //); b) microbialito com matriz micrítica (i), com vugg preenchido por dolomita esparítica média hidrotermal (dol iv), esfalerita e calcita esparítica grossa (cc v) (aumento de 5x, pol. //); c) oncolitos substituídos por dolomita microesparítica a esparítica fina (dol ii), com cimentação dolomítica (iv) e calcítica (vi) hidrotermal, com pequena porção de matriz (micrito) preservada entre as partículas (aumento de 2,5x, pol. X); d) dolomita esparítica fina-média, resultado de neomorfismo e/ou recristalização da rocha, com fratura preenchida por esfalerita (escura e pálida) e calcita hidrotermal (cc v) em vênula tardia, cortando a esfalerita (aumento de 10x, pol. X); e) fragmentos recristalizados para dolomita microesparítica (dol ii) a esparítica fina (dol iii), com cimento constituído por esfalerita zonada grossa, cortados por vênula calcítica grossa posterior (cc vii) (aumento de 2,5x, pol. //); f) rocha recristalizada, constituída por dolomita esparítica média (dol iii), com fratura preenchida por esfalerita média-grossa, zonada e calcita esparítica hidrotermal (cc vi) (aumento de 2,5x, pol. //)..... 24

Figura 13: Aspecto geral dos sulfetos do manto Resurgidora. a) Cavidade em microbialito preenchida por dolomita esparítica planar e opaco nas bordas (provavelmente pirita) e, localmente, nas partes centrais, e calcita esparítica, rósea, no centro (aumento de 10x, pol. //); (b) Estilólitos em microbialito com esfalerita média e cavidades associadas preenchidas por dolomita hidrotermal esparítica fina-média (dol iv) e calcita esparítica média-grossa como fase final (cc v) (aumento de 2,5x, pol. //); c) Porosidade do tipo vugg preenchidas por opacos (provavelmente pirita), as duas gerações de esfalerita e carbonato esparítico (aumento de 5x, pol. //); d) Esfalerita escura média preenchendo espaços entre os cristais de gipsita nodular (aumento de 2,5x, pol. //); e) Detalhe do frequente zoneamento composicional em esfaleritas (aumento de 10x, pol. //); f) Esfalerita como cimento de dolomito recristalizado associado a opacos (aumento de 5x, pol. //). Cc = calcita, dol = dolomita, sp = esfalerita, gy = gipsita, py = pirita..... 26

Fig 14: Aspectos gerais dos sulfetos do manto Intermedios. a) esfalerita média em bolsões e disseminada em bandas rítmicas junto ao carbonato microesparítico (aumento de 1x em lupa); b) esfalerita fina disseminada e média como cimento, associada a galena grossa e pirita intersticial (aumento de 2,5x, pol. X); c) Galena e pirita grossa associadas a esfalerita (aumento de 1x em lupa); d) galena grossa preenchendo cavidades junto a esfalerita e carbonato hidrotermal ; e) esfalerita escura e pálida em dolomito recristalizado (aumento de

5x, pol. //); f) esfalerita escura e opacos preenchendo cavidades associados a calcedônia tardia em dolomito recristalizado (aumento de 5x, pol. X). Cc = calcita, dol = dolomita, py = pirita, gn = galena, sp = esfalerita..... 28

Figura 15: Modo de ocorrência de esfalerita. a) esfalerita média zonada como cimento de dolomito recristalizado (aumento de 10x, pol. //); b) esfalerita média-grossa zonada fraturada como cimento de dolomito parcialmente recristalizado, associada a opacos (aumento de 2,5x, pol. //); c) esfalerita palida e escura como cimento brechando localmente dolomito recristalizado (aumento de 5x, pol. //); d) esfalerita pálida e escura em zoneamento composicional com nível de opacos no meio e textura coloforme, indicando rápida deposição (aumento de 5x, pol. //); e) esfalerita média zonada com dolomita hidrotermal fechando cavidades em brecha (aumento de 10x, pol. //); f) esfalerita maciça com zoneamento composicional (pálida-escura) e clastos de dolomita esparítica e opacos associados (aumento de 2,5x, pol. //). Dol = dolomita, py = pirita, sp = esfalerita..... 29

Figura 16: Relações paragenéticas entre os sulfetos do depósito de Shalipayco. a) Esfalerita escura como cimento cortada por fraturas preenchidas por esfalerita pálida (aumento de 1x em lupa); b) Cimento de brecha composto por esfalerita escura, pirita grossa, galena grossa e carbonato esparítico hidrotermal que representa última fase de preenchimento da cavidade final (aumento de 1x em lupa); c) pirita preenchendo porosidade com esfalerita escura e carbonato hidrotermal como fase final (aumento de 1x, pol. //); d) cavidade preenchida por galena eudral e pirita, seguida por esfalerita zonada (aumento de 2,5x, pol. X); e) cavidade preenchida por galena eudral e pirita, seguida por esfalerita zonada (lupa) (aumento de 1x em lupa); f) cristal euédrico de pirita em meio a gipsita (massa cinza) com esfalerita fina na borda e marcassita no interior (aumento de 2,5x, pol. X). Dol = dolomita, sp = esfalerita, py = pirita, gn = galena..... 31

Figura 17: Composições isotópicas de carbono e oxigênio em rocha total e em calcita e dolomita hidrotermais do depósito de Zn-Pb Shalipayco. O campo azul representa as rochas mais preservadas da unidade II, descritas como microbialitos com níveis evaporíticos associados e mudstone/wackestone; o campo verde corresponde às rochas parcialmente alteradas por processos hidrotermais: mudstones e wackestones parcialmente dolomitizados e dolomito recristalizado e, por fim, o campo laranja corresponde à composição isotópica dos carbonatos hidrotermais (dolomita e calcita esparítica). A amostra com menor valor de $\delta^{13}\text{C}$ corresponde à calcita tardia, cuja assinatura isotópica indica contribuição de fonte externa de carbono reduzido ou mecanismos de redução termoquímica de sulfato durante a evolução do depósito..... 35

Figura 18: Composição isotópica calculada para o fluido em equilíbrio com a dolomita esparítica hidrotermal, a partir das equações de fracionamento isotópico de oxigênio entre dolomita-H₂O (Golyshev et al., 1981) e de carbono entre dolomita-CO₂ (Ohmoto e Rye, 1979, no intervalo de temperatura típico para depósitos MVT (80 a 160 °C)..... 38

Figura 19: Composição isotópica calculada para o fluido em equilíbrio com a calcita esparítica hidrotermal, com diferentes modos de ocorrência, feito a partir das equações de fracionamento isotópico entre calcita-H₂O de Zheng, Y.F. (1994), para $\delta^{18}\text{O}$ e para calcita-CO₂ a partir de Ohmoto, H.; and Rye, R.O. (1979) para $\delta^{13}\text{C}$ 39

Figura 20: Equilíbrio para $\delta^{18}\text{O}_{(\text{PDB})}$ entre dolomita e H₂O, à diferentes temperaturas. Valores de $\delta^{18}\text{O}$ em fluidos hidrotermais calculados através da equação de Land (1985): $\ln 10^3 \alpha$ (dolomita-fluido)= $2,78 \times 10^6 \times T^2 + 0,91$. A: corresponde à evolução associada com aquecimento da água do mar; B: dolomita de substituição regional da porção mais basal do grupo Pucará; C: dolomita de substituição associada à mineralização em Shalipayco; D: dolomita de substituição associada à mineralização em San Vicente; E: composições isotópicas do fluido associada à dolomita esparítica associada à mineralização em San Vicente, no intervalo de 80-160°C (Moritz et al., 1996)..... 40

Figura 21: Diagrama de covariação entre valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ para os carbonatos da Bacia Pucará e os resultados quantitativos do cálculo reproduzindo trends covariantes. Dados de San Vicente são de Fontboté e Gorzawski (1990). Trend I corresponde à covariação de dados de rochas carbonáticas com tendência negativa, seguindo o comportamento isotópico das rochas mais basais da Bacia Pucará. Trend II corresponde à covariação de várias gerações de carbonatos nos depósitos do tipo MVT..... 41

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1: Quadro paragenético das rochas do depósito MVT de Shalipayco, com base nas descrições petrográficas e macroscópicas..... 32

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Amostras selecionadas para análise de isótopos estáveis de C e O e suas respectivas descrições petrográficas, modo de ocorrência das diferentes gerações carbonáticas e sua relação com sulfetos..... Anexo 1

Tabela 2 – Composições isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ (PDB), $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) e $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) para rocha total, dolomita e calcita do depósito de Shalipayco..... 32

Tabela 3: Valores de $\Delta_{\text{mineral-H}_2\text{O}}$ e $\Delta_{\text{mineral-CO}_2}$ para dolomita e calcita em diferentes temperaturas típicas associadas ao modelo genético de depósitos de MVT segundo as equações de fracionamento isotópico de Zheng (1994), Golyshev et al. (1981) e Ohmoto e Rye (1979)..... 36

Tabela 4: Composição isotópica do fluido em equilíbrio com dolomita e calcita esparíticas analisadas no depósito de Shalipayco, considerando equações de fracionamento isotópico de oxigênio entre dolomita- H_2O (Golyshev et al. 1981) e de Zheng (1994) para o par calcita- H_2O e de carbono entre dolomita- CO_2 e calcita- CO_2 (Ohmoto e Rye, 1979), no intervalo de temperatura típico para depósitos MVT (80 a 160 °C). Valores de $\delta^{13}\text{C}$ são reportados em ‰ em relação ao padrão V-PDB e os de $\delta^{18}\text{O}$ em relação aos padrões V-PDB e V-SMOW..... 37

1. INTRODUÇÃO

O depósito de Zn-Pb de Shalipayco, no Peru, apresenta corpos mineralizados hospedados na Formação Chambará do Grupo Pucará, sendo os mais importantes os de Resurgidora e Intermedios. As rochas hospedeiras da mineralização de Zn-Pb são essencialmente carbonáticas, formadas em ambiente marinho plataformal. Os corpos mineralizados são constituídos principalmente por esfalerita, pirita e galena, de modo análogo ao observado nos depósitos do tipo Mississippi Valley (MVT).

Apesar das semelhanças do depósito de Shalipayco com os depósitos MVT, existem lacunas no seu conhecimento relativas aos mecanismos de circulação dos fluidos na Bacia Pucará, à evolução do fluido mineralizante e aos processos metalogenéticos que levaram à deposição do minério desse depósito.

Esse Trabalho de Formatura propõe o estudo do depósito de Pb-Zn de Shalipayco, a partir de estudos petrográficos visando a caracterização de suas rochas hospedeiras carbonáticas, incluindo suas relações com níveis evaporíticos e sua história diagenética, assim como identificação do modo de ocorrência dos sulfetos e fases minerais hidrotermais. Adicionalmente, estudos de isótopos estáveis de oxigênio e carbono das rochas carbonáticas e nos minerais carbonáticos de ganga (dolomita e calcita) possibilitarão identificar a natureza dos reservatórios de fluidos hidrotermais e mineralizantes (conatos, formacionais, meteóricos), além da caracterização de seus parâmetros físicos-químicos e processos de evolução (e.g. mistura de fluidos, interação fluido-rocha, resfriamento, entre outros).

2. OBJETIVOS

Este Trabalho de Formatura teve como objetivo o estudo do depósito de Pb-Zn de Shalipayco, Peru, com foco na identificação dos processos responsáveis pela sua formação, bem como suas relações com a evolução de sequências carbonáticas da Formação Chambará da Bacia Pucará, a partir de petrografia e da sistemática de isótopos estáveis de carbono e oxigênio. As metas específicas incluem:

- i. Caracterização petrográfica das rochas hospedeiras e dos minerais evaporíticos;
- ii. Identificação de diferentes gerações de minerais carbonáticos e suas relações com estágios de diagênese, alteração hidrotermal e mineralização;
- iii. Caracterização das paragêneses do minério e relações com a história deposicional e diagenética das rochas hospedeiras;
- iv. Identificação da assinatura isotópica de C e O das rochas hospedeiras mais preservadas, hidrotermalizadas e de minerais carbonáticos hidrotermais dos corpos mineralizados em Zn-Pb;
- v. Estimativa da composição isotópica de oxigênio dos fluidos em equilíbrio com os minerais carbonáticos hidrotermais;
- vi. Identificação da natureza dos reservatórios de fluidos hidrotermais e mineralizantes, bem como os processos de evolução dos mesmos (interação fluido-rocha, mistura de fluidos, resfriamento);

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Revisão Bibliográfica

O levantamento bibliográfico teve ênfase no contexto geológico da Bacia Pucará e em seus depósitos de Pb-Zn já conhecidos, tais como San Vicente e Bongará, bem como na aplicação de isótopos estáveis de carbono e oxigênio na gênese desses e de outros depósitos do tipo MVT. Para tanto, foram consultados livros e periódicos na biblioteca do IGc-USP e também por meio de sistemas de buscas como *ScienceDirect* e *Web of Science*.

3.2 Descrição macroscópica das amostras

Visando à identificação e caracterização das rochas hospedeiras e mineralizadas, foram descritas 82 amostras representativas do depósito, coletadas a partir de oito furos de sondagem, que incluem um furo estratigráfico, com profundidade total de 688,10m e sete furos que interceptam os níveis mineralizados Resurgidora e Intermédios, somando 1.703,80m. As amostras foram coletadas previamente pelo coorientador deste estudo Msc. Saulo Batista de Oliveira, e cedidas pela Votorantim Metais S.A para este estudo.

As rochas hospedeiras da mineralização são essencialmente carbonáticas, formadas em ambiente marinho plataforma. Portanto, para a descrição macroscópica e nomenclatura das mesmas foi utilizada a classificação de Dunhan (1962). Esta etapa teve como objetivo caracterizar as rochas hospedeiras, agrupando-as conforme seu litotipo, descrever as principais gerações de minerais carbonáticos, as características singenéticas e/ou epigenéticas da mineralização, suas relações com níveis evaporíticos, com estruturas e com a história diagenética das rochas hospedeiras carbonáticas para assim eleger as amostras mais expressivas para a descrição petrográfica e análise de isótopos estáveis.

3.3 Petrografia em luz transmitida e refletida

A partir da descrição macroscópica, foram confeccionadas 20 lâminas delgadas para caracterização petrográfica das rochas hospedeiras e associações de minério em luz transmitida. Elas foram tratadas com solução de alizarina e ferrocianeto de potássio a fim de diferenciar os minerais carbonáticos (calcita, dolomita e carbonatos com ferro). Adicionalmente, foram confeccionadas 5 seções delgadas-polidas dos horizontes mineralizados para a descrição petrográfica em luz refletida, visando a caracterização dos sulfetos presentes no depósito.

A petrografia foi realizada utilizando-se as instalações do Laboratório Didático de Microscopia Petrográfica (LMDP) do IGc-USP, no qual as atividades foram desenvolvidas em um microscópio da marca Olympus BXP 40, e no Laboratório de Petrologia Sedimentar (LabPetro), com uso de microscópio da marca Leica DM750P.

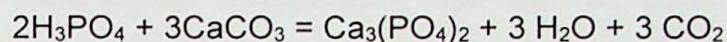
3.4 Isótopos Estáveis

Para a análise de isótopos estáveis de C e O foram selecionadas 15 amostras, incluindo:

- 6 amostras de rocha total, representativas das principais rochas dolomíticas hospedeiras dos níveis mineralizados Resurgidora e Intermediós;
- 1 amostra de rocha total da unidade Chambará I, estratigraficamente inferior aos níveis mineralizados citados acima;
- 8 amostras de minerais carbonáticos (2 amostras de dolomita e 6 de calcita) das diferentes gerações descritas previamente, associados ou não à mineralização de Pb-Zn.

Para a separação amostras, foi utilizada uma Microrretífica da marca Dremel, com ponta de carbureto de tungstênio de 2 mm. No caso das amostras de minerais carbonáticos, tomou-se um cuidado adicional para evitar contaminação pela rocha hospedeira. Para isso, o local de retirada da amostra foi analisado sob a lupa para garantir que fosse retirado a fase pura do mesmo. As amostras pulverizadas foram diretamente encaminhadas para o Laboratório de Isótopos Estáveis do CPGeo (Instituto de Geociências da Universidade de São

Paulo) para tratamento e análise. A preparação da amostra para análise envolveu aproximadamente 100 microgramas de amostra, que foi colocada em um vial de 12 ml, aquecido a uma temperatura de 72 °C e submetido a um processo chamado de *Flush*, para retirada do gás atmosférico presente na mesma e inserção de um gás inerte, no caso, gás Hélio. As moléculas de gás carbônico, analisadas por espectrometria de massa, foram produzidas a partir da seguinte reação de ácido fosfórico 99% com o carbonato presente na amostra:



O gás carbônico produzido passou pelo sistema de purificação GasBench II e, em seguida, foi encaminhado para o espectrômetro de massa “IRMS”, modelo *Delta V Advantage*, da marca Thermo Scientific.

Os resultados foram reportados em notação usual δ em permil (‰) em relação ao padrão internacional PDB (*Pee Dee Belemnite*). Os dados de composição isotópica de oxigênio foram convertidos para o padrão SMOW (*Standart Mean Ocean Water*). A precisão instrumental para ^{13}C foi de - 0.05‰ e para ^{18}O de - 0.07‰ e a precisão do laboratório (média do desvio padrão) foi de 0,07‰ para ^{13}C e 0,06‰ para ^{18}O . Todas as amostras foram analisadas em duplicata.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Rochas Carbonáticas

As rochas carbonáticas constituem em torno de 25 - 35% das seções estratigráficas (Suguiio, 1972) e são amplamente distribuídas geograficamente e no tempo geológico. São importantes pois, além de fornecerem informações sobre a composição da água do mar antiga, constituem, junto com os arenitos, grande parte das rochas hospedeiras de hidrocarbonetos, bem como depósitos de metais base. São rochas formadas, predominantemente, em plataformas continentais marinhas rasas e profundas, bem como bacias evaporíticas e, em menor proporção, em lagos, fontes e ambiente eólico (Nichols, 1999).

São constituídas pela precipitação de aragonita e calcita que, por serem instáveis sob condições diagenéticas, normalmente são substituídas por calcita microcristalina e, posteriormente, dolomita. Embora a dolomita encontrada em rochas carbonáticas seja considerada secundária, produto de substituição da calcita por processos de dolomitização, atualmente sua origem primária tem sido debatida. Friedman (1980), por exemplo, discute sua origem evaporítica, sugerindo sua formação diretamente a partir de salmouras hipersalinas. Outros constituintes comuns das rochas carbonáticas são siderita (FeCO_3) e ankerita ($\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{CO}_3)_2$), formados a partir de processos de substituição, e calcedônia (sílica

microcristalina), que ocorre como nódulos dentro de calcários e dolomitos. Com a diagênese, os minerais primários sofrem recristalização, o que pode obliterar as texturas sedimentares, inclusive das partículas carbonáticas.

Os elementos do arcabouço que formam as rochas carbonáticas podem ser descritos como:

- constituintes aloquímicos, que são partículas originadas química ou bioquimicamente no interior da bacia e que sofreram transporte limitado.
- constituintes ortoquímicos, que são formados por precipitação química ou bioquímica diretamente no local de deposição, sem sofrer transporte.

Os constituintes aloquímicos, também chamados de partículas carbonáticas, podem ser divididos em:

- Oólitos e pisólitos: partículas carbonáticas de diâmetro de até 2 mm (oólito) ou superior (pisólito), de forma esferoidal ou elipsoidal, constituída por lâminas concêntricas ao redor de um núcleo que, quando presente pode ser de quartzo ou fragmentos diversos.

- Oncólitos e oncoïdes: estruturas esféricas ou ovoides, laminadas, com até 3 cm, constituídas por capas concêntricas de carbonato de cálcio de origem orgânica, formadas pela ação de cianobactérias. São semelhantes a estromatólitos, porém apresentam formas aproximadamente esféricas e não colunares.

- Bioclastos: materiais esqueletais (fósseis), tais como algas calcárias, foraminíferos, espículas de esponjas e fragmentos de fósseis.

- Intraclastos: termo introduzido por Folk (1959) para designar fragmentos fracamente litificados de sedimentos carbonáticos penecontemporâneos à sedimentação, que foram fragmentados e redepositados como sedimento clástico.

- Pellets: partículas pequenas (0,03 a 0,15 mm de diâmetro), compostas por agregados de calcita microcristalina de formato esférico ou esferoidal e com ausência de estrutura interna concêntrica. Sua provável origem são excrementos fecais de invertebrados, devido ao seu tamanho, forma e conteúdo rico em matéria orgânica.

Os constituintes ortoquímicos são:

- Micrita: calcita microcristalina (1-4 microns de diâmetro), originada por rápida precipitação química ou bioquímica na água do mar, também chamada de matriz deposicional ou singética.

- Calcita esparítica ou espática: calcita cristalina (0,02 - 0,10 mm) que ocorre como cimento de preenchimento de espaços porosos e interstícios entre as partículas carbonáticas. O tamanho do cristal varia de acordo com o tamanho da porosidade e taxa de cristalização. Também é chamado de matriz pós-deposicional ou epigenética.

Outros componentes não carbonáticos presentes em menor proporção nas rochas carbonáticas são: calcedônia, glauconita, pirita, quartzo e feldspato.

Existem diversas classificações sugeridas para a descrição de rochas carbonáticas, entretanto as duas mais conhecidas e utilizadas são as propostas por Folk (1959) e Dunham (1962), sendo esta última a utilizada neste trabalho. Folk (1959) propõe que as rochas sejam descritas conforme a proporção entre grãos aloquímicos, matriz e cimento, enquanto Dunham (1962) classifica-as conforme sua textura ou fábrica deposicional, observando a relação (e não porporção) entre matriz e partículas carbonáticas (rocha é matriz ou grão suportada).

Conforme Dunham (1962; Fig. 1), as rochas matriz-suportadas são divididas em: mudstones (<10% de grãos) e wackestones (>10% de grãos). As rochas cujos grãos formam a fábrica principal e contém matriz intersticial são chamadas de packstones. Caso não exista matriz, a rocha é chamada de grainstone. Ainda há outras duas classificações: boundstone, referindo-se a maioria das rochas recifais e estromatólitos, onde os componentes originais da rocha estavam ligados durante a deposição, e os carbonatos cristalinos, cujas texturas deposicionais foram obliteradas pela recristalização da rocha.

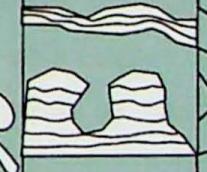
TEXTURA DEPOSICIONAL RECONHECÍVEL						TEXTURA DEPOSICIONAL NÃO RECONHECÍVEL
Componentes originais não ligados durante a deposição						
Contém matriz				Sem matriz, grão suportado	Componentes originais ligados durante a deposição	
Contém matriz						
Componentes originais não ligados durante a deposição						
< 10% de grãos	> 10% de grãos	Não suportado pela matriz				
Mudstone	Wackstone	Packstone	Grainstone	Boundstone	Cristalina	
						

Figura 1: Classificação de rochas carbonáticas propostas por Dunham (1962).

4.1.1: Evaporitos

São rochas formadas a partir da concentração de salmouras (*brines*) sob a ação da evaporação em lagunas e mares reliquias, com limitada circulação de água. De maneira geral, os evaporitos são rochas muito sensíveis a transformações pós-deposicionais devido à instabilidade e alta solubilidade de seus constituintes, assim, observações sobre os mesmos no tempo geológico são, muitas vezes, limitadas devido à escassez de exemplares.

Gipsita ($\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4) são os sulfossais mais abundantes em evaporitos. Gipsita ocorre perto da superfície e anidrita predomina em depósitos mais profundos. Usualmente, a gipsita é substituída por anidrita, mas também pode ser formada

por hidratação da anidrita por processos epigenéticos. Outros sulfatos presentes em evaporitos são a celestita (SrSO_4), barita (BaSO_4) e glauberita ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$), que ocorrem associados a halita (NaCl) e silvita (KCl).

4.2 Depósitos de Zn-Pb em rochas carbonáticas

Sequências carbonáticas depositadas em plataformas continentais, principalmente em margens passivas, podem hospedar mineralizações epigenéticas de zinco e chumbo do tipo *Mississippi Valley Type* (MVT). São assim chamados porque seus exemplares clássicos se localizam na bacia do Rio Mississippi, na região central dos EUA, embora alguns dos mais importantes depósitos desta classe sejam localizados no Canadá, como, por exemplo, no distrito de Pine Point.

Depósitos do tipo Mississippi Valley formaram-se principalmente durante o Fanerozoico (Leach et al., 2001; 2005), sendo que mais de 80% dos depósitos conhecidos estão hospedados em rochas fanerozóicas e menos de 20% em rochas do Pré-Cambriano. O final do Neoproterozoico constituiu um importante período para a formação das rochas hospedeiras destes depósitos devido à abundância de evaporitos e salmouras oxidadas aliadas ao aumento de rochas carbonáticas permeáveis nas plataformas paleozoicas que hospedam os grandes depósitos. Leach et al. (2001) conclui que o período mais importante para a gênese de depósitos deste tipo foi entre o Devoniano e Permiano, devido à uma série de intensos eventos tectônicos decorrentes da assimilação do paleocontinente Pangea.

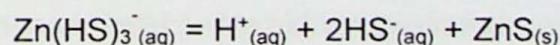
As rochas hospedeiras são predominantemente dolomíticas com textura esparítica média a grossa, resultante de processos de dolomitização diagenética e hidrotermal. A associação mineral é formada predominantemente por esfalerita, galena, pirita, carbonatos (dolomita e calcita) e pode conter barita, fluorita, celestita, gipsita, anidrita e pirrotita. As texturas dos sulfetos e carbonatos hidrotermais associados são relacionadas ao preenchimento de espaços vazios, tais como *vuggs* e brechas de colapso, e à substituição de minerais carbonáticos preexistentes da rocha. Segundo Leach e Sangster (1993), depósitos MVT apresentam desde extensas zonas de substituição, expressivo preenchimento de espaços vazios de brechas e fraturas, e sulfetos disseminados na porosidade intergranular. Devido ao caráter epigenético da mineralização, o minério apresenta texturas características de preenchimentos de espaços vazios, como texturas crustiforme, coloforme, *snow-on-roof* e zebra (Sangster, 1995). Os depósitos são formados por agregados de corpos mineralizados individuais, com tamanho e forma variáveis e as porções mais sulfetadas estão associadas a zonas de dolomita intensamente brechada, o que sugere um forte controle estrutural.

Sua origem está relacionada com fluidos bacinais metalíferos de baixas temperaturas, entre 90 - 150°C, e alta salinidade, em torno de 10 a 30 % NaCl equivalente (Basuki e Spooner, 2004; Leach et al., 2005b). Estas características se assemelham à composição de salmouras basinais modernas formadas a partir de evaporação da água do mar (Carpenter et al., 1974;

Kesler et al., 1996; Viets et al., 1996). Estes fluidos migraram na bacia, aquecidos pelo gradiente geotermal da crosta, uma vez que não há relação direta entre estes depósitos e atividade ígnea. Hanor (1994) demonstra que os fluidos mineralizantes associados à formação desses depósitos possuem características similares a de salmouras bacinais que circularam em grande profundidade (*deep basinal brines*), proondo, assim, que a percolação de fluidos alcance grande profundidade.

O transporte de metais pelos fluidos mineralizantes é feito por complexos iônicos. O complexo $\text{Zn}(\text{HS})_3^-$ (aq), por exemplo, carrega em torno de 10^{10} vezes mais zinco do que o íon (Zn^{2+}) em solução (Brown, 1997). Portanto, a concentração de enxofre reduzido nos fluidos mineralizantes exerce importante controle para a concentração e transporte de metais nesses sistemas. Entretanto, geralmente os fluidos mineralizantes não contém grandes quantidades de enxofre que possibilitem o transporte dos metais desta forma. Assim, os metais são, em geral, transportados por ânions de cloro (Cl^-), formando os complexos iônicos ZnCl^+ (aq), ZnCl_3^- (aq) e ZnCl_4^{2-} (aq). Adicionalmente, fluidos salinos, com conteúdo significativo de cloro, terão grande potencial de extrair metais das rochas, que serão transportados como complexos cloretados. Leach et al. (2005) concluiu que não há nenhum tipo preferencial de rocha fonte dos metais.

O principal controle deposicional do minério é mistura de fluidos, entretanto, mudanças no pH, decréscimo da temperatura e reações de redução do sulfato presente em minerais evaporíticos e na água do mar também podem ser responsáveis pela deposição dos sulfetos. De maneira geral, complexos iônicos são mais estáveis em altas temperaturas e o resfriamento dos fluidos pode ocasionar a deposição do minério de zinco e chumbo. A mudança de pH pode ocorrer pela reação com as rochas encaixantes carbonáticas. O fluido reage com calcita e dolomita e torna-se progressivamente mais neutro. Esse aumento do pH representa a remoção de íons hidrogênio do sistema e, segundo o Princípio de Le Chatelier, o sistema tenderá a se readjustar liberando íons hidrogênio dos complexos iônicos cloretados, o que tem como resultado a deposição do sulfeto, caso haja uma fonte de enxofre local. Para o complexo iônico $\text{Zn}(\text{HS})_3^-$ (aq), isso acontece através da reação:



A fonte de enxofre destes sistemas é dada principalmente pela redução do sulfato marinho contido em sedimentos, águas conatas e minerais evaporíticos (Sangster, 1968; 1971; 1990), que pode ser transportado pelos fluidos mineralizantes e reduzido localmente pela ação de matéria orgânica. Sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico (H_2S) também pode ser produzido pela ação de bactérias em ambientes anóxicos e, posteriormente, misturar-se com o fluido metalífero.

4.3 Fundamentos da Geoquímica de Isótopos Estáveis

O estudo de isótopos estáveis de elementos como H, C, O e S pode fornecer importantes informações sobre processos geológicos, visto que esses constituem a maioria dos reservatórios terrestres (água, litosfera, ar e matéria orgânica). O oxigênio, por exemplo, é o maior constituinte da maioria das rochas, sendo o elemento mais abundante na crosta terrestre, enquanto o carbono é o 12º elemento mais abundante na crosta, e constituinte principal da matéria orgânica (Shanks, 2013). Sua aplicação se baseia no fato de que isótopos de um mesmo elemento apresentam propriedades químicas e físicas muito semelhantes, porém pequena variação na sua massa atômica. Esta variação resulta de processos de fracionamento isotópico durante reações químicas e físicas, o que resulta em enriquecimento ou empobrecimento dos isótopos do elemento.

A diferença na massa é medida como a razão entre o isótopo mais pesado e o mais leve mais abundantes e é expressa em per mil (‰). O resultado é comparado com padrões de referência e expresso pelo símbolo delta (δ). Valores de δ positivos indicam amostras que são isotopicamente mais pesadas (enriquecidas em isótopos pesados comparado com o padrão) e valores negativos indicam amostras isotopicamente mais leves, ou seja, enriquecidas em isótopos mais leves que o padrão.

Para os isótopos de oxigênio, a razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ é expressa em valores de δ seguindo a equação abaixo:

$$\delta^{18}\text{O} = [(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{amostra}} - ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{referência}}) / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{referência}})] + 1000$$

Assim, o valor δ representa a variação isotópica per mil comparada com o padrão ou referência.

A interação fluido-rocha nos ambientes hidrotermais ocorre em um sistema aberto, com trocas de cátions e ânions, resultando em processos de fracionamento isotópico. O estudo de isótopos estáveis nestes sistemas inclui a avaliação das possíveis diferenças entre as composições isotópicas das rochas hospedeiras mais preservadas dos processos de interação fluido-rocha, das rochas variavelmente hidrotermalizadas e das subsequentes fases minerais (sulfetos e carbonatos) gerados a partir do fluido hidrotermal em constante evolução composicional. Estas diferenças embasam interpretações sobre a natureza, evolução e comportamento do fluido, podendo indicar, por exemplo, sua interação com unidades reduzidas e/ou mistura com águas meteóricas, o que possibilita compreender mecanismos de precipitação dos minérios. Neste aspecto, a análise de isótopos de oxigênio e carbono tem sido particularmente importantes na discussão sobre a origem e evolução dos fluidos mineralizantes em depósitos de Zn-Pb do tipo MVT.

A reação do fluido com rochas a grandes profundidades na bacia e com matéria orgânica presente na sequência sedimentar, bem como a mistura com águas meteóricas,

constituem aspectos críticos para a evolução do fluido, resultando em assinaturas isotópicas de O e/ou C distintas nos minerais carbonáticos hidrotermais.

Minerais carbonáticos epigenéticos normalmente tem assinaturas isotópicas de oxigênio e carbono mais leves que as rochas hospedeiras dos depósitos do tipo MVT, o que indica infiltração de um fluido hidrotermal externo durante a mineralização (Leach et al., 2010). Fontboté (1990) mostra que as assinatura isotópicas de carbono de diferentes gerações de dolomita do depósito de San Vicente (também na Bacia Pucará) são consistentes com a sua formação durante o avanço da diagênese.

A temperatura dos fluidos é um dos principais fatores responsáveis pelo fracionamento isotópico em sistemas hidrotermais, especialmente em relação aos isótopos de oxigênio e hidrogênio. Adicionalmente, salinidade relaciona-se à variações nas composições isotópicas de oxigênio. Entretanto, a variação dos valores $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{34}\text{S}$ é atribuída principalmente à mudança na composição isotópica do reservatório de carbono ou à mudanças nos parâmetros físico químicos, tais como pH, $f\text{O}_2$ e $f\text{S}_2$, uma vez que a variação na temperatura normalmente não tem efeito muito significativo no fracionamento dos isótopos de carbono e enxofre (Emrich et al., 1970). Como fases mais reduzidas tendem a ser mais enriquecidas em isótopos leves, a composição isotópica de carbono é mais negativa na matéria orgânica, que contém carbono reduzido. Quando fluidos hidrotermais oxidam a matéria orgânica, o carbonato formado por esse fluido tende a também apresentar valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais negativos.

Nos depósitos MVT, o conteúdo metalífero do fluido é extraído das rochas adjacentes durante a interação fluido-rocha e o conteúdo de enxofre deriva predominantemente de sulfato da água do mar, matéria orgânica, evaporitos ou sulfetos diagenéticos. Para que ocorra a precipitação do minério é preciso haver redução do sulfato, seja por reações termoquímicas pela interação dos fluidos com sequências reduzidas, como folhelhos, ou por ação de bactérias, resultando em assinaturas isotópicas de enxofre nos sulfetos distintas. De forma geral, valores de $\delta^{34}\text{S}$ em sulfetos próximos a +20‰, se assemelham à razão isotópica do sulfato dissolvido na água do mar. Esses resultados confirmam a hipótese de redução de sulfato por reações termoquímicas, uma vez que a redução bacteriogênica do sulfato, comum em partes mais frias do sistema hidrotermal (< 80 °C), resulta em expressivo fracionamento isotópico e tipicamente valores de $\delta^{34}\text{S}$ negativos por ação de bactérias (Ohmoto & Rye, 1979; Trudinger et al., 1985).

A composição isotópica do fluido hidrotermal em equilíbrio com minerais carbonáticos epigenéticos pode ser calculada em função da temperatura com base na curva de fracionamento isotópico entre mineral- H_2O regida pela equação: $1000 \ln \alpha = A \times 10^6 / T^2 + B \times 10^3 / T + C$, onde o valor de T é expresso em temperatura absoluta ou o K. Os parâmetros A, B e C são constantes numéricas determinadas experimentalmente para cada par isotópico (calcita- H_2O e calcita- CO_2 para as composições de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ do fluido em equilíbrio com calcita e dolomita- H_2O e dolomita- CO_2 para as composições de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ do fluido em

equilíbrio com dolomita). A partir dos resultados obtidos é possível interpretar a natureza, evolução e comportamento do fluido, como por exemplo, interação com unidades reduzidas e/ou mistura com águas meteóricas, bem como o controle exercido pela temperatura no sistema.

4.4 Contexto Geológico

4.4.1 Bacia Pucará

Na região central da Cordilheira dos Andes, a movimentação tectônica da Placa Sul-Americana produz três feições estruturalmente diferentes: a Cordilheira Ocidental, que inclui o arco magmático resultante do processo de subducção, a Cordilheira Oriental, que representa uma zona de soerguimento (*uplift*), e a região entre essas, marcada por um platô (*plateau*), o chamado Altiplano Andino.

As feições hoje observadas nos Andes são resultado de três eventos geodinâmicos distintos (Benavides-Caceres, 1999), ocorridos no Pré-cambriano, no período compreendido entre o Paleozoico e Mesozoico (até o Triássico Inferior) e entre o Triássico Superior até o presente. O terceiro ciclo geodinâmico, também conhecido como Ciclo Andino, iniciou-se no Triássico com a abertura do Oceano Atlântico, compreendendo uma intensa fase de subducção do tipo Mariana (Mégard, 1984, 1987; Benavides-Caceres, 1999). Neste contexto, a zona de retroarco foi submetida a esforços extensionais, gerando sistemas de *horst-graben* na porção central dos Andes, sendo o maior deles o Mitu. As rochas do Grupo Mitu, formadas no estágio rifte, são representadas por sequências vulcanoclásticas e clásticas do Permiano-Triássico com espessuras de 800 a 1.500 metros (Mégard, 1978). De modo geral, esse grupo é composto por conglomerados, brechas polimíticas e arenitos com intercalação de material vulcanoclástico geneticamente associado a derrames andesíticos.

Os esforços extensionais e a ampla subsidência gerados pelo processo de rifteamento foram gradualmente cessando, dando lugar à uma bacia mesozoica com deposição marinha epicontinental, a Bacia Pucará, considerada como do tipo SAG regional (Mégard, 1978; Benavides, 1999). Localizada na porção centro-norte do Peu, a Bacia Pucará é limitada a leste pelo Escudo Guiano-Brasileiro e a oeste pelo Altiplano Peruano (Rosas *et al.*, 2007).

A Bacia Pucará registra a primeira transgressão marinha do ciclo Andino sobre as rochas do Grupo Mitu. Caracteriza-se pela predominância de rochas depositadas em plataforma marinha rasa, tais como dolomitos e calcários, além de rochas clásticas finas ricas em matéria orgânica e evaporitos.

As rochas do Grupo Pucará, na bacia homônima, foram inicialmente descritas por Harrison (1944, 1956) na região do Lago Junin e Huancayo. Posteriormente, Mégard (1968), Szekely e Grose (1972) e Rosas e Fontboté (1995) as descreveram em toda extensão da bacia como uma sequência de sedimentos marinhos transgressivos depositados entre o

Triássico Superior e o Jurássico Inferior. O Grupo Pucará (Fig. 2) foi dividido em três formações (Chambará, Aramachay e Condorsinga), de acordo com seus litotipos, fácies, conteúdo fossilífero e aspectos geoquímicos (Mégard, 1978).

A Formação Chambará é a unidade basal da bacia e consiste predominantemente de dolomitos (cerca de 80%) e camadas de calcários subordinados. Silexito está presente em toda sua extensão lateral na forma de nódulos ou bandas centimétricas e possui grande conteúdo fossilífero (Mégard, 1978).

Rosas *et al.* (2007) interpretaram as rochas da Formação Chambará como depositadas em uma plataforma carbonática formada na transição entre o estágio rifte controlado por falhas e o estágio pós-rifte com subsidência regional. A grande variação de espessura da unidade de 25 m, em Tingocancha, até 1.170 metros, em San Vicente, foi considerada uma evidência desse contexto. A mudança da taxa de subsidência teria controlado não só as espessuras da formação, mas também a continuidade das fácies deposicionais.

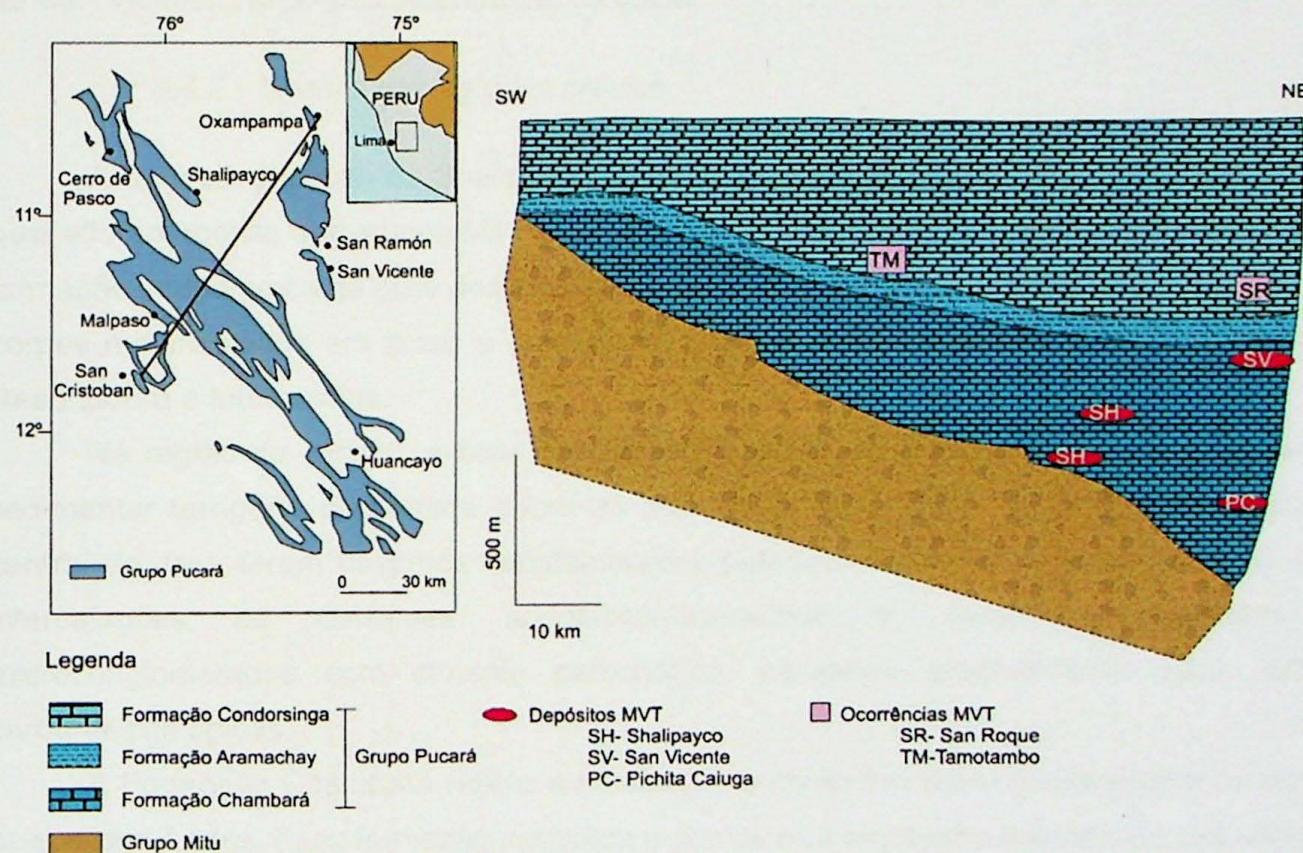


Figura 2- Localização e estratigrafia da Bacia Pucará, com detalhe para o depósito de Shalipayco (SH), hospedado por rochas de diferentes níveis estratigráficos da Formação Chambará do Grupo Pucará (modificado de: Rosas e Fontboté, 1995).

A Formação Aramachay é a mais importante do ponto de vista estratigráfico, uma vez que indica mudança do ambiente deposicional. É composta predominantemente por folhelhos carbonáticos betuminosos com intercalações siltosas esporádicas que apresentam amonitas e outros fósseis. Seu conteúdo fossilífero reflete um ambiente deposicional marinho profundo

e restrito. Apesar de ser pouco aflorante, essa formação é lateralmente homogênea e sua deposição foi considerada livre da influência de falhamentos (Rosas *et al.*, 2007).

A Formação Condorsinga reflete a volta ao ambiente plataforma raso, sendo composta predominantemente por calcário, com presença de dolomitos localmente na sua base. Difere da Formação Chambará pela raridade de silexito e baixa taxa de dolomitização, que é restrita às porções inferiores da formação. A presença de lentes de gipsita, economicamente explotáveis, indica uma compartimentação secundária da bacia, que teria gerado condições hipersalinas em ambientes lagunares. A idade dessa formação (Sinemuriana Superior – Toarciana) é dada pela presença das amonitas *Phymatoceras* e *Esericeras* (Mégard, 1968). Entretanto, as rochas desta formação não são encontradas na maior parte das localidades, devido à inversão estrutural andina e à erosão (Rosas *et al.* 2007).

A Bacia Pucará também é expressiva em termos metalogenéticos, pois apresenta depósitos de Pb-Zn do tipo Mississippi Valley há muito conhecidos e explotados, como a mina de San Vicente, na porção setentrional da bacia.

4.4.2 Shalipayco: estudos prévios

A área do depósito de Shalipayco localiza-se na porção central da Bacia Pucará, na qual afloram rochas dos grupos Mitu e Pucará, especialmente da Formação Chambará. Essa formação ocupa cerca de 80% dos afloramentos do depósito (Tuanama, 2016) e hospeda os corpos mineralizados em zinco e chumbo do depósito, sendo os mais importantes os de Resurgidora e Intermedios.

Na região de estudo, a base do Grupo Pucará é representada por uma sequência sedimentar terrígena depositada sobre as superfícies de erosão pós-Mitu. Na porção central da área foram descritos conglomerados polimíticos com cimento carbonático com intercalações de derrames andesíticos-basálticos e, localmente, arenitos e microconglomerados com cimento carbonático, passando gradualmente para rochas carbonáticas típicas.

A Formação Chambará reflete a mudança no comportamento geodinâmico da região central dos Andes. Essa formação simboliza a primeira transgressão marinha do ciclo Andino sobre as rochas do Grupo Mitu. Em Shalipayco, alcança até 650 metros de extensão e hospeda os corpos mineralizados de Intermedios e Resurgidora sendo considerada, assim, a formação mais importante do ponto de vista metalogenético (Fig. 3)

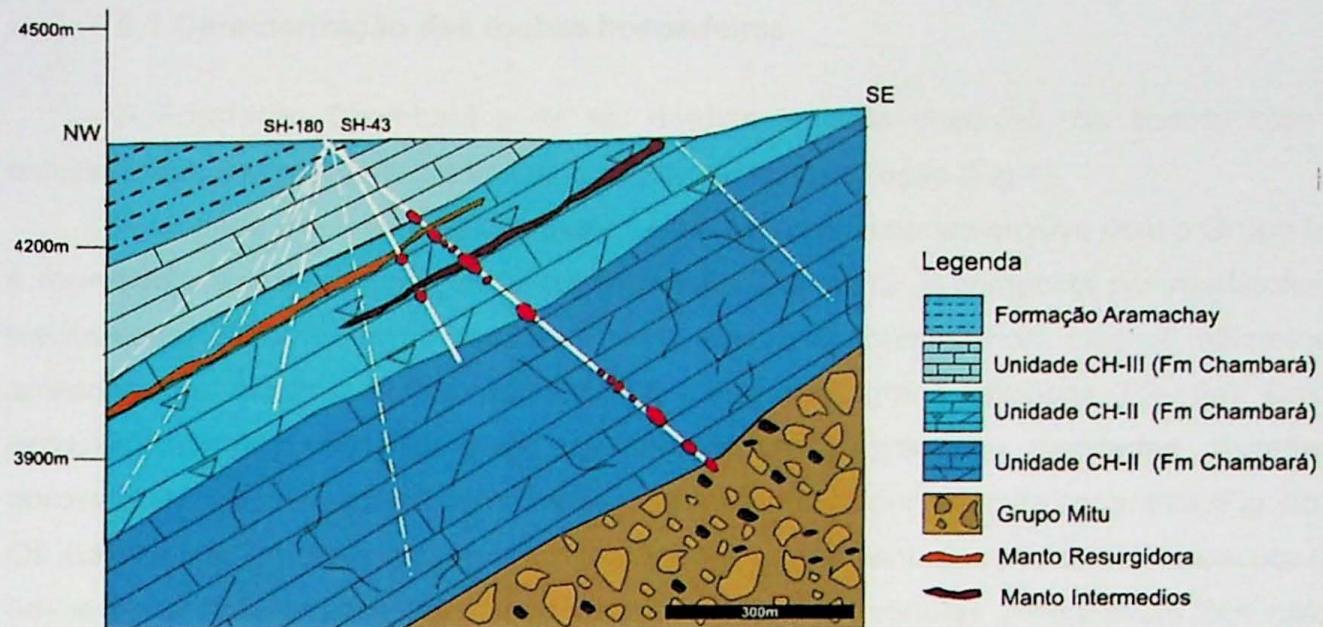


Figura 3: Perfil geológico do depósito de Shalipayco mostrando os mantos mineralizados Resurgidora e Intermedios e as sondagens amostradas SH-43 e SH-180, que os interceptam (adaptado de Votorantim Metais S.A., 2012).

Tuanama (2016) associa a mineralização de Shalipayco com texturas porosas do tipo *vugg* em rochas dolomíticas classificadas como *wackestone* e com brechas evaporíticas, propondo que essas representem o principal controle lateral da mineralização, por terem maior porosidade. O controle litológico e estratigráfico para a localização do manto mineralizado também foi exercido por uma camada de rochas calcárias a dolomíticas (*mudstone*), de fácies sabkha, que, por apresentarem menor permeabilidade, teriam atuado como rochas selantes para a migração de fluidos ascendentes, favorecendo assim a precipitação do minério no Manto Intermedios. Neste estudo, Tuanama (2016) também associa as falhas de direção NW-SE de caráter regional, com vergência para a Cordilheira dos Andes, e falhas locais de direção N-S e NE-SW, dentro do Grupo Pucará, como condutos preferenciais para a circulação de fluidos mineralizantes.

5. RESULTADOS OBTIDOS

As rochas hospedeiras do depósito de Shalipayco são representadas pela Formação Chambará, compostas predominantemente por rochas carbonáticas com diferentes graus de dolomitização, incluindo mudstones e wackestones oolíticos pouco dolomitizados a dolomitos completamente recristalizados.

A mineralização de Zn-Pb é composta predominantemente por esfalerita pálida, esfalerita escura, pirita, galena e marcassita e ocorre de forma disseminada, em praticamente todos os níveis estratigráficos. Também ocorrem mantos mineralizados, compostos por sulfetos disseminados e preenchendo fraturas e cavidades do tipo *vugg*, sendo os mais importantes os de Resurgidora e Intermedios, foco deste estudo.

5.1 Caracterização das rochas hospedeiras

A Formação Chambará pode ser dividida em três unidades, de acordo com as características das rochas hospedeiras e do tipo de mineralização (Fig.4).

A unidade Chambará I é composta pelas rochas em contato erosivo com o Grupo Mitu e representa a unidade mais basal da Formação Chambará. É composta por mudstones a wackestones dolomíticos de coloração cinza escura a chumbo, com clastos milimétricos arredondados escuros de sílex (calcedônia) e pequenos grãos calcíticos (Fig. 5a). Calcita esparítica também substitui partículas carbonáticas e preenche cavidades. Apresenta porosidade do tipo *vugg* centimétrica e fraturas preenchidas por dolomita esparítica (Fig. 5b,c). Os sulfetos são predominantemente disseminados e representados por esfalerita escura (Fig. 5d) e pirita fina. Intensa venulação tardia resultou em vênulas preenchidas por calcita esparítica fina-média, observada em grande parte das rochas desta unidade, o que a diferencia das outras (Fig 5d).

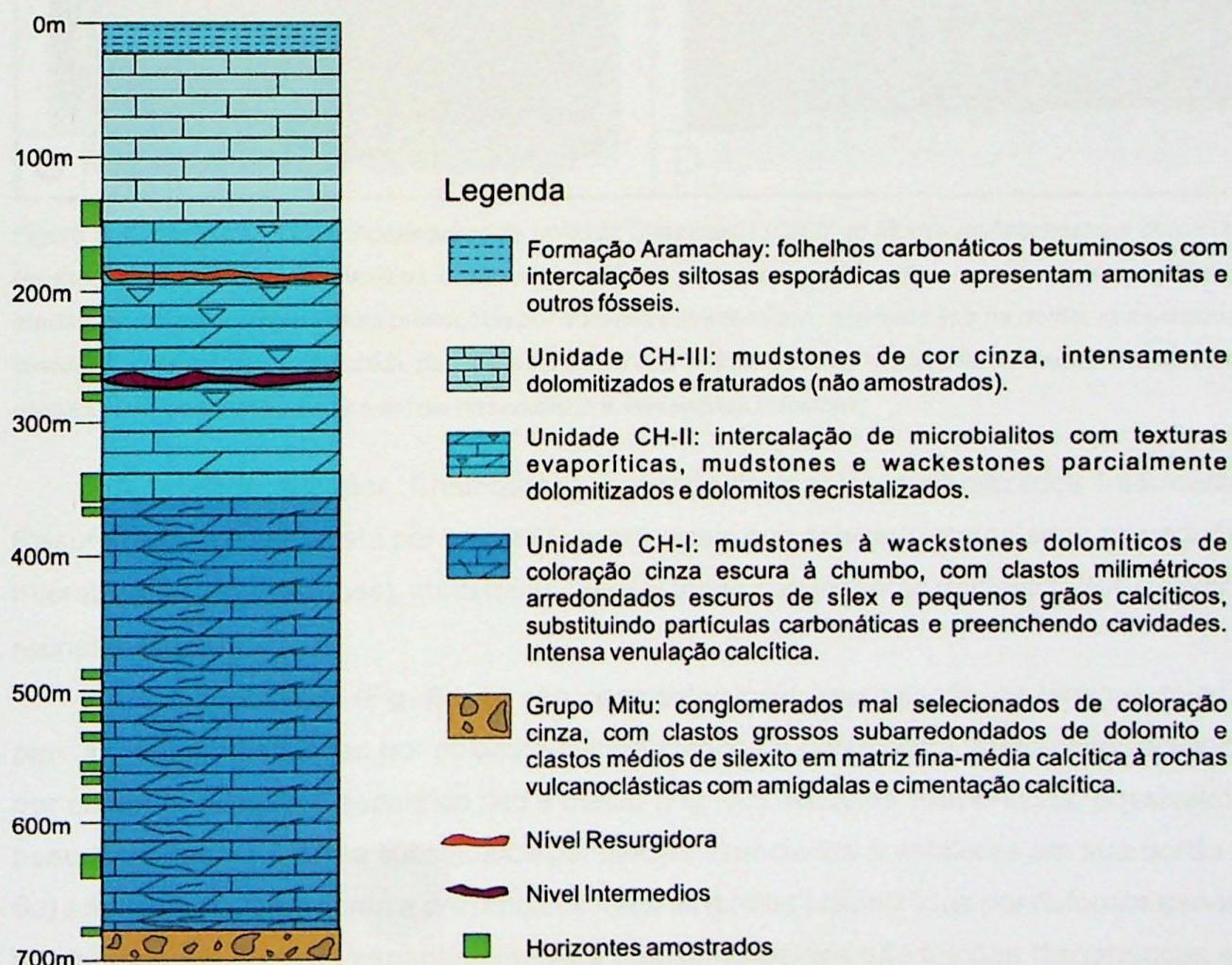


Figura 4: Coluna estratigráfica esquemática do furo SH-43, com as subdivisões da Formação Chambará, feita a partir das descrições macroscópicas e microscópicas dos horizontes amostrados.

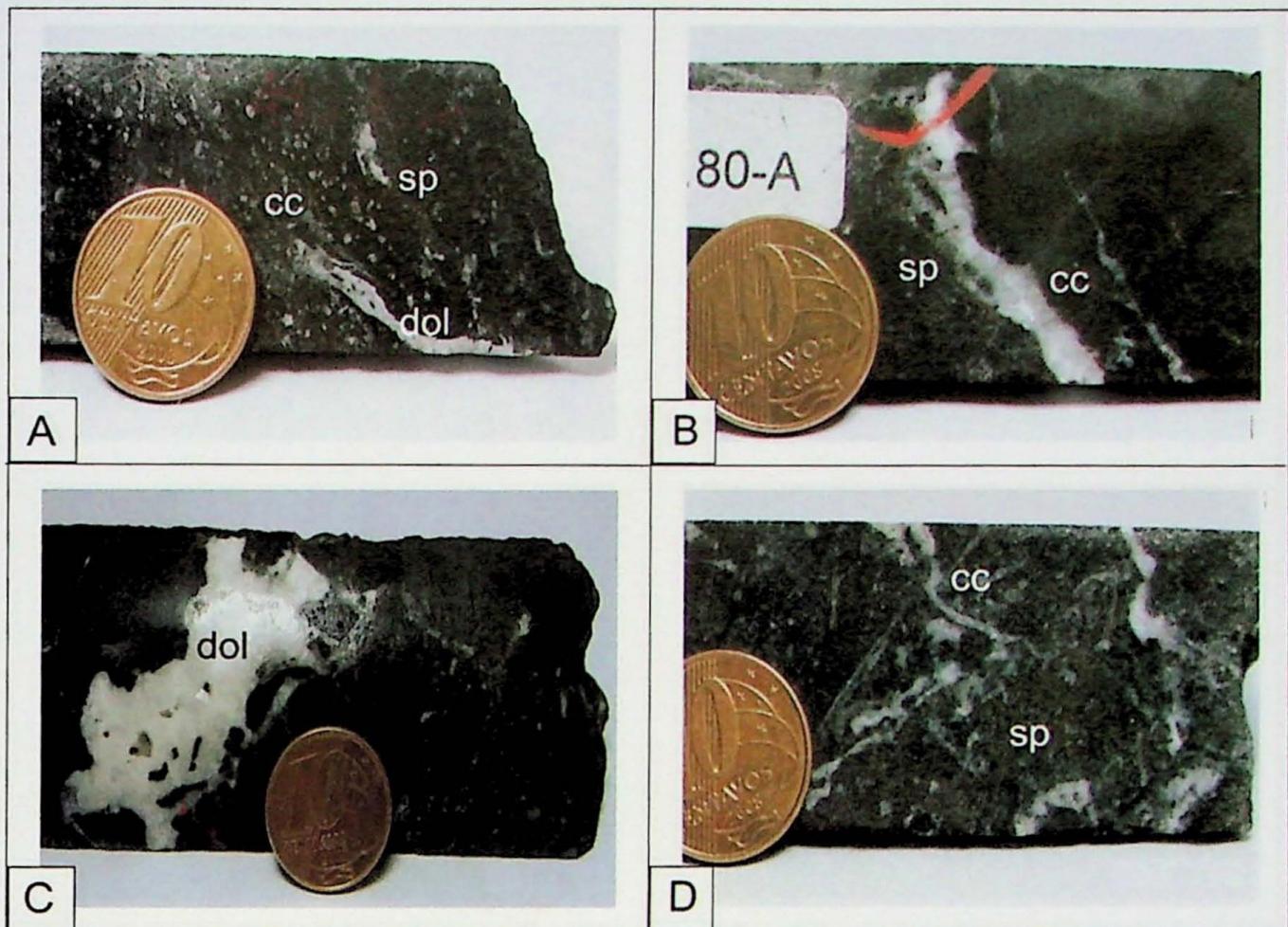


Figura 5: Aspecto das rochas hospedeiras da unidade Chambará I (CH-I). a) Mudstone/wackestone dolomítico da unidade CH-I, com grãos calcíticos e fratura preenchida por dolomita esparítica, com esfalerita associada; b) mudstone dolomítico com fratura preenchida por dolomita esparítica com esfalerita fina na borda; c) mudstone com cavidade centimétrica preenchida por dolomita esparítica hidrotermal; d) mudstone/wackestone dolomítico da unidade CH, com esfalerita fina-média disseminada e vênulações calcíticas.

A unidade superior, Chambará II, hospeda os mantos mineralizados Intermedios e Resurgidora, e é composta por três litotipos principais que ocorrem intercalados na sequência: microbialitos (boundstones), mudstones/wackestones parcialmente dolomitizados e dolomitos recristalizados.

Os microbialitos (Fig. 6a, b) são compostos pela intercalação de lâminas micríticas parcialmente substituídas por dolomita microesparítica e porosidade interlaminar preenchida por cimento dolomítico esparítico fino a médio (Fig. 6c). Nódulos evaporíticos, possivelmente pseudomorfos de anidrita substituídos por calcita, associados à esfalerita em sua borda (Fig. 6d) são comuns, bem como a presença de fraturas tardias preenchidas por dolomita esparítica média, opacos e calcita esparítica média a grossa. Estilólitos são feições diagenéticas muito comuns nestas rochas, com as quais são associadas esfalerita marrom e pálida e opacos.

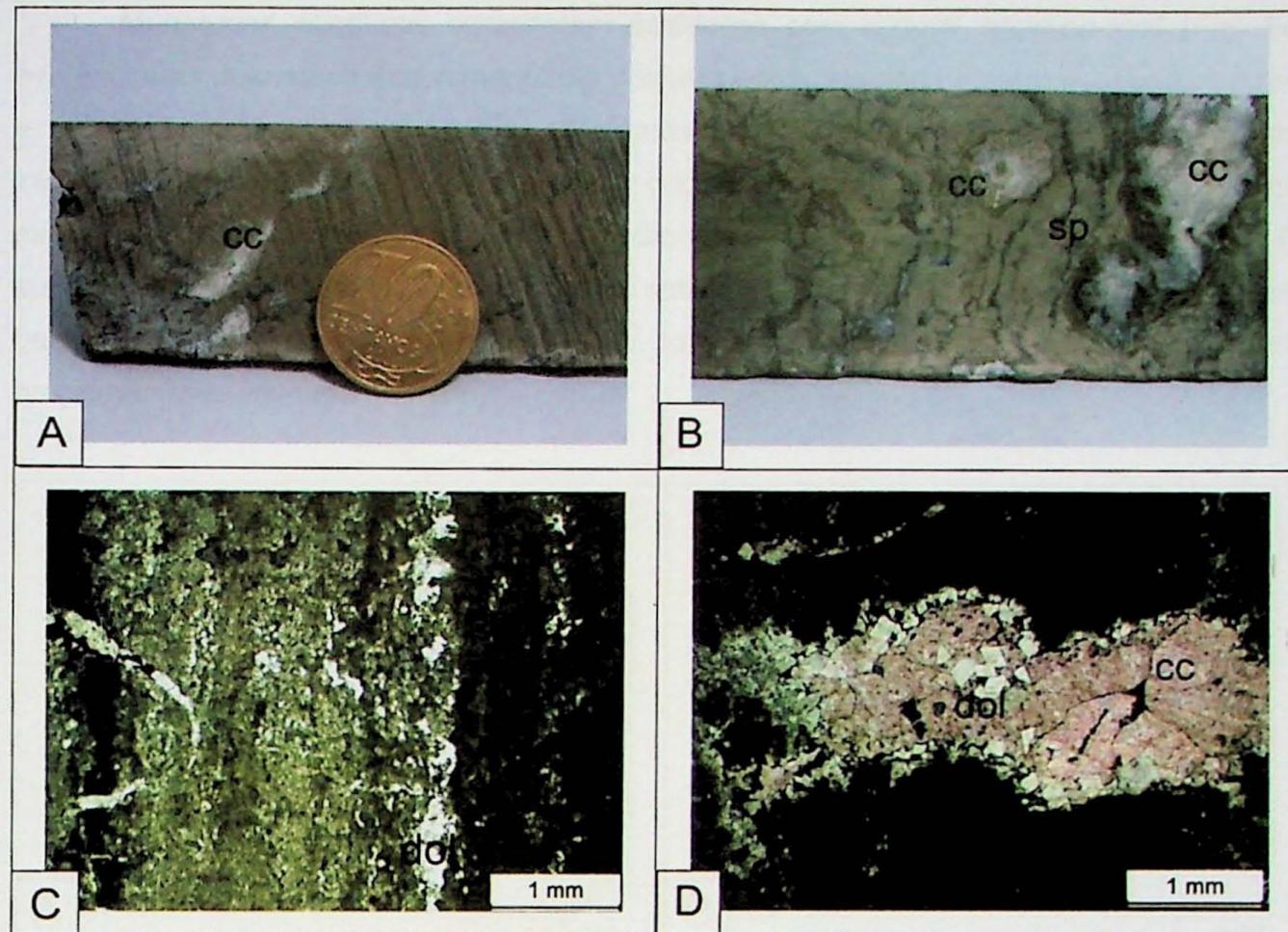


Figura 6: Aspectos gerais dos microbialitos da unidade Chamabrá II. a) microbialito da unidade CH-II, com falha e fratura discordante preenchida por calcita esparítica média-grossa; b) microbialito (CH-II) com nódulos evaporíticos preenchidos por calcita esparítica média e esfalerita na borda; c) estrutura laminado em microbialito composta por lâminas micríticas intercaladas com cimento dolomítico esparítico e fratura preenchida com dolomita esparítica e opacos (aumento 2,5x, pol. //); d) detalhe de fratura em microbialito da unidade CH-II, com dolomita esparítica média e opaca nas bordas, dolomita esparítica grossa planar no centro e cimentação calcítica grossa, preenchendo a cavidade como fase final (aumento 2,5x, pol. //). A coloração rosada da calcita resulta da sua reação com Alizarina. Cc = calcita, dol = dolomita, sp = esfalerita.

Os mudstones e wackestones correspondem às rochas parcialmente dolomitizadas, nas quais ainda há texturas sedimentares preservadas (Fig. 7a) e níveis evaporíticos (Fig. 7b,c), associados ou não à sulfetos (pirita e esfalerita) (Fig. 7d). As amostras menos alteradas são compostos por oóides e oncóides milimétricos à sub milimétricos, com estruturas concêntricas parcialmente substituídas por dolomita esparítica fina (Fig. 8a). A matriz, quando presente, é composta por micrita. A cimentação de dolomita esparítica fina a média preenche porosidades do tipo vugg, associadas à alguns cristais de gipsita (Fig. 8b). Calcita esparítica média, associada à fluorita, ocorre como fase final de preenchimento da porosidades e também como cimento da rocha (Fig. 8c). Opacos são encontrados associados à cimentação dolomítica e ao preenchimento de fraturas posteriores, junto com dolomita e calcita esparítica.

Mudstones micríticos apresentam cavidades com textura *snow-on-roof* (Fig. 8d), evidenciadas pelo seu preenchimento por dolomita esparítica fina na parte basal da cavidade e calcita esparítica média no topo. As amostras mais alteradas apresentam diferentes intensidades de dolomitização, com matriz micrítica parcialmente substituída por dolomita esparítica fina-média, o que resulta em obliteração parcial das texturas sedimentares. Os sulfetos presentes nessas rochas são pirita e esfalerita escura e pálida que ocorre, de maneira geral, preenchendo cavidades e fraturas com dolomita esparítica. Pirita fina ocorre, em menor proporção, disseminada na matriz.

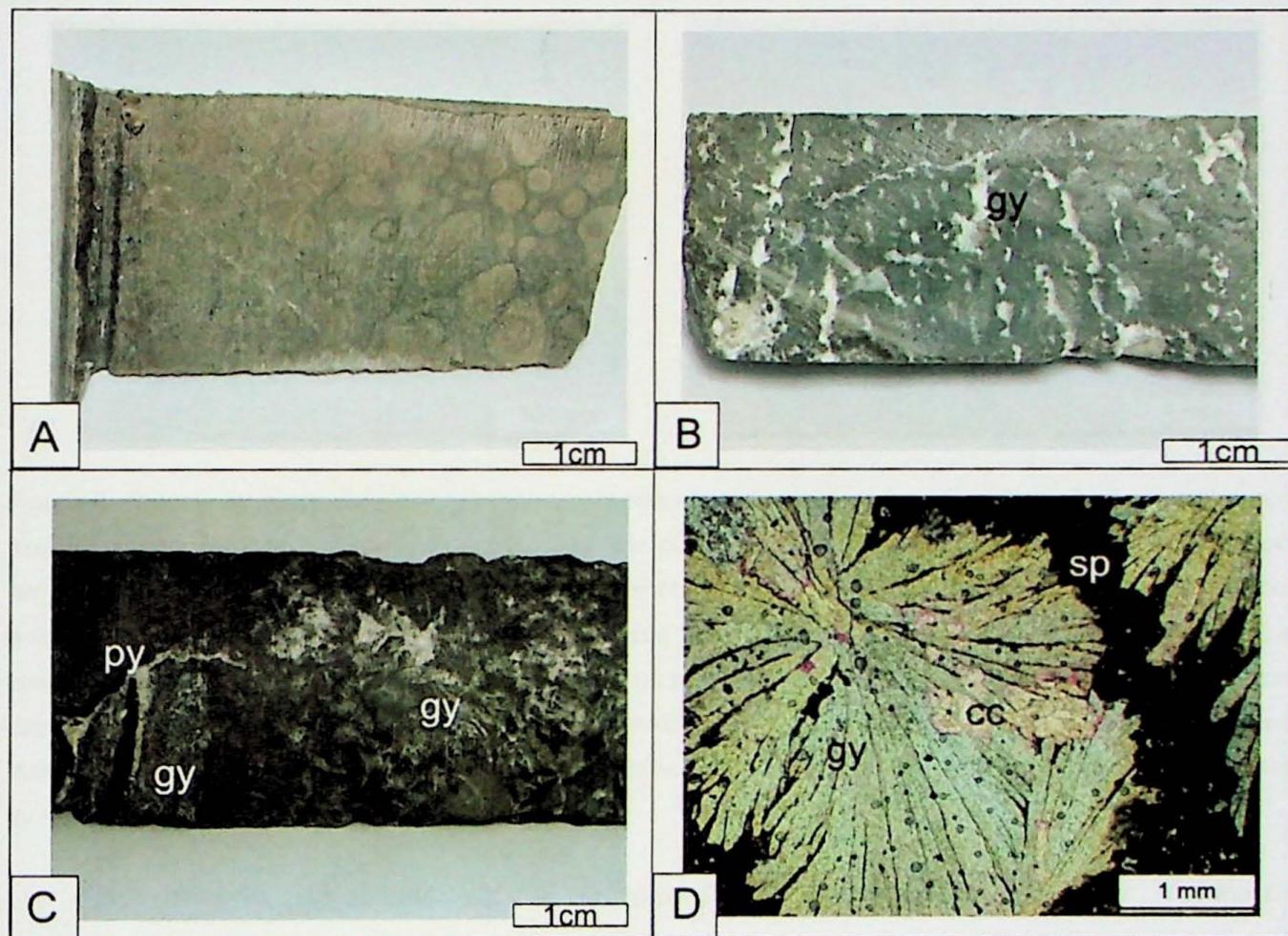


Figura 7: Aspectos gerais dos mudstones/wackestones mais preservados da unidade CH-II. a) wackestone pouco dolomitizado; b) textura em zebra em mudstone/wackestone bem preservado, resultante de dissolução de minerais evaporíticos e preenchimento dos espaços por dolomita esparítica; c) textura dos minerais evaporíticos com esfalerita e pirita associadas; d) nódulos de gipsita fibro-radiada grossa em matriz composta por esfalerita fina-média e micrito (lente 2,5x, pol //); Cc = calcita, sp = esfalerita, gy = gipsita, py = pirita.

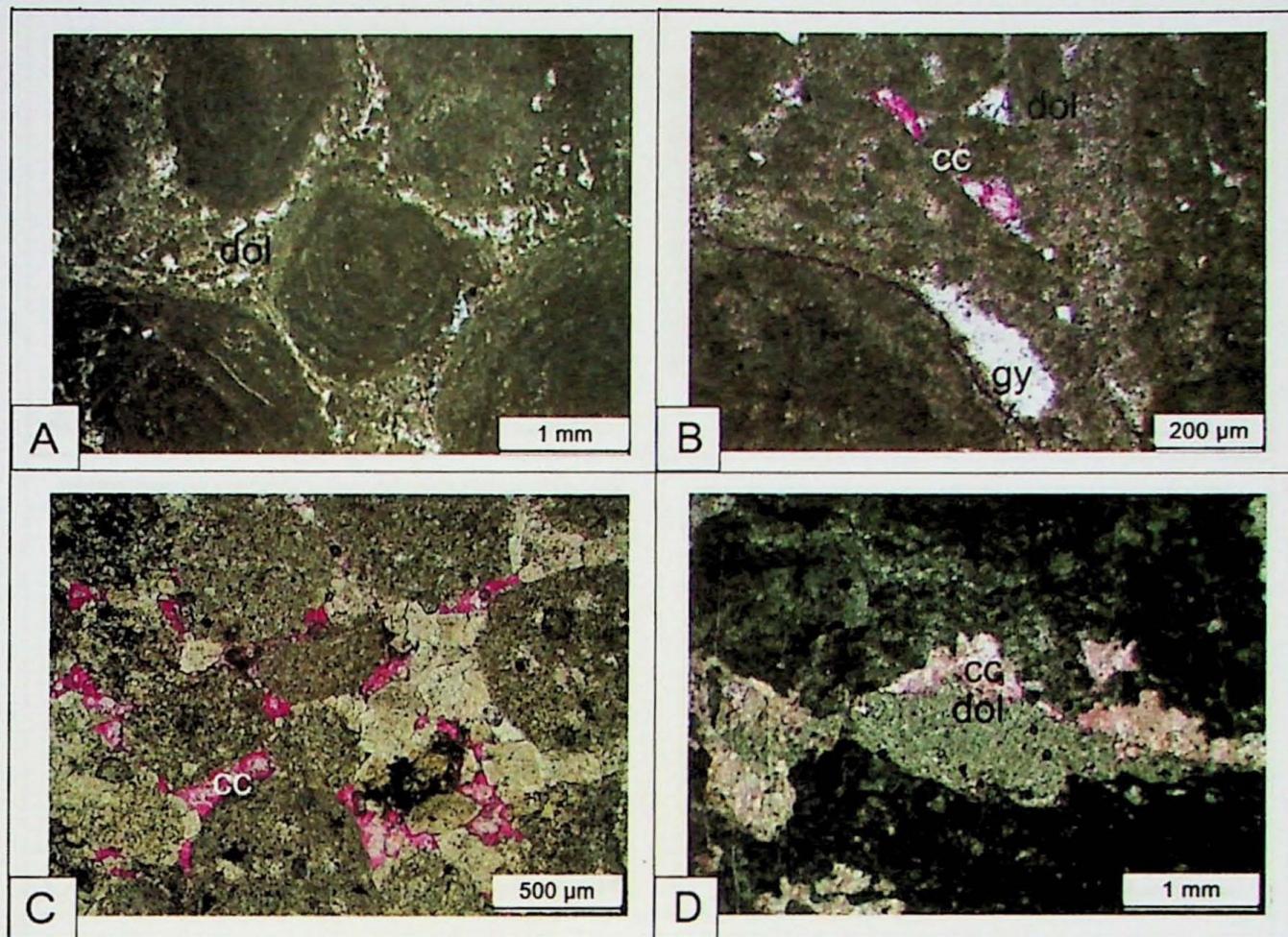


Figura 8: Aspecto microscópico dos mudstones/wackestones mais preservados da unidade CH-II. a) oólitos com estruturas concêntricas parcialmente substituídas por dolomita microesparítica fina-média e envolvidos por cimentação dolomítica esparítica associada localmente com opacos finos (lente 2,5x, pol //); b) cimento calcítico e dolomítico médio nas porosidades intra-oólitos micríticos, com cristais de gipsita associados (lente 10x, pol X); c) cimento dolomítico e calcítico (róseo) grosso nos espaços intra-oncólitos (lente 5x, pol //); d) textura snow-on-roof composta por cavidades preenchidas por dolomita microesparítica na base e calcita média-grossa, no topo, em rocha pouco recristalizada, com matriz micrítica a microesparítica (lente 2,5x, pol //). Cc = calcita, dol = dolomita, gy = gipsita.

O minério de Shalipayco é hospedado, predominantemente, por dolomitos recristalizados, compostos por dolomita esparítica fina-grossa, planar, que oblitera as texturas sedimentares originais (Fig. 9a, b, c). Os sulfetos presentes nessas rochas dolomíticas incluem esfaleritas zonada média-grossa de coloração escura e pálida, galena e pirita fina-média e marcassita fina, que ocorrem como cimento da rocha (Fig. 9d) e apresentam típicas texturas de *open-space filling* (preenchimento de cavidades e fraturas), resultando, por vezes, em texturas brechadas. A recristalização das rochas para dolomita esparítica está sempre associada com a deposição de minerais opacos finos (provavelmente pirita) nos interstícios dos cristais de dolomita. Calcedônia tardia ocorre substituindo nódulos (Fig. 9f), enquanto calcita esparítica média-grossa representa cimento tardio entre os cristais de dolomita (Fig. 9e).

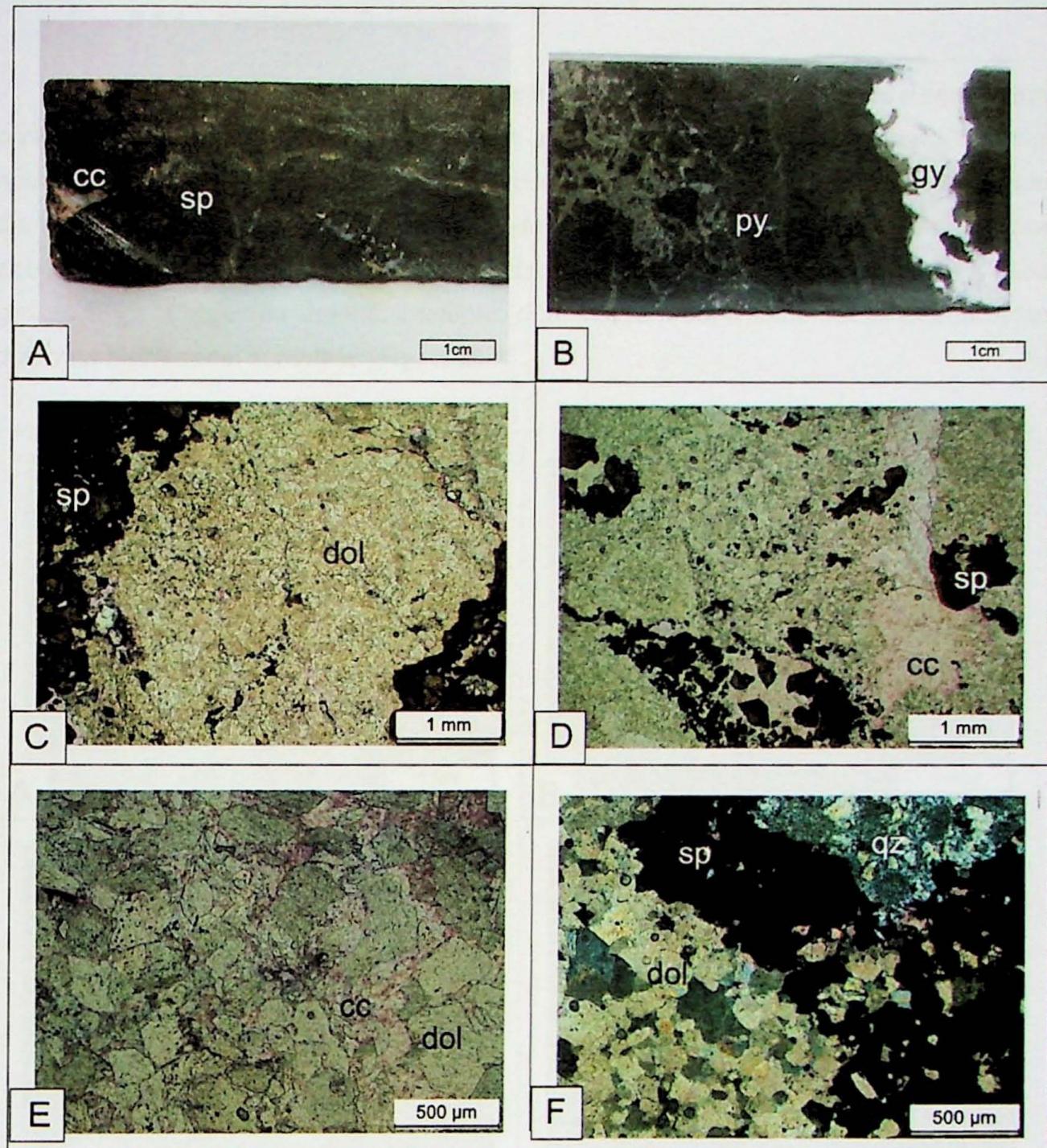


Figura 9: Aspectos gerais dos dolomitos recristalizados. a) dolomito recristalizado com cavidades do tipo vugg e fraturas preenchidas por esfalerita e calcita; b) dolomito de coloração escura, com fraturas preenchidas por pirita e cavidade centimétrica preenchida por gipsita e pirita; c) dolomita esparítica média formando o arcabouço principal da rocha recristalizada com opacos, esfalerita escura e pálida preenchendo fraturas (aumento de 2,5x, pol. //); d) dolomito recristalizado composto por dolomita esparítica média com esfalerita média-grossa como cimento e em cavidades e com calcita esparítica grossa (rósea) como fase tardia de preenchimento (aumento de 2,5x, pol. //); e) dolomita planar média-grossa com contatos aplaniados e cimento calcítico médio-grossos tardios, róseo, nas bordas dos cristais de dolomita e em finas fraturas (aumento de 5x, pol. //); f) dolomito recristalizado com esfalerita em bolsões associados com calcedônia tardia (aumento de 5x, pol. x). Cc = calcita, dol = dolomita, gy = gipsita, py = pirita, sp = esfalerita, qz = quartzo (calcedônia).

A unidade Chambará III, superior, está em contato com a Formação Aramachay e não foi amostrada.

5.1.1 Evidências Evaporíticas

Nas rochas menos modificadas pela alteração hidrotermal (mudstones e wackestones pouco recristalizados) é possível observar texturas evaporíticas preservadas, tais como nódulos com cristais aciculares e fibro-radiados de gipsita, por vezes substituídos por calcita esparítica hidrotermal (Fig. 10a). Entretanto, a cristais de gipsita hidrotermais também ocorrem nestas rochas, preenchendo cavidades associadas a dolomita esparítica média-grossa (Fig. 10b), como cimento interoólito (Fig. 10c) e preenchendo fraturas associadas a dolomita hidrotermal esparítica (Fig. 10d).

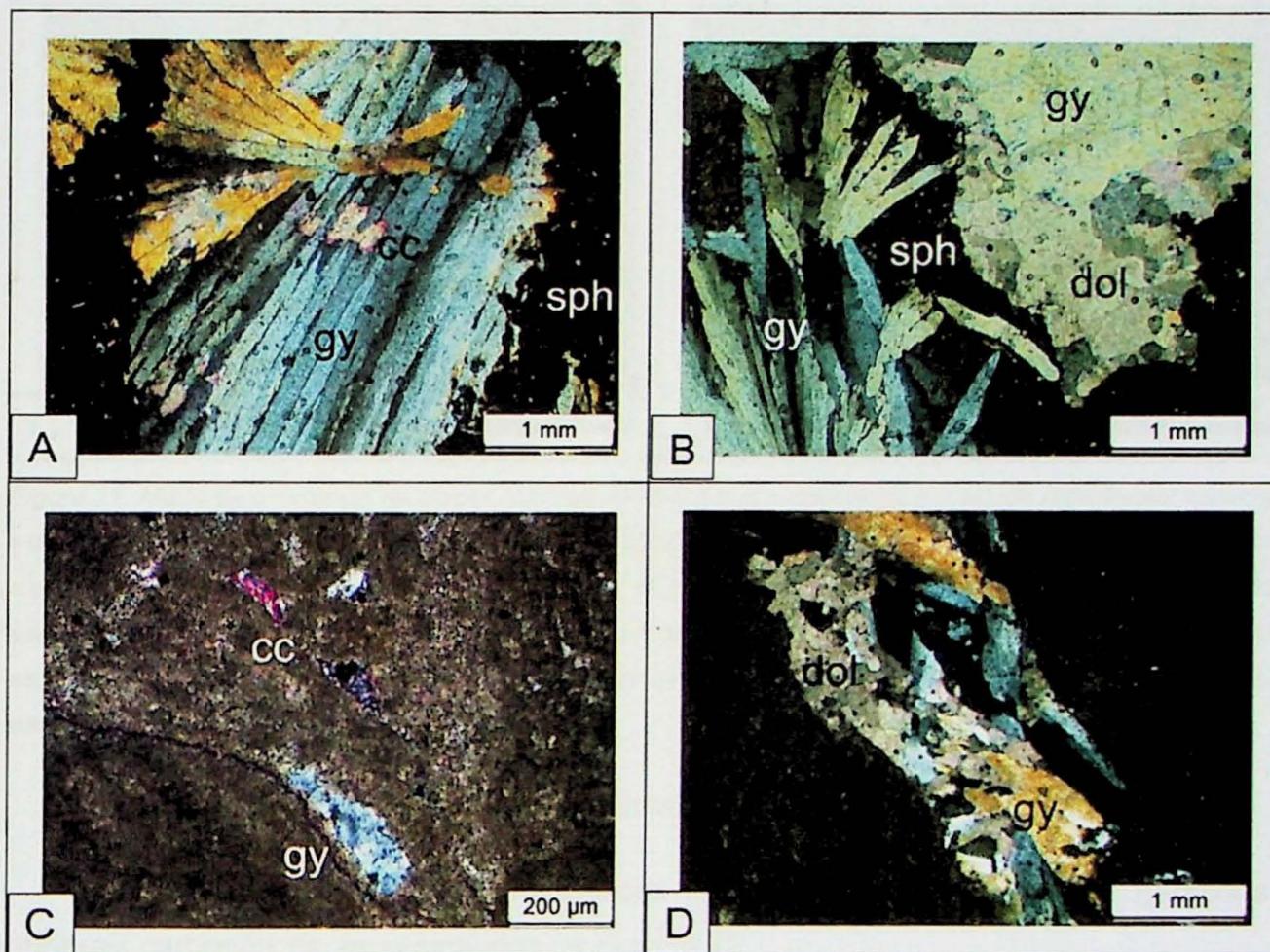


Figura 10: Modo de ocorrência de gipsita. a) Gipsita como nódulos evaporíticos em meio a esfalerita e com substituição posterior de calcita esparítica média (aumento de 2,5x, pol. //); b) Gipsita em nódulos evaporíticos e gipsita hidrotermal preenchendo cavidades junto a dolomita hidrotermal esparítica média-grossa (canto direito – aumento de 2,5x pol X); c) Gipsita hidrotermal preenchendo porosidade, como cimento intraoólito (aumento de 10x, pol X); d) Gipsita hidrotermal em fraturas com dolomita esparítica média associada (aumento de 2,5x, pol. X). Cc = calcita, dol = dolomita, gy = gipsita, sp = esfalerita.

Em rochas com texturas micríticas-microesparíticas, a gipsita hidrotermal ocorre preenchendo fraturas associada à deposição de esfalerita zonada fina-média (Fig. 11a,b) e à pirita de forma tardia, fraturando-a (Fig 11 c, d). De maneira geral, quando ocorre como resultado de hidrotermalismo, ocorre em cristais maiores, e com arranjo desordenado; quando é associada à texturas sedimentares, ocorre com hábito euedral, como cristais aciculares.

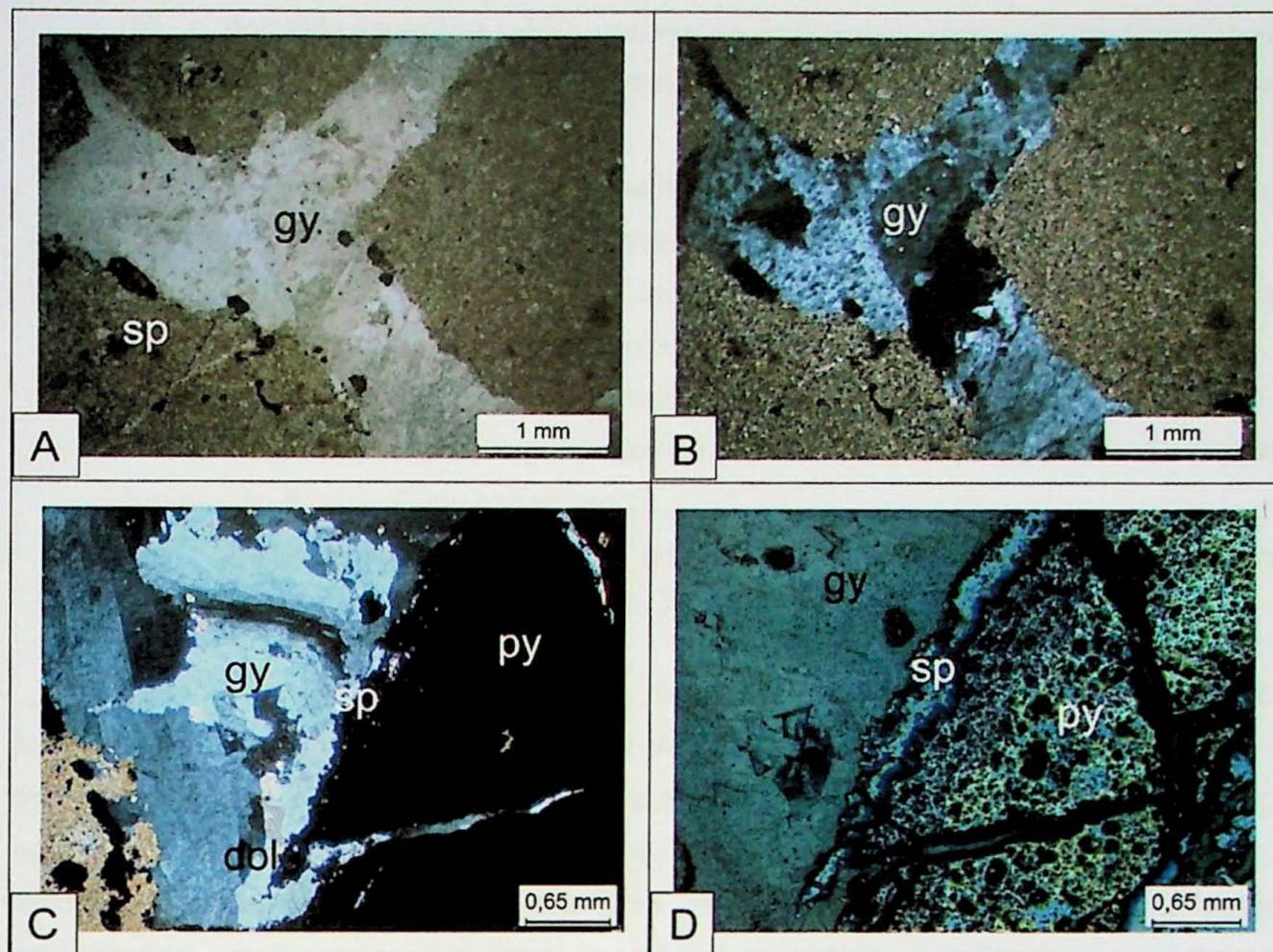


Figura 11: Modo de ocorrência de gipsita hidrotermal. a) fraturas preenchidas por gipsita hidrotermal associada a esfalerita zonada fina-média (aumento de 2,5x, pol. //); b) fraturas preenchidas por gipsita hidrotermal associadas a esfalerita zonada fina-média (aumento de 2,5x, pol. X); c) fratura preenchida por gipsita hidrotermal associada a esfalerita e pirita anterior, fraturando-a (aumento de 6,5x, pol. X); d) fratura preenchida por gipsita hidrotermal associada a esfalerita e pirita anteriores, fraturando-a (aumento de 6,5x, pol. X); cc = calcita, dol = dolomita, sp = esfalerita, py = pirita, gy = gipsita.

5.2 Geração de minerais carbonáticos

Através das descrições petrográficas foi possível reconhecer sete gerações de minerais carbonáticos, representados na Figuras 12:

- (i) calcita microcristalina (micrito), que ocorre na matriz de rochas mais preservadas, nas finas lâminas de oólitos e oncóides nos mudstones e wackestones e na nos microbialitos laminados, representando a geração carbonática menos alterada por processos pós-deposicionais, diagenéticos ou hidrotermais;
- (ii) dolomita microesparítica a esparítica fina, que substitui estruturas concêntricas nos oólitos dos mudstones e wackestones e preenche a porosidade laminar nos microbialitos, substituindo as texturas originais da rocha como resultado de processos de neomorfismo e diagênese inicial;

- (iii) dolomita esparítica média, que resulta do processo avançado de dolomitização e oblitera totalmente as texturas sedimentares, sendo associada com pirita fina nos seus interstícios;
- (iv) dolomita hidrotermal esparítica fina-média, que ocorre como preenchimento de fraturas e porosidades do tipo *vugg* associada ou não à sulfetos;
- (v) calcita hidrotermal esparítica média, que preenche porosidades do tipo *vugg* junto com a dolomita hidrotermal e sulfetos;
- (vi) calcita hidrotermal esparítica média-grossa, que ocorre como cimento tardio da mineralização, resultante de processos de dedolomitização, possivelmente associado à evolução final do fluido hidrotermal;
- (vii) calcita hidrotermal esparítica fina-média tardia, que ocorre em vênulas que cortam os intervalos mineralizados em Zn-Pb.

Tendo em vista que os processos diagenéticos resultam em diferentes relações texturais dependendo do litotipo alterado e de sua intensidade, a dolomita (iii) ocorre em diferentes tamanhos, de fina-média até grossa, indicando que o processo de dolomitização agiu de maneira mais eficiente em algumas rochas e menos em outras. Por exemplo, os mudstones e wackestones têm estruturas sedimentares, como oólitos, muito bem preservadas, com apenas algumas porções da matriz substituídas por dolomita microesparítica. Entretanto, os dolomitos hospedeiros da maior parte do minério em Shalipayco, quase não tem matriz micrítica, possuindo texturas predominantemente recristalizadas para dolomita esparítica média.

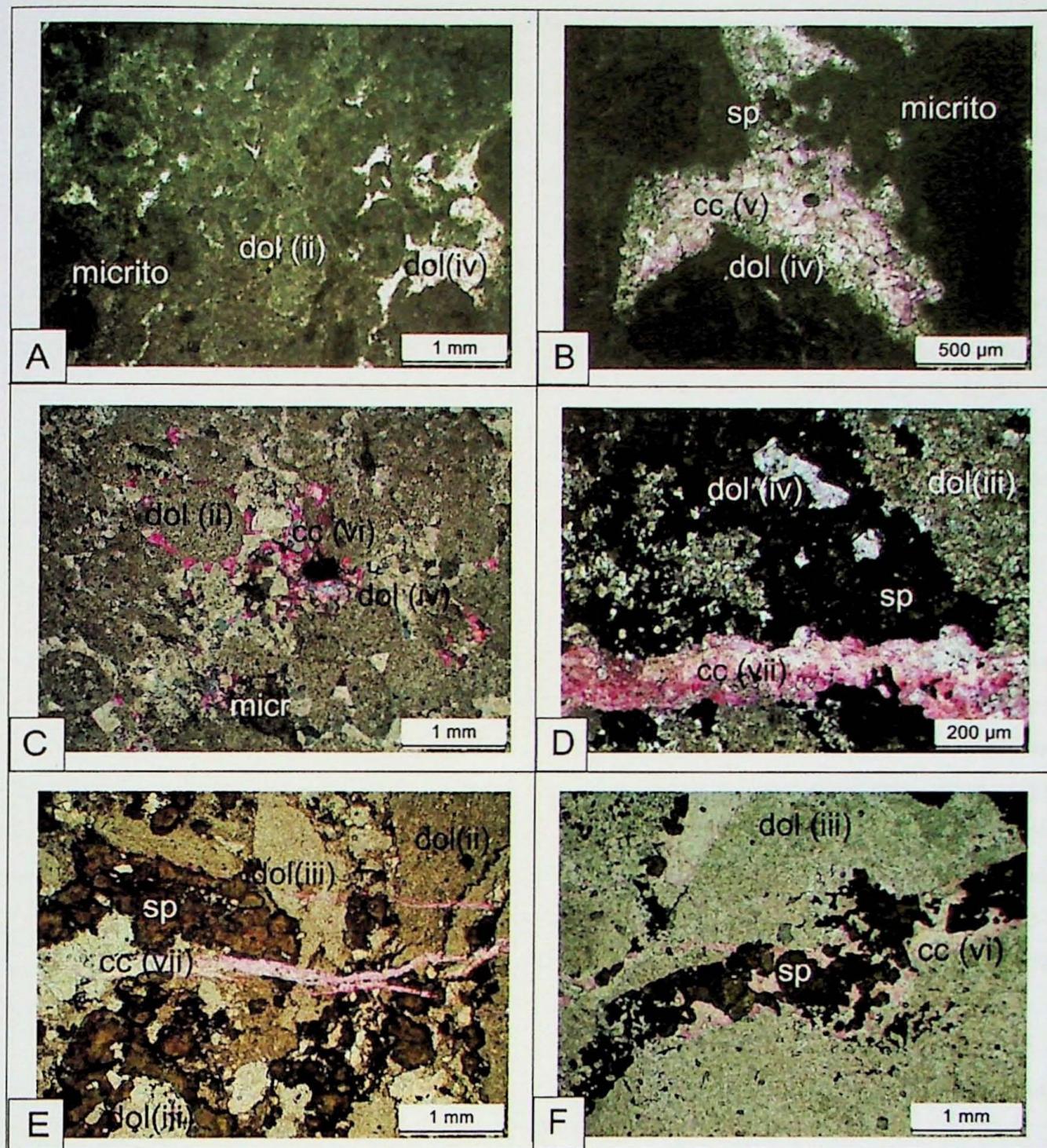


Figura 12: Diferentes tipos de minerais carbonáticos descritos em Shalipayco. a) matriz micrítica e partículas aloquímicas (i) parcialmente substituída por dolomita micrítica a microesparítica fina (dol ii), com cavidades preenchidas por dolomita hidrotermal esparítica (dol iv) (aumento de 2,5x, pol. //); b) microbialito com matriz micrítica (i), com vugg preenchido por dolomita esparítica média hidrotermal (dol iv), esfalerita e calcita esparítica grossa (cc v) (aumento de 5x, pol. //); c) oncólitos substituídos por dolomita microesparítica a esparítica fina (dol ii), com cimentação dolomítica (iv) e calcítica (vi) hidrotermal, com pequena porção de matriz (micrito) preservada entre as partículas (aumento de 2,5x, pol. X); d) dolomita esparítica fina-média, resultado de neomorfismo e/ou recristalização da rocha, com fratura preenchida por esfalerita (escura e pálida) e calcita hidrotermal (cc v) em vênula tardia, cortando a esfalerita (aumento de 10x, pol. X); e) fragmentos recristalizados para dolomita microesparítica (dol ii) a esparítica fina (dol iii), com cimento constituído por esfalerita zonada grossa, cortados por vênula calcítica grossa posterior (cc vii) (aumento de 2,5x, pol. //); f) rocha recristalizada, constituída por dolomita esparítica média (dol iii), com fratura preenchida por esfalerita média-grossa, zonada e calcita esparítica hidrotermal (cc vi) (aumento de 2,5x, pol. //).

5.3 Caracterização dos corpos mineralizados

O depósito de Zn-(Pb) de Shalipayco compreende diversos mantos mineralizados, sendo os mais importantes os de Resurgidora e Intermedios, hospedados na unidade intermediária da Formação Chambará. São corpos estrato-ligados (*stratabound*), revelando importante controle estratigráfico e litológico no depósito. O minério é composto por esfalerita de coloração escura, esfalerita de coloração pálida, pirita e, subordinadamente, galena e marcassita. Os minerais de ganga do depósito são calcita, dolomita e calcedônia. Gipsita aparece como nódulos evaporíticos e preenchendo fraturas, associadas à esfalerita e pirita. Os níveis do manto Resurgidora são os mais notáveis do depósito com espessuras de até 18 metros, enquanto o manto Intermedios alcança no máximo 1,5 metros de espessura (Votorantim Metais S.A, 2012). A seguir, são descritos o modo de ocorrência e controles estruturais e texturais observados nos corpos mineralizados.

5.3.1 Nível Resurgidora

O manto Resurgidora é hospedado predominantemente por dolomitos recristalizados e, subordinadamente, por mudstones, wackestones e microbialitos parcialmente dolomitizados.

Nos microbialitos (boundstone), os sulfetos ocorrem em fraturas e bolsões discordantes (Fig. 13a), vuggs e superfícies de dissolução, tais como estilólitos, associados ao preenchimento de dolomita e calcita hidrotermal (Fig. 13b). Esfalerita escura e opacos (provavelmente pirita) são os sulfetos precipitados nestas rochas, que também ocorrem nos mudstones e wackestones parcialmente dolomitizados, associados a carbonato esparítico e a fraturas. Nestas rochas podem ser observadas duas gerações de esfalerita (escura e pálida) em fraturas e porosidades do tipo vugg (Fig. 13c).

Nos mudstones, associados à gipsita que constitui nódulos evaporíticos, há a predominância de esfalerita escura média, que preenche espaços entre os cristais de gipsita (Fig. 9d) e aparece frequentemente zonada (Fig. 13e).

Os sulfetos ocorrem em maior quantidade nos dolomitos recristalizados. Naqueles nos quais a dolomitização foi bem efetiva, cuja textura é dada por dolomita esparítica média, ocorre esfalerita zonada grossas (escura e pálida) como cimento da rocha (Fig. 13f), enquanto que nos dolomitos mais finos, há apenas a presença de opacos (pirita?) finos intersticiais, provavelmente associadas ao processo inicial de dolomitização.

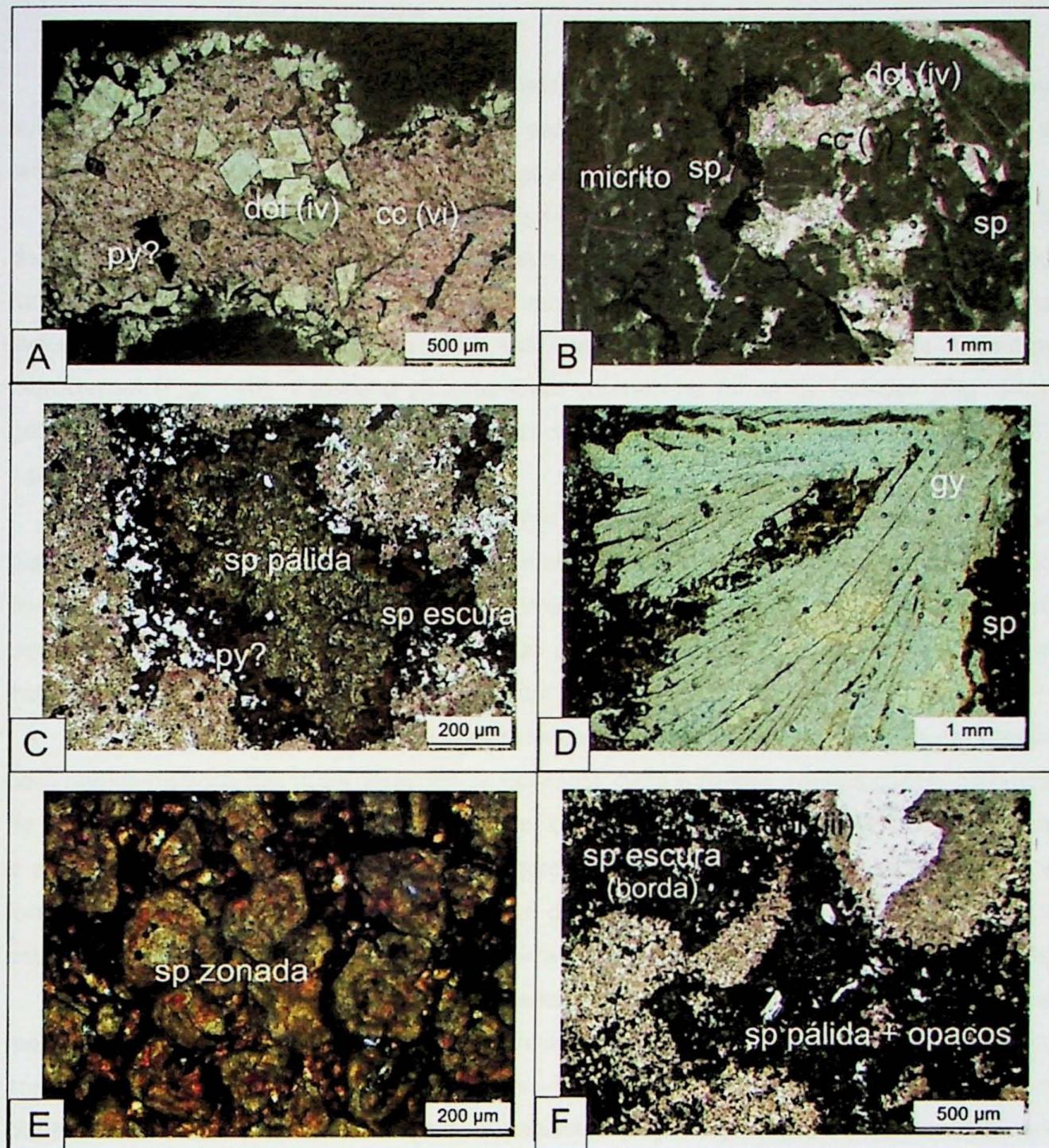


Figura 13: Aspecto geral dos sulfetos do manto Resurgidora. a) Cavidade em microbialito preenchida por dolomita esparítica planar e opaco nas bordas (provavelmente pirita) e, localmente, nas partes centrais, e calcita esparítica, rósea, no centro (aumento de 10x, pol. //); (b) Estilólitos em microbialito com esfalerita média e cavidades associadas preenchidas por dolomita hidrotermal esparítica fina-média (dol iv) e calcita esparítica média-grossa como fase final (cc v) (aumento de 2,5x, pol. //); c) Porosidade do tipo vugg preenchidas por opacos (provavelmente pirita), as duas gerações de esfalerita e carbonato esparítico (aumento de 5x, pol. //); d) Esfalerita escura média preenchendo espaços entre os cristais de gipsita nodular (aumento de 2,5x, pol. //); e) Detalhe do frequente zoneamento composicional em esfaleritas (aumento de 10x, pol. //); f) Esfalerita como cimento de dolomito recristalizado associado a opacos (aumento de 5x, pol. //). Cc = calcita, dol = dolomita, sp = esfalerita, gy = gipsita, py = pirita.

5.3.2 Nível Intermedios

Os sulfetos deste nível estão hospedados nos dolomitos recristalizados e, de maneira subordinada, nos mudstones e wackestones parcialmente dolomitizados. São compostos, em ordem crescente de ocorrência, por galena, pirita, esfalerita pálida e esfalerita escura.

Os sulfetos presentes nos mudstones menos recristalizados, são as duas espécies de esfalerita (pálida e escura), que ocorrem disseminadas junto ao carbonato microesparítico, formando bandas rítmicas (Fig. 14a), bem como galena e pirita. Esfalerita forma bolsões com inclusões de carbonato, galena e pirita fina intersticial, localmente associada à dolomita hidrotermal (Fig. 14b). Galena e pirita também ocorrem na forma de bolsões (Fig. 14c) e galena grossa aparece subordinada, como cimento esporádico em meio ao carbonato (Fig. 14d).

Nos dolomitos cristalinos, esfalerita zonada média-grossa, de hábito euedral ocorre disseminada e em fraturas de espessura milimétrica, junto com opacos (provavelmente pirita) finos, associadas localmente à dolomita hidrotermal e calcedônia (Fig. 10e,f). De maneira geral, a esfalerita pálida aparece nas bordas das fraturas, seguida pela esfalerita escura, indicando que foi a primeira fase a se precipitar.

Localmente, é possível observar os sulfetos em *network* de fraturas e *infills* em brechas com níveis maciços das duas gerações de esfalerita, pirita e galena. Nestes casos, os cristais de esfalerita são grossos, euedrais e zonados, localmente associados à estilolitos. Por vezes, a esfalerita aparece fraturada, indicando esforços tectônicos após a sua precipitação e, de forma subordinada, preenche cavidades de dissolução, associadas a cristais de calcita esparítica, hidrotermal. Calcita esparítica ocorre como fase tardia, cortando a mineralização.

A esfalerita é o mineral mais abundante deste manto e ocorre de diversas formas: média-grossa como cimento nos dolomitos recristalizados (Fig. 15a), associada a estilolitos com opacos associados (provavelmente pirita – Fig. 15b), formando cimento de brechas, com clastos de dolomito recristalizado como intraclastos (Fig. 15c). Zoneamento composicional nesses minerais é muito comum (Fig. 15e), normalmente variando de esfalerita pálida a esfalerita escura, muitas vezes associados com opacos intersticiais e textura coloformes, indicando rápida deposição (Fig. 15d) e dolomita hidrotermal (Fig. 15f).

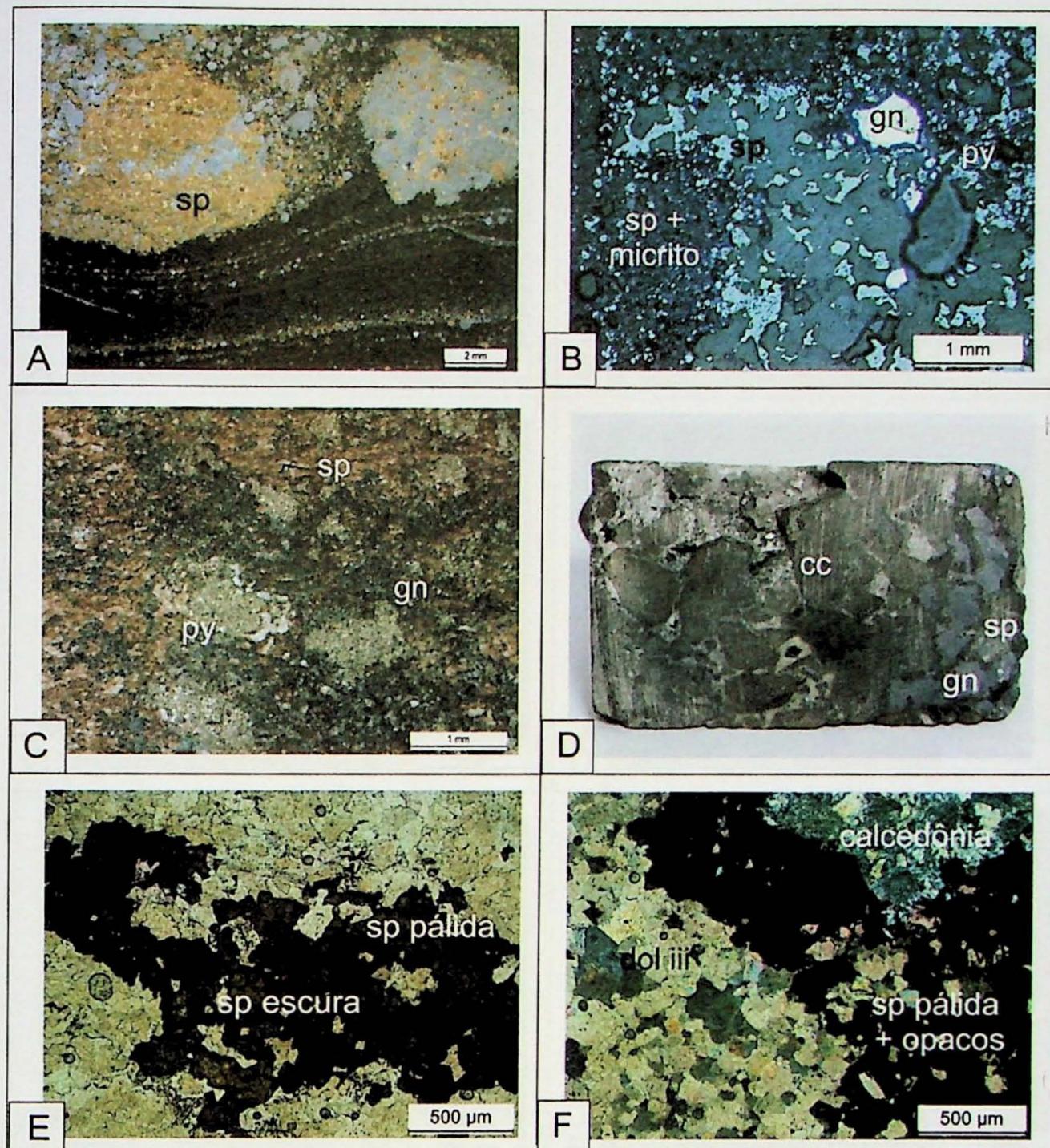


Fig 14: Aspectos gerais dos sulfetos do manto Intermedios. a) esfalerita média em bolsões e disseminada em bandas rítmicas junto ao carbonato microesparítico (aumento de 1x em lupa); b) esfalerita fina disseminada e média como cimento, associada a galena grossa e pirita intersticial (aumento de 2,5x, pol. X); c) Galena e pirita grossa associadas a esfalerita (aumento de 1x em lupa); d) galena grossa preenchendo cavidades junto a esfalerita e carbonato hidrotermal ; e) esfalerita escura e pálida em dolomito recristalizado (aumento de 5x, pol. //); f) esfalerita escura e opacos preenchendo cavidades associados a calcedônia tardia em dolomito recristalizado (aumento de 5x, pol. X). Cc = calcita, dol = dolomita, py = pirita, gn = galena, sp = esfalerita.

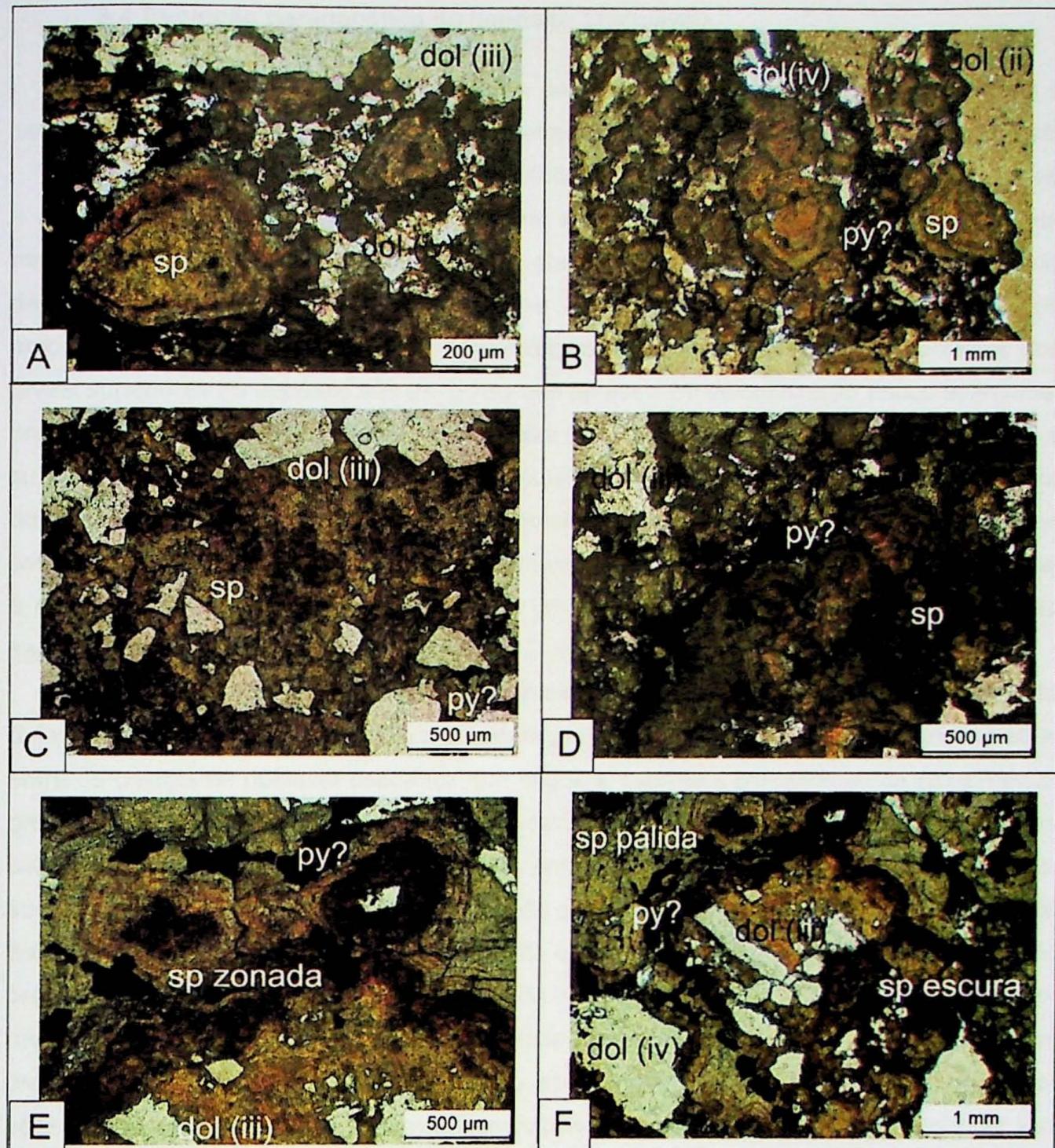


Figura 15: Modo de ocorrência de esfalerita. a) esfalerita média zonada como cimento de dolomito recristalizado (aumento de 10x, pol. //); b) esfalerita média-grossa zonada fraturada como cimento de dolomito parcialmente recristalizado, associada a opacos (aumento de 2,5x, pol. //); c) esfalerita palida e escura como cimento brechando localmente dolomito recristalizado (aumento de 5x, pol. //); d) esfalerita pálida e escura em zoneamento composicional com nível de opacos no meio e textura coloforme, indicando rápida deposição (aumento de 5x, pol. //); e) esfalerita média zonada com dolomita hidrotermal fechando cavidades em brecha (aumento de 10x, pol. //); f) esfalerita maciça com zoneamento composicional (pálida-escura) e clastos de dolomita esparítica e opacos associados (aumento de 2,5x, pol. //). Dol = dolomita, py = pirita, sp = esfalerita.

5.4 Evolução paragenética do depósito Shalipayco

A interação fluido-rocha, responsável pela dolomitização das rochas carbonáticas e pela deposição dos sulfetos, ocorreu de maneira distinta nas rochas da Formação Chambará.

A dolomitização é um processo diagenético e/ou hidrotermal, que tem como resultado a substituição da textura micrítica da matriz e das partículas carbonáticas por dolomita microesparítica à esparítica, dependendo do grau de intensidade. As rochas hospedeiras do depósito, de maneira geral, apresentam-se intensamente dolomitizadas, com poucas amostras preservando a textura sedimentar original. Os dolomitos claros e microbialitos dos níveis superiores do depósito são as rochas que apresentam dolomitização pouco avançada, preservando texturas sedimentares e partículas aloquímicas, tais como oólitos e oncóides, e sua matriz micrítica. É possível observar a porosidade concêntrica intra-oólito substituída por dolomita esparítica fina-média, bem como a porosidade intraclastos do tipo vugg. Nos litotipos estratigráficamente inferiores, predominantemente mineralizados, a textura da rocha original é completamente obliterada, resultando em uma textura cristalina, composta por dolomita esparítica fina-média.

O processo de mineralização teve início com a precipitação de pirita no final da dolomitização inicial (microesparítica a esparítica), visto que essa ocorre como finos cristais entre os cristais de dolomita esparítica. Em seguida, ocorreu a precipitação de pirita média-grossa, associada a fraturas, porosidades e cavidades do tipo vugg, seguidas por esfalerita pálida, escura (podendo haver zoneamento entre elas), galena e pirita novamente. Nesta sequência paragenética, comumente, dolomita esparítica hidrotermal média fecha o restante das cavidades, assim como também a calcita esparítica, que representa uma fase final de preenchimento. Fraturas compostas por gipsita hidrotermal ocorrem em dolomitos cinza com níveis milimétricos de pirita maciça fraturada, associados com texturas evaporíticas preservadas de gipsita primária. Calcedônia ocorre como fase tardia à mineralização, por vezes cortando-a e substituindo cavidades cujo formato remete à nódulos evaporíticos. Por fim, calcita esparítica fina-média posterior à mineralização, ocorre como veios milimétricos, por vezes falhados.

A presença de sulfatos evaporítico, como a gipsita, ainda preservados no depósito é notável. Embora esses sulfatos possam representar níveis evaporíticos “in situ”, em alguns casos, o preenchimento de grandes cavidades por gipsita e fases minerais hidrotermais (dolomita e calcita esparíticas e esfalerita) também sugere a migração de salmouras de origem evaporítica (*brines*) em outros horizontes estratigráficos associados à circulação de fluidos durante a diagênese, inclusive de soterramento.

A sequência paragenética caracterizada nesse estudo é sintetizada no Quadro 1 e ilustrada na Figura 16.

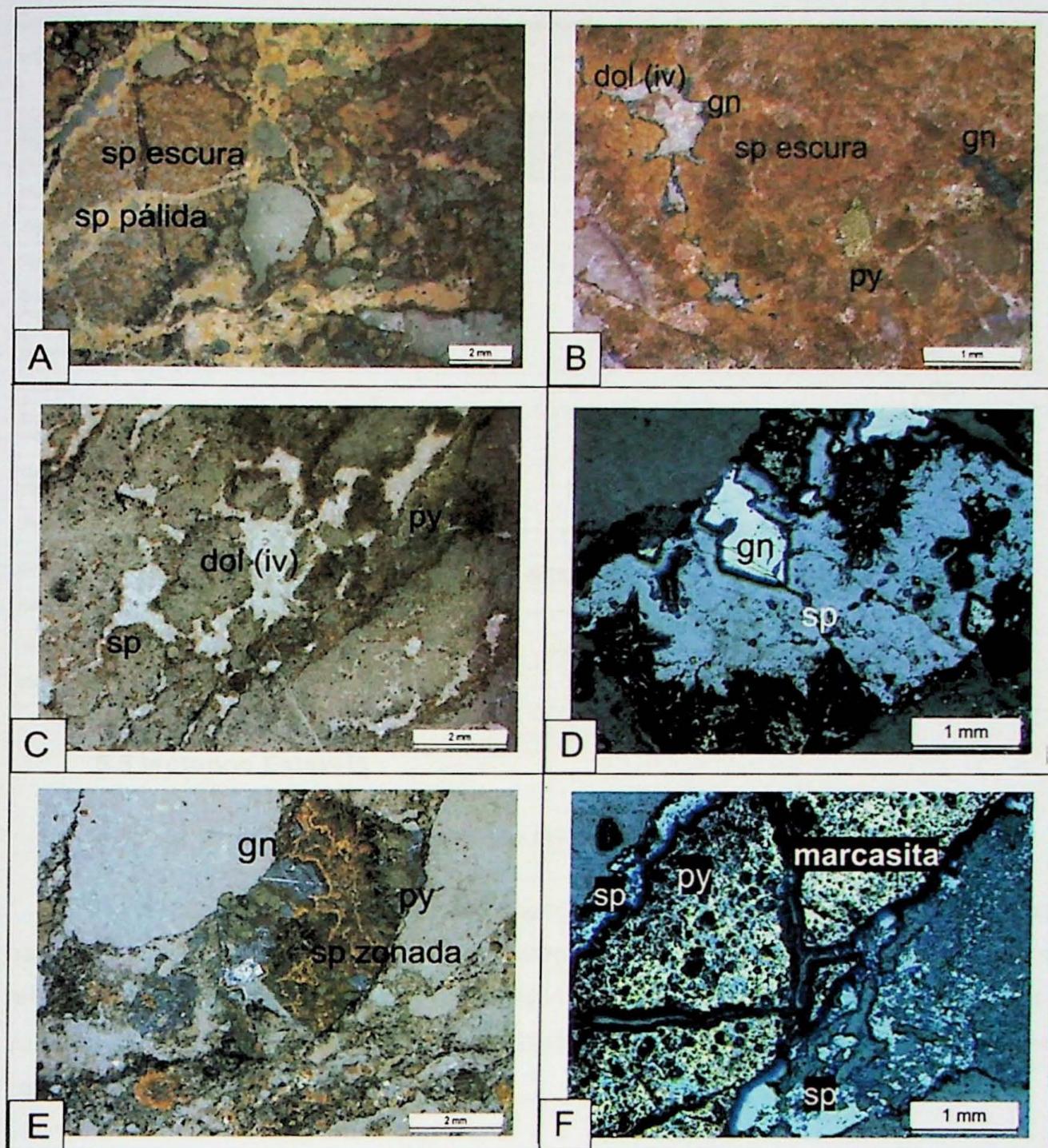
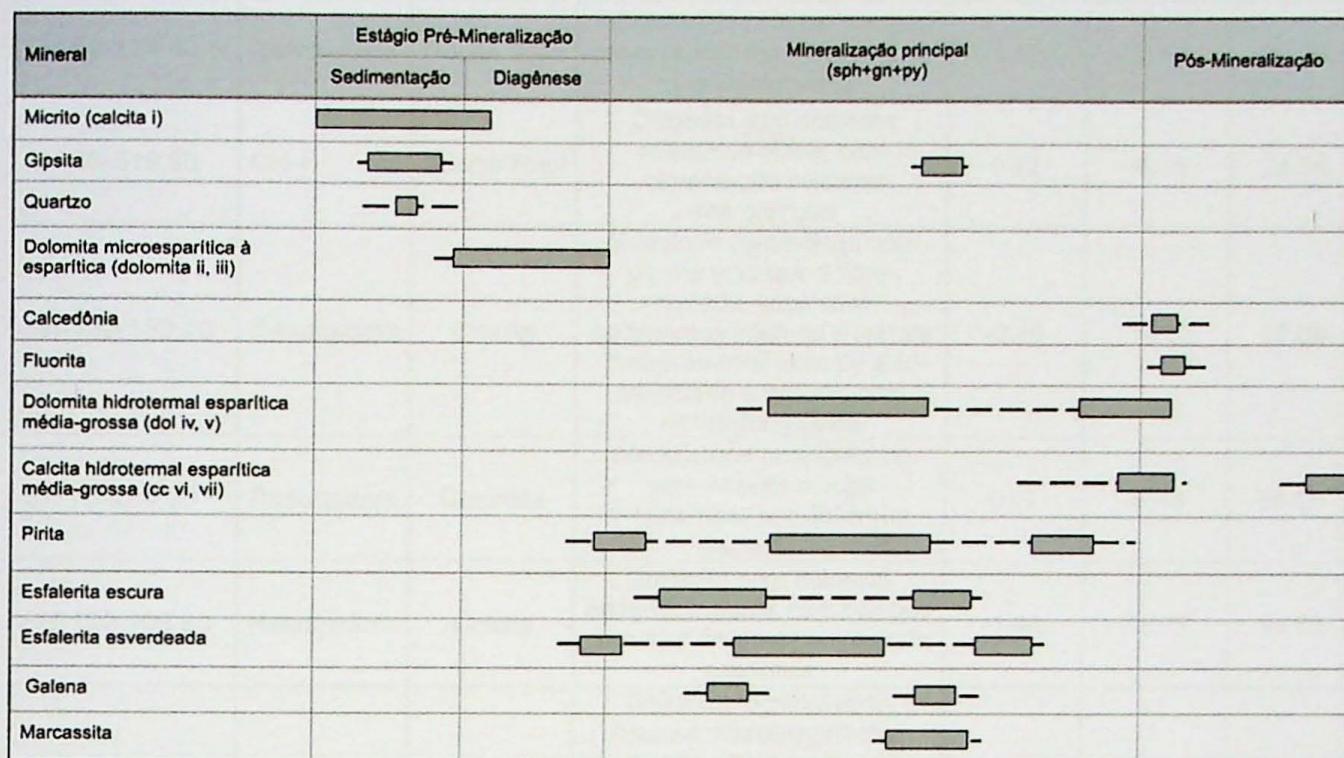


Figura 16: Relações paragenéticas entre os sulfetos do depósito de Shalipayco. a) Esfalerita escura como cimento cortada por fraturas preenchidas por esfalerita pálida (aumento de 1x em lupa); b) Cimento de brecha composto por esfalerita escura, pirita grossa, galena grossa e carbonato esparítico hidrotermal que representa aúltima fase de preenchimento da cavidade final (aumento de 1x em lupa); c) pirita preenchendo porosidade com esfalerita escura e carbonato hidrotermal como fase final (aumento de 1x, pol. //); d) cavidade preenchida por galena euedral e pirita, seguida por esfalerita zonada (lupa) (aumento de 2,5x, pol. X); e) cavidade preenchida por galena euedral e pirita, seguida por esfalerita zonada (lupa) (aumento de 1x em lupa); f) cristal euédrico de pirita em meio a gipsita (massa cinza) com esfalerita fina na borda e marcasita no interior (aumento de 2,5x, pol. X). Dol = dolomita, sp = esfalerita, py = pirita, gn = galena.

Quadro 1: Quadro paragenético das rochas do depósito MVT de Shalipayco, com base nas descrições petrográficas e macroscópicas.



5.5 Isótopos Estáveis

5.5.1 Composição das rochas hospedeiras e carbonatos hidrotermais

A seleção das amostras analisadas para isótopos estáveis de C e O foi feita com base nas descrições petrográficas, modo de ocorrência das diferentes gerações carbonáticas e sua relação com sulfetos, apresentadas na Tabela 1 do Anexo 1. A Tabela 2 abaixo apresenta os valores de $\delta^{13}\text{C}$ (V-PDB) ‰ e $\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW) ‰ obtidos para rochas hospedeiras e carbonatos hidrotermais do depósito.

Tabela 2 – Composições isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ (PDB), $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) e $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) para rocha total, dolomita e calcita do depósito de Shalipayco.

Amostra	Manto/ Unidade	Material/ Mineral	Classificação Petrográfica	$\delta^{13}\text{C}$ (V-PDB) ‰	$\delta^{18}\text{O}$ (V-PDB) ‰	$\delta^{18}\text{O}$ (VSMOW) ‰
SH-60-170,40	Resurgidora	Rocha Total	Wackestone com oncólitos e oólitos com pseudomorfos de gipsita (calcita)	1,67	-0,22	30,69
SH-70-217,60	Resurgidora	Rocha Total	Mudstone com cimentação dolomítica microesparítica a esparítica fina com fraturas com gipsita, py e calcita	1,82	-3,03	27,78
SH-56-298,20-R	Intermedios	Rocha Total	Wackestone com oncólitos e textura microesparítica com vugs e vénulas com calcita e fronts de substituição por esfalerita	1,67	-4,85	25,91
SH-43-359,30	Intermedios	Rocha Total	Microbialito com textura em zebra	1,47	-9,67	20,94

SH-60-171,50-R	Intermedios	Rocha Total	Microbialito com textura em zebra, com preenchimento de gipsita substituída por sp	1,91	-0,15	30,76
SH-60-174,40-R	Intermedios	Rocha Total	Microbialito com textura em zebra, com preenchimento de gipsita/dolomita	1,85	-0,50	30,40
SH-43-519,80	CH-I	Rocha Total	Dolomito com dolomita esparítica planar com cimentação calcítica intergranular	0,22	-6,18	24,54
SH-180-189,70	Resurgidora	Calcita	Mudstone com bolsão com gipsita acicular e fibro-radiada, vugs com sedimentos internos e textura "snow-on-roof" com py e sp associada e fraturas com dolomita/gipsita	-0,46	-14,39	16,08
SH-70-220,00	Resurgidora	Dolomita	Wackestone recristalizado com fraturas e vugs preenchidas por dolomita esparítica	0,97	-5,48	25,26
SH-120-109,80	Resurgidora	Calcita	Dolomito com dolomita esparítica planar com bolsões com sp e fraturas com calcita esparítica	-1,44	-15,77	14,65
SH-231-134,60	Intermedios	Calcita	Dolomito recristalizado (textura microesparítica a esparítica fina) com vugs preenchidos por calcita e "fronts" de substituição da rocha por sp fina	-5,13	-17,04	13,34
SH-56-298,20-C	Intermedios	Calcita	Mudstone com cimentação dolomítica microesparítica a esparítica fina com fraturas com gipsita, py e calcita esparítica	-1,02	-19,30	11,02
SH-120-173,00	Intermedios	Calcita	Microbialito com nódulos evaporíticos (gipsita) substituídos por sp média na borda e calcita no interior	-0,76	-15,68	14,75
SH-120-171,00	Intermedios	Calcita	Dolomito recristalizado (textura microesparítica a esparítica fina) com fraturas e bolsões com calcita, gn e sp	-1,27	-17,02	13,37
SH-43-571,10	CH-I	Dolomita	Dolomito com dolomita esparítica planar com cimentação calcítica intergranular e vénulas de calcita esparítica	-0,05	-13,06	17,45

As amostras analisadas de rocha total compreendem os três principais litotipos de rochas hospedeiras do minério: mudstones/wackestones, microbialitos (bounstones) com níveis evaporíticos e dolomitos recristalizados. Os microbialitos e mudstones/wackestones não mineralizados apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ (v-PDB) entre 1,82‰ e 1,91‰ e de $\delta^{18}\text{O}$ (v-SMOW) entre 27,78‰ e 30,76‰. Estas rochas foram agrupadas e interpretadas como as mais preservadas do depósito (campo azul da figura 17) e apresentam os valores mais elevados de $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) de todo o conjunto de amostras analisadas. Os valores elevados de $\delta^{18}\text{O}$ são condizentes com a assinatura de carbonatos de origem marinha e são indicativos de condições de alta salinidade, típicos de condições evaporíticas, o que é corroborado pela existência de minerais evaporíticos (gipsita) preservados nestas rochas. A amostra SH-70-

217,60 apresenta-se mineralizada com esfalerita fina disseminada, o que explica o menor valor de $\delta^{18}\text{O}$ (smow) obtido nessa amostra, que seria resultante da interação da rocha com fluidos hidrotermais, que tipicamente são empobrecidos em ^{18}O , em relação às rochas.

As amostras pertencentes ao campo verde da figura 17 representam rochas hidrotermalizadas compostas por dolomito recristalizado e mudstones/wackestones com pirita e esfalerita.

O menor valor de $\delta^{18}\text{O}$ nesse conjunto de rochas hidrotermalizadas (20,94‰) refere-se ao dolomito recristalizado e é condizente com maior interação com fluidos hidrotermais. Essa interação resultou na obliteração de texturas sedimentares e sua total recristalização para dolomita esparítica média-grossa, de hábito romboédrico. No caso dos dolomitos mineralizados (mudstones/wackestones), a variação isotópica é mais significativa em relação aos valores de $\delta^{13}\text{C}$ (0,22‰ e 1,67‰). Estas rochas apresentam sulfetos com diferentes modos de ocorrência como, por exemplo, *fronts* de substituição por esfalerita e fraturas e bolsões preenchidos por pirita e esfalerita.

As diferentes intensidades de interação das rochas com o fluido hidrotermal geraram assinaturas isotópicas variáveis, que resultam em dois trends (Fig. 17): **trend (A)**, com valores menores de $\delta^{18}\text{O}$ e pequena variação dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ (amostra de dolomito cristalino) e **trend (B)**, com diminuição mais expressiva dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ (mudstones/wackestones mineralizados). A tendência de covariância negativa dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ (*trend B*) pode ser explicada pela interação do fluido hidrotermal com sequências ricas em carbono orgânico, isotopicamente mais leve (^{12}C). Por sua vez, o *trend A* indica interação com fluidos de alta temperatura com a rocha hospedeira, resultando na recristalização das rochas.

Os minerais carbonáticos analisados (dolomita e calcita hidrotermais) apresentam tendência geral de covariância negativa da composição isotópica de carbono e oxigênio, que indica cristalização por fluidos de alta temperatura ou sua formação a partir de fluidos isotopicamente leves. A tendência de diminuição dos valores de $\delta^{13}\text{C}$, associada aos menores valores de $\delta^{18}\text{O}$, sugere fonte de carbono diferente em relação ao das rochas hospedeiras ou mecanismos de redução termoquímica de sulfato, intermediado por matéria orgânica, durante a evolução do depósito.

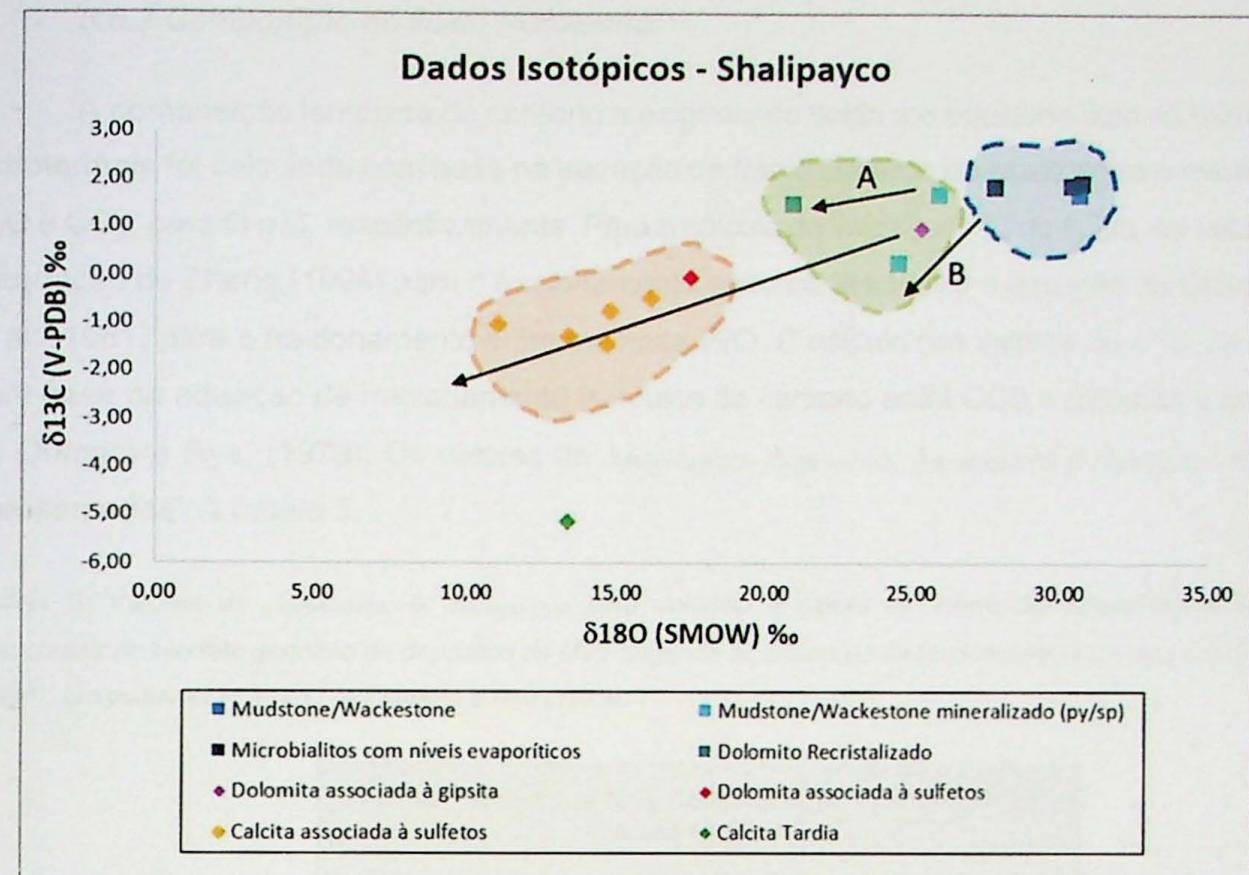


Figura 17: Composições isotópicas de carbono e oxigênio em rocha total e em calcita e dolomita hidrotermais do deposito de Zn-Pb Shalipayco. O campo azul representa as rochas mais preservadas da unidade II, descritas como microbialitos com níveis evaporíticos associados e mudstone/wackestone; o campo verde corresponde às rochas parcialmente alteradas por processos hidrotermais: mudstones e wackstones parcialmente dolomitizados e dolomito recristalizado e, por fim, o campo laranja corresponde à composição isotópica dos carbonatos hidrotermais (dolomita e calcita esparítica). A amostra com menor valor de $\delta^{13}\text{C}$ corresponde à calcita tardia, cuja assinatura isotópica indica contribuição de fonte extema de carbono reduzido ou mecanismos de redução termoquímica de sulfato durante a evolução do depósito.

O menor valor de $\delta^{13}\text{C}$ (-5,13‰) corresponde à calcita esparítica média-grossa que preenche fraturas tardia a pós mineralização. Os valores mais altos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ para os minerais carbonáticos correspondem à dolomita esparítica hidrotermal, associadas com gipsita e pirita (SH-70-220,00- em rosa) e à sulfetos (SH-43-571,10 em vermelho). Apesar de ambas terem associação com sulfetos, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ são bem mais altos para a amostra SH-70-220,00, já que a mesma está associada à evaporitos (gipsita com textura acicular em nódulos). A amostra SH-43-571,10 corresponde à unidade Chambará I, basal e próxima ao Grupo Mitu e seus valores relativamente empobrecidos em carbono (quando comparado com à dolomita citada acima) refletem maior interação do fluido com unidades ricas em matéria orgânica, presentes nessa unidade.

5.5.2 Composição do fluido hidrotermal

A composição isotópica de carbono e oxigênio do fluido em equilíbrio com os minerais hidrotermais foi calculada com base na equação de fracionamento isotópico entre o mineral e H₂O e CO₂, para O e C, respectivamente. Para o cálculo do valor de $\delta^{18}\text{O}$ do fluido, foi utilizada a equação de Zheng (1994) para o fracionamento entre calcita-H₂O e a equação de Golyshev et al. (1981) para o fracionamento entre dolomita-H₂O. O cálculo dos valores de $\delta^{13}\text{C}$, foi feito com base na equação de fracionamento isotópico de carbono entre CO₂ e dolomita e calcita de Ohmoto e Rye, (1979). Os valores de $\Delta_{\text{dolomita-H}_2\text{O}}$, $\Delta_{\text{calcita-H}_2\text{O}}$, $\Delta_{\text{dolomita-CO}_2}$ e $\Delta_{\text{calcita-CO}_2}$ estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3: Valores de $\Delta_{\text{mineral-H}_2\text{O}}$ e $\Delta_{\text{mineral-CO}_2}$ para dolomita e calcita em diferentes temperaturas típicas associadas ao modelo genético de depósitos de MVT segundo as equações de fracionamento isotópico de Zheng (1994), Golyshev et al. (1981) e Ohmoto e Rye (1979).

Fracionamento isotópico para temperaturas entre 80-160°C (MVT)			
Temperatura	Δ fracionamento	Dolomita	Calcita
80°C	substância-CO ₂	6,98	5,36
	substância-H ₂ O	21,63	18,91
100°C	substância-CO ₂	5,5	4,04
	substância-H ₂ O	18,9	16,26
120°C	substância-CO ₂	4,23	2,9
	substância-H ₂ O	16,58	14,04
140°C	substância-CO ₂	3,15	1,93
	substância-H ₂ O	14,59	12,16
160°C	substância-CO ₂	2,23	1,1
	substância-H ₂ O	12,87	10,56

Estudos de inclusões fluidas realizados por Moritz et al. (1996) no depósito MVT de San Vicente, também na Bacia Pucará, resultaram em temperaturas de homogenização entre 115-162°C, atribuídas à formação do depósito. Esses valores são condizentes com estudos anteriores feitos pela Agência de Cooperação Internacional Japonesa em 1976, que reportaram temperaturas entre 70-140°C para esse depósito. Portanto, para o cálculo da composição isotópica de carbono e oxigênio do fluido em equilíbrio isotópico com a dolomita e calcita hidrotermais de Shalipayco foram utilizadas temperaturas no intervalo de 80-160°C, que também são características para depósitos MVT de outras províncias mundiais. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.

Tabela 4: Composição isotópica do fluido em equilíbrio com dolomita e calcita esparíticas analisadas no depósito de Shalipayco, considerando equações de fracionamento isotópico de oxigênio entre dolomita-H₂O (Golyshov et al. 1981) e de Zheng (1994) para o par calcita-H₂O e de carbono entre dolomita-CO₂ e calcita-CO₂ (Ohmoto e Rye, 1979), no intervalo de temperatura típico para depósitos MVT (80 a 160 °C). Valores de $\delta^{13}\text{C}$ são reportados em ‰ em relação ao padrão V-PDB e os de $\delta^{18}\text{O}$ em relação aos padrões V-PDB e V-SMOW.

Amostra	Manto	Mineral	Composição isotópica do mineral		Composição isotópica do fluido						160 °C	
			$\delta^{13}\text{C}$ PDB	$\delta^{18}\text{O}$ PDB	$\delta^{13}\text{C}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)	$\delta^{13}\text{C}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)	$\delta^{13}\text{C}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)	$\delta^{13}\text{C}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)
SH-70-220,00	Resurgi dora	Dolomita (v)	0,97	-5,48	25,26	-6,01	3,63	-4,53	6,36	-3,26	8,68	-2,18
SH-43-571,10	CH-I	Dolomita (v)	-0,05	-13,06	17,45	-7,03	-4,18	-5,55	-1,45	-4,28	0,87	-3,20
SH-120-173,00	Interme dios	Calcita (vi)	-0,76	-15,68	14,75	-6,12	-4,16	-4,80	-1,51	-3,66	0,71	-2,69
SH-120-171,00	Interme dios	Calcita (vi)	-1,27	-17,02	13,37	-6,63	-5,54	-5,31	-2,89	-4,17	-0,67	-3,20
SH-56-298,20-C	Interme dios	Calcita (vi)	-1,02	-19,30	11,02	-6,38	-7,89	-5,06	-5,24	-3,92	-3,02	-2,95
SH-180-189,70	Resurgi dora	Calcita (vii)	-0,46	-14,39	16,08	-5,84	-2,83	-4,50	-0,18	-3,36	2,04	-2,39
SH-120-109,80	Resurgi dora	Calcita (vii)	-1,44	-15,77	14,65	-6,80	-4,26	-5,48	-1,61	-4,34	0,61	-3,37
SH-231-134,60	Interme dios	Calcita (vii ou viii) - TARDIA	-5,13	-17,04	13,34	-10,49	-5,57	-9,17	-2,92	-8,03	-0,70	-7,06
											1,18	-6,23
											2,78	2,78

A composição isotópica do fluido em equilíbrio com a dolomita hidrotermal está apresentada na Figura 18. Nota-se uma diferença considerável nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ do fluido em equilíbrio com dolomita associada à evaporitos (campo em verde), quando comparada à composição isotópica do fluido em equilíbrio com dolomita sem associação com minerais evaporíticos (campo em laranja). Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ para o fluido em equilíbrio com a associação dolomita + gipsita são relativamente altos ($\delta^{18}\text{O} = 12,39\text{‰}$, a 160 °C, a 3,63, a 80 °C) indicando herança de assinatura evaporítica no fluido. Tais composições isotópicas de oxigênio são condizentes com a de típicas salmouras bacinais. Por sua vez, o fluido em equilíbrio isotópico com a dolomita esparítica (campo laranja) apresenta menores valores de $\delta^{18}\text{O}$ (5,52‰ a 160 °C a -7,86 a 80 °C). Ou seja, mesmo considerando a incerteza relativa à exata temperatura de precipitação dos minerais carbonáticos, em todo o intervalo considerado, os valores relativamente baixos de $\delta^{18}\text{O}$ indicam a participação de fluidos meteóricos no sistema hidrotermal. Isso sugere que mistura de salmouras bacinais, altamente salinas, e fluidos meteóricos, mais frios e diluídos, podem ter representado importante mecanismo de precipitação dos sulfetos no depósito.

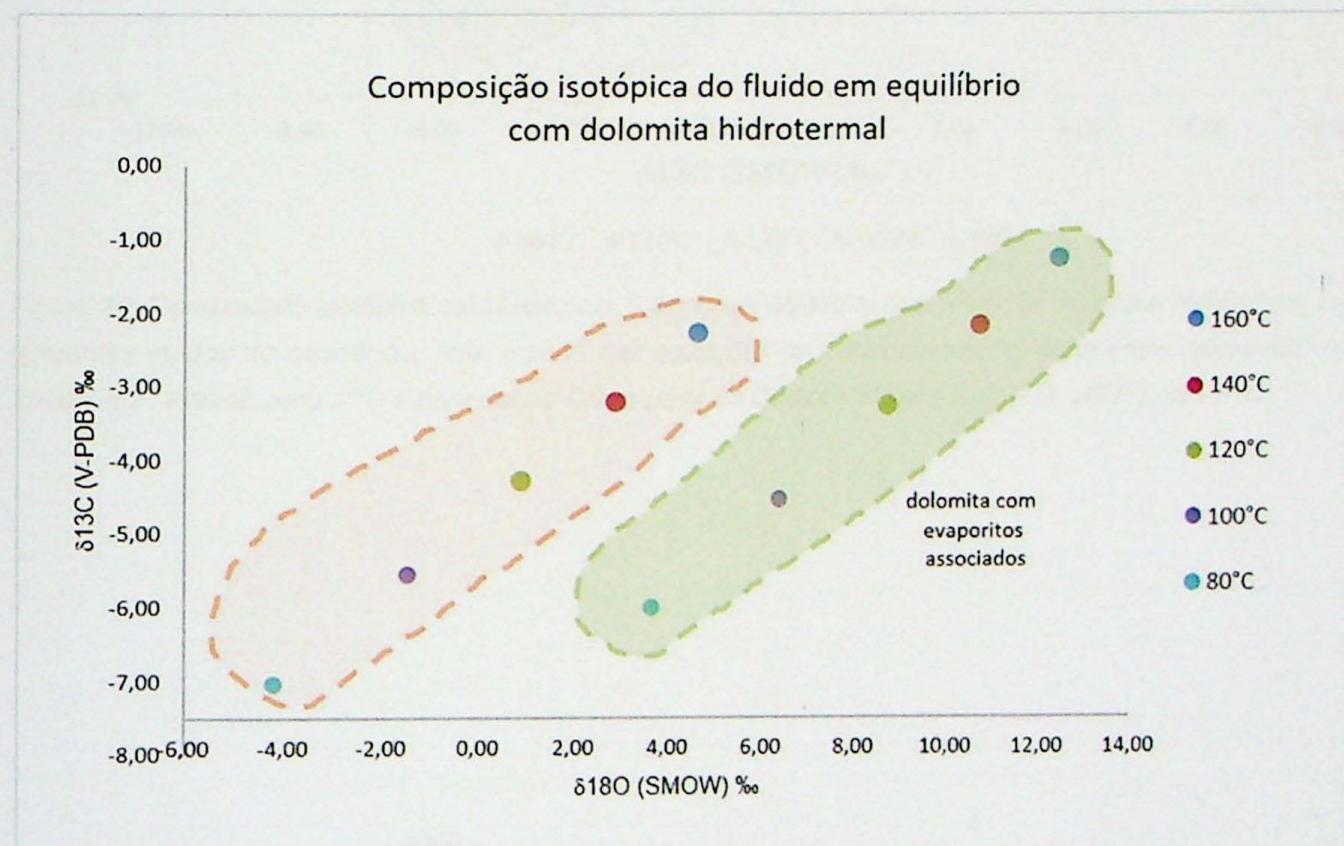


Figura 18: Composição isotópica calculada para o fluido em equilíbrio com a dolomita esparítica hidrotermal, a partir das equações de fracionamento isotópico de oxigênio entre dolomita- H_2O (Golyshev et al., 1981) e de carbono entre dolomita- CO_2 (Ohmoto e Rye, 1979, no intervalo de temperatura típico para depósitos MVT (80 a 160 °C).

A calcita tardia (campo rosa na Figura 19) em equilíbrio com fluidos de temperaturas iguais-superiores à 80°C, apresenta assinatura mais leve de $\delta^{13}\text{C}$ relativo às outras ocorrências de calcita analisadas. Esta herança indica interação com uma fonte

isotopicamente mais leve em carbono, como por exemplo, sequências ricas em matéria orgânica. Esta fase mineral apresenta forte correlação negativa de C e O com a variação da temperatura, conforme visto nas dolomitas hidrotermais.

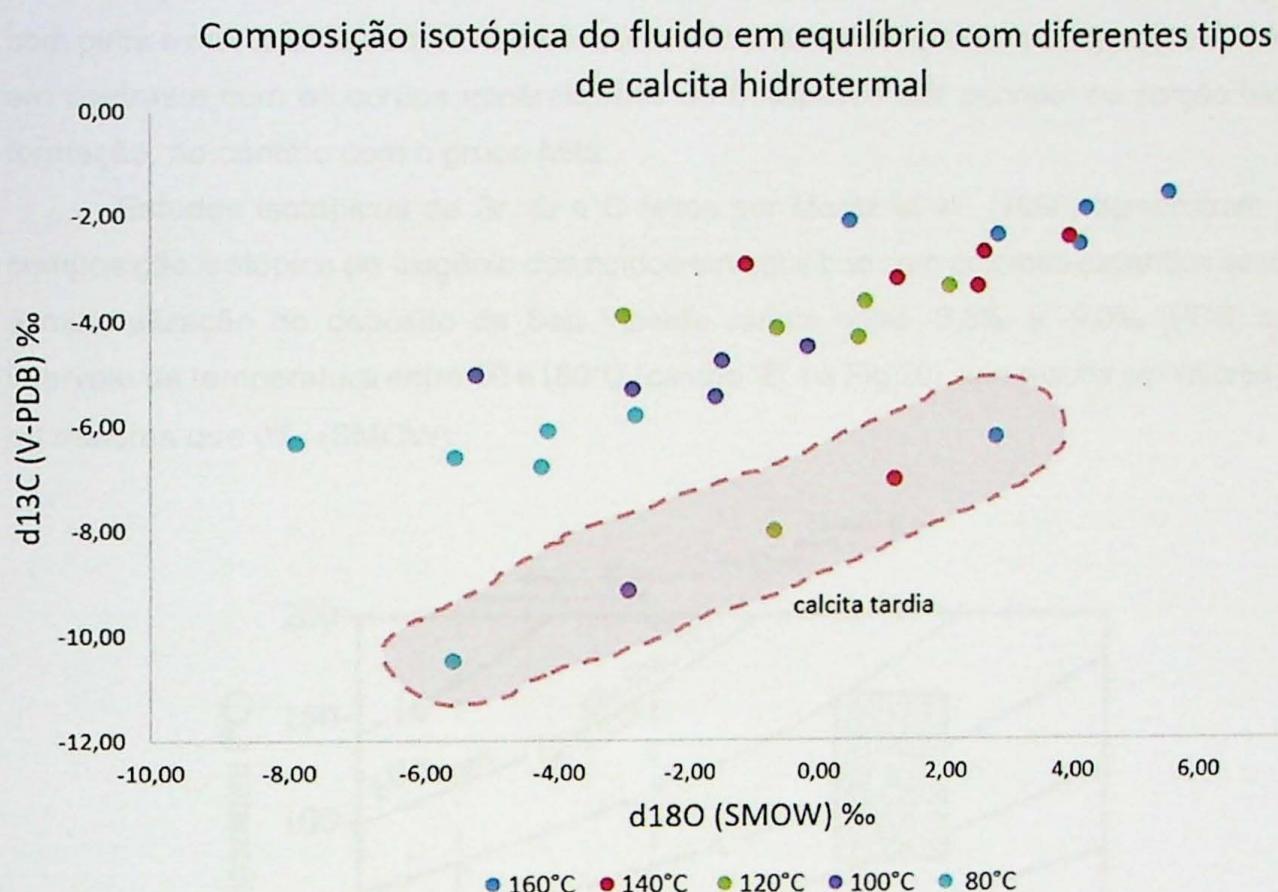


Figura 19: Composição isotópica calculada para o fluido em equilíbrio com a calcita esparítica hidrotermal, com diferentes modos de ocorrência, feito a partir das equações de fracionamento isotópico entre calcita-H₂O de Zheng, Y.F. (1994), para $\delta^{18}\text{O}$ e para calcita-CO₂ a partir de Ohmoto, H.; and Rye, R.O. (1979) para $\delta^{13}\text{C}$.

5.5.3 Comparação com depósito de MVT San Vicente

O depósito de MVT de San Vicente é um dos maiores produtores de zinco do Peru e está localizado a sudeste da área de Shalipayco, no mesmo contexto das rochas carbonáticas da Formação Chambará. O minério é composto predominantemente por esfalerita e galena, com pirita e marcassita subordinada, localizado em níveis superiores da Formação Chambará, em contraste com os corpos mineralizados de Shalipayco que ocorrem na porção basal da formação, no contato com o grupo Mitu.

Estudos isotópicos de Sr, O e C feitos por Moritz et al., (1996) demonstram que a composição isotópica de oxigênio dos fluidos em equilíbrio com dolomita esparítica associada à mineralização do depósito de San Vicente variam entre $-6,8\text{\textperthousand}$ e $-9,0\text{\textperthousand}$ (PDB) em um intervalo de temperatura entre 80 e 160°C (campo "E" na Fig 20). Isto resulta em valores iguais ou maiores que 0‰ (SMOW).

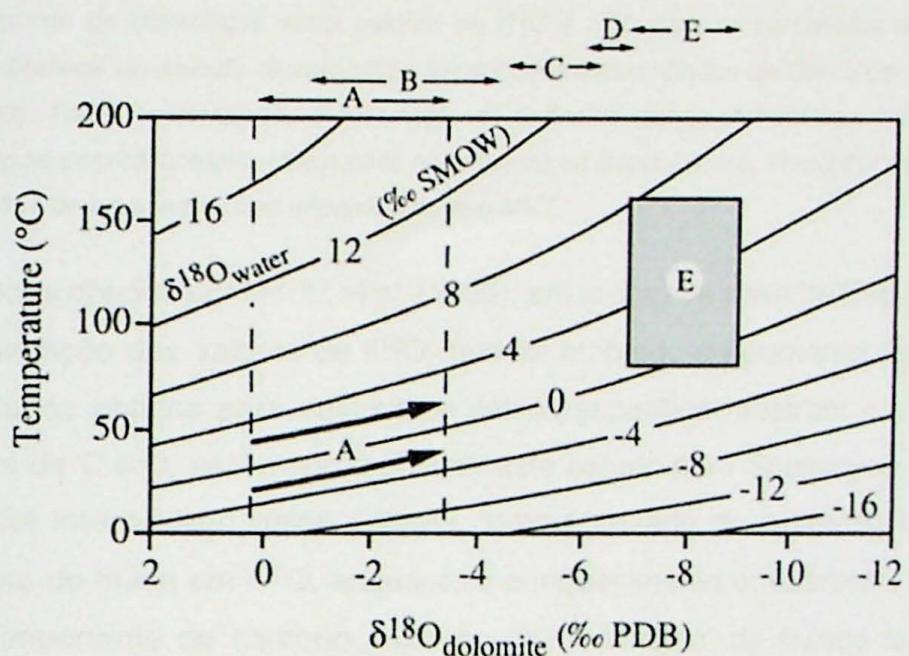


Figura 20: Equilíbrio para $\delta^{18}\text{O}_{(\text{PDB})}$ entre dolomita e H_2O , à diferentes temperaturas. Valores de $\delta^{18}\text{O}$ em fluidos hidrotermais calculados através da equação de Land (1985): $\ln 10^3 \alpha (\text{dolomita-fluido}) = 2,78 \times 10^6 \times T^{-2} + 0,91$. A: corresponde à evolução associada com aquecimento da água do mar; B: dolomita de substituição regional da porção mais basal do grupo Pucará; C: dolomita de substituição associada à mineralização em Shalipayco; D: dolomita de substituição associada à mineralização em San Vicente; E: composições isotópicas do fluido associada à dolomita esparítica associada à mineralização em San Vicente, no intervalo de 80-160°C (Moritz et al., 1996).

Em contraste com o trend apresentado pelos isótopos de oxigênio, o empobrecimento em valores de $\delta^{13}\text{C}$ (Fig. 21) é atribuído principalmente à mudança na composição isotópica do reservatório de carbono, uma vez que a variação na temperatura normalmente não tem efeito muito significativo na fracionação de isótopos de carbono (Emrich et al. 1970). A tendência de diminuição dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ pode indicar derivação dos carbonatos associados ao estágio de oxidação de matéria orgânica. Segundo Carothers e Kharaka

(1980), a degradação de matéria orgânica é um dos processos conhecidos que resulta no empobrecimento dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ de um fluido hidrotermal.

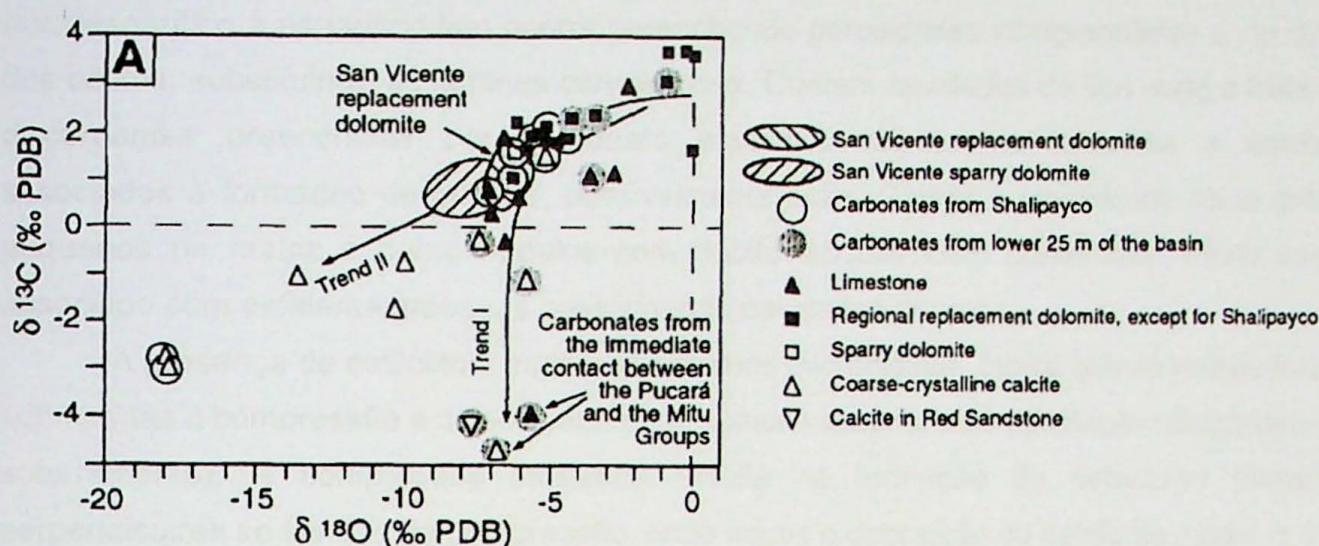


Figura 21: Diagrama de covariação entre valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ para os carbonatos da Bacia Pucará e os resultados quantitativos do cálculo reproduzindo tendências covariantes. Dados de San Vicente são de Fontboté e Gorzawski (1990). Trend I corresponde à covariação de dados de rochas carbonáticas com tendência negativa, seguindo o comportamento isotópico das rochas mais basais da Bacia Pucará. Trend II corresponde à covariação de várias gerações de carbonatos nos depósitos do tipo MVT.

Os dados obtidos por Moritz et al. (1996), em rochas da base da Bacia Pucará mostram pequena diminuição dos valores de $\delta^{18}\text{O}$, que foi atribuído ao aumento da temperatura dos fluidos. Os dados obtidos para dolomita e calcita esparítica mostram covariância negativa entre isótopos de C e O, assim como obtido neste estudo para Shalipayco. O trend negativo de oxigênio foi interpretado pelos autores como resultado do aumento da temperatura e enriquecimento do fluido em $\delta^{18}\text{O}$, enquanto o enriquecimento em carbono leve deve ter tido contribuição importante de carbono orgânico. A modelagem de fluidos feita pelos autores atribui o trend negativo das assinaturas isotópicas de carbono e oxigênio à mistura de salmouras evaporíticas de temperatura mais alta com a interação de litologias inferiores, provocando o esfriamento regional dos fluidos. Em escala local, os autores propõem que os fluidos locais sejam representados por salmouras diluídas.

6. INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

6.1 Natureza das Rochas Hospedeiras e Alteração Hidrotermal

As rochas hospedeiras do depósito de Pb e Zn de Shalipayco podem ser classificadas em três litotipos principais: microbialitos (boundstone), mudstones e wackestones com texturas evaporíticas e sedimentares preservadas; mudstones e wackestones parcialmente dolomitizados, onde ainda existem partículas carbonáticas que permitem a classificação de acordo com Dunham (1962), porém de maneira incipiente, e dolomitos ressristalizados.

Os mudstones, wackestones e microbialitos correspondem às rochas hospedeiras menos alteradas por processos hidrotermais, com texturas sedimentares preservadas, como oólitos e oncólitos, nódulos de minerais evaporíticos e matriz micrítica. Cimento microesparítico a esparítico fino ocorre preenchendo porosidades intergranulares e, no caso dos oólitos, substituindo as lâminas concêntricas. Contém cavidades do tipo vugg e fraturas discordantes preenchidas por carbonato esparítico hidrotermal (dolomita e calcita), associados à formação de opacos, possivelmente pirita. Gipsita é encontrada como grãos pequenos na matriz e como nódulos com hábito acicular bem preservado, neste caso, associado com esfalerita grossa, e preenchendo cavidades maiores.

A presença de estilólitos, especialmente nos microbialitos, indica que as rochas foram submetidas à compressão e dissolução, muito comuns durante a compactação (diagênese de soterramento). A compressão litostática resulta na formação de estruturas planares perpendiculares ao sentido da compressão, onde houve a deposição de esfalerita média, o que indica processos iniciais de mineralização ainda no estágio diagenético de soterramento.

Os mudstones e wackestones parcialmente recristalizados compreendem rochas alteradas pelo processo de dolomitização, mas que ainda preservam texturas sedimentares. Sua matriz micrítica foi quase toda recristalizada para dolomita esparítica fina, restando apenas fragmentos isolados.

O litotipo mais presente no depósito pode ser descrito genericamente como dolomito recristalizado, no qual os processos hidrotermais agiram de forma mais eficiente. Estes processos incluem, por exemplo, a dolomitização da sequência, que obliterou totalmente qualquer textura pretérita.

O ambiente deposicional proposto para a sedimentação destas rochas é de planícies de supramaré, de fácies sabkha. A influência das marés nestes ambientes áridos é crucial, possibilitando a deposição de minerais evaporíticos em períodos de baixa maré, a partir de salmouras concentradas pela alta taxa de evaporação, entre eles halita, anidrita e gipsita, esse último ainda preservado nas rochas do depósito. Em períodos nos quais a planície é coberta pela maré, há a deposição de mudstones, wackestones e a formação dos microbialitos.

Muito tem se discutido quanto à origem da dolomita em rochas carbonáticas. Sabe-se que sua formação pode ocorrer sob a influência de grande variedade de ambientes deposicionais, com participação de água do mar, água meteórica e, segundo Friedman (1980), a partir de salmouras evaporíticas com a presença de gipsita e ou anidrita. Este parece ser o caso de Shalipayco, devido aos valores mais altos de $\delta^{18}\text{O}$ nas rochas mais preservadas dos processos hidrotermais.

6.2 Mineralização de Zn e Pb

A mineralização de Zn e Pb em Shalipayco é finamente disseminada praticamente ao longo de toda a Formação Chambará, e também constitui corpos *stratabound*, sendo os mais expressivos em termos de conteúdo metálico, compostos por esfalerita, pirita, galena e marcassita. Não foram identificados mais de um episódio de mineralização.

A deposição do mantos mineralizados ocorreu devido à percolação de fluidos hidrotermais seguindo um controle litológico lateral e vertical. As rochas recristalizadas, constituídas por dolomita esparítica euedral, formando grandes romboedros, são também as rochas mais afetadas pela cimentação calcítica tardia, que dissolve parcialmente os cristais, deixando suas bordas aplainadas. Estas rochas representam as rochas mais porosas do depósito e é justamente essa porosidade que permite a percolação de fluidos hidrotermais lateralmente no depósito, formando corpos *stratabound*. Dessa forma, a dolomitização, seguida por dedolomitização, representou mecanismo de *ground preparation* importante para a mineralização. Uma camada menos permeável, formada por mudstones e wackestones mais preservados, situada logo acima deste manto, representou uma camada de selo, impedindo a circulação ascendente dos fluidos e favorecendo a mineralização na unidade mais permeável.

O manto Resurgidora é o de maior expressão lateral, com afloramentos de pelo menos 2 km e espessuras de 18 m. Entretanto, é o que apresenta os menores conteúdos metálicos do depósito (0.3% Pb, 2.2% Zn, 29g/t Ag; García, 1994), provavelmente devido à falta de uma camada menos permeável superior, que serviria como selo e impediria a passagem de fluidos metalíferos ascendentes, forçando sua deposição.

Em ambos os mantos foram descritas dois tipos de esfalerita: uma de coloração marrom, provavelmente rica em Fe, e outra de coloração mais clara, chamada de esfalerita pálida. A presença de zoneamentos neste mineral indica mudança na composição e/ou parâmetros físico-químicos dos fluidos hidrotermais. A presença de marcassita, meta-estável em relação à pirita, na associação de minério seria condizente com as baixas temperaturas de deposição (< 157 °C), assim como com condições de pH < 5 (Benning *et al.*, 2000). A inversão de marcassita para pirita, indicada pelos pseudomorfos de pirita com hábito tabular, poderia ser resultado do aumento de pH dos fluidos devido ao tamponamento relacionado a reações com as rochas carbonáticas.

Os minerais de ganga do depósito são dolomita, calcita, quartzo e gipsita.

A presença de texturas evaporíticas preservadas, com gipsita evaporítica em nódulos aciculares está intimamente ligada à cimentação de esfalerita maciça, com sua deposição entre os cristais aciculares de gipso. Calcita tardia no sistema também é evidenciada nestas texturas, substituindo gipsita junto com fluorita. Isso pode sugerir que os sulfatos evaporíticos representaram fonte importante de enxofre para a mineralização.

Por vezes, brechas hidrotermais são formadas, cuja cimentação é dada pela associação entre os principais sulfetos do depósito (sp + py + gn). A natureza heterogênea dos clastos presentes demonstra o grande alcance que fluidos desta natureza podem ter, sendo associados com maiores temperaturas.

6.3 Evolução dos Fluidos hidrotermais

Os altos valores de $\delta^{18}\text{O}$ (~30‰) obtidos para as rochas menos alteradas (microbialitos, mudstones e wackestones) são condizentes com formação em ambiente marinho com condições evaporíticas. A evolução dos processos hidrotermais (dolomitização) diminuíram, de maneira geral, a composição isotópica de oxigênio e carbono das rochas.

Dolomita hidrotermal associada aos sulfetos apresenta assinatura isotópica de C e O mais pesada se comparada com calcita esparítica, que ocorre como fechamento de cavidades associadas aos sulfetos, principalmente aquela associada à gipsita (em roxo na Figura 13). Esta herança isotópica é resultado da precipitação do mineral a partir de fluidos mais salinos, semelhantes às salmouras bacinais. Entretanto, os resultados obtidos para as composições isotópicas de oxigênio e carbono do fluido hidrotermal em equilíbrio com a calcita hidrotermal, também associada aos sulfetos, e a tardia, que representa uma fase posterior no sistema, indicam evolução do fluido provavelmente pela mistura com água meteórica, isotopicamente mais leve. O processo de mistura pode ter sido favorável à desestabilização de complexos aniónicos cloretados que transportam metais, auxiliando a deposição da esfalerita e da galena devido à diminuição da temperatura e a salinidade dos fluidos.

A composição isotópica do fluido revela que a queda na temperatura seria suficiente para gerar uma diferença considerável na assinatura isotópica da dolomita. A deposição de calcita tardia, em veios, discordantes à mineralização, foi interpretada como resultado da percolação do fluido hidrotermal por camadas mais reduzidas, ricas em matéria orgânica, devido aos baixos valores de $\delta^{13}\text{C}$, aliada à mistura com fluidos meteóricos, com menores valores de $\delta^{18}\text{O}$.

7. CONCLUSÕES

Os estudos realizados permitiram a interpretação preliminar do ambiente de deposição das diferentes unidades hospedeiras da mineralização do depósito Shalipayco, na Bacia Pucará, no Peru. A associação formada por microbialitos, mudstones e wackestones com texturas evaporíticas preservadas foram interpretada como ambiente de supramaré, de fácies sahbka.

A alteração hidrotermal principal observada nas rochas hospedeiras é a dolomitização, que foi seguida por dedolomitização, possivelmente associada à circulação tardia de fluidos meteóricos, e à silicificação. Em alguns níveis, principalmente àqueles associados aos

sulfetos, o processo de dolomitização foi muito avançado, com a total obliteração das texturas pretéritas da rocha. Entretanto, o processo não ocorreu de forma homogênea e com a mesma intensidade em todos os substratos. Mudstones e wackestones ocorrem parcialmente dolomitizados, com a preservação de estruturas oolíticas e evaporíticas. O processo de silicificação, observado nos dolomitos recristalizados, foi interpretado como um processo de alteração hidrotermal associado à sulfetação e posteriormente a essa, devido ao preenchimento de cavidades por calcedônia (quartzo microcristalino).

O minério do depósito de Shalipayco apresenta composição mineralógica simples, representada por esfalerita escura, esfalerita clara, galena, pirita, marcasita, dolomita esparítica, calcita esparítica, gipsita, quartzo microcristalino e fluorita. Tal composição é muito similar à típica de depósitos de Zn-Pb do tipo MVT. Foi reconhecido apenas um episódio de mineralização, representado pela substituição da rocha por sulfetos (esfalerita escura, pálida, galena, pirita e marcasita) e preenchimento de fraturas e cavidades de dissolução por esses minerais, que também ocorrem como cimento de poros e *infills* de brechas. A formação de dolomita hidrotermal está associada aos sulfetos, preenchendo cavidades e a fase final do episódio é dada pela cimentação tardia e veios de calcita esparítica. A mineralização foi considerada epigenética, embora a associação de veios e bolsões mineralizados com estilólitos (esfalerita) possa sugerir migração inicial dos fluidos hidrotermais durante a compactação.

As composições isotópicas dos fluidos em equilíbrio com dolomita hidrotermal sugerem a participação de salmouras evaporíticas na gênese do depósito de Shalipayco, enquanto que a assinatura para calcita hidrotermal associada aos sulfetos indica participação de fluidos meteóricos no processo hidrotermal. A calcita tardia indica composições relativamente mais leves de carbono, o que sugere a percolação do fluido hidrotermal por sequências ricas em matéria orgânica, provavelmente da Formação Aramachay, estratigraficamente superior. Assim a migração de fluidos mais superficiais, frios (< 100 °C), reduzidos e ricos em enxofre no sistema hidrotermal pode ter sido controlada pela topografia e gravidade, de modo análogo ao proposto para depósitos MVT (Garven & Freeze, 1984a;b). A mistura desses fluidos frios, meteóricos, com fluido metalífero mais quente, de origem bacinal e com assinatura evaporítica, que teria circulado pelas partes mais profundas da bacia, poderia explicar a tendência de covariância isotópica negativa definida para calcita e dolomita hidrotermal. Tal processo de mistura de fluidos (salmouras evaporíticas e fluidos meteóricos) representaria um mecanismo eficiente de deposição do minério de Shalipayco, ao induzir mudanças de temperatura e salinidade nos fluidos metalíferos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Basuki, N.I., Spooner, E.T.C. (2004). A review of fluid inclusion temperatures and salinities in Mississippi Valley-Type Zn-Pb deposits: identifying thresholds for metal transport. *Exploration and Mining Geology*, v. 11, 1-17.
- Benavides-Cáceres, V. (1999). The Andean cycle. In: Skinner, B.J. (Ed.), *Geology and ore deposits of the Central Andes: Society of Economic Geologists Special Publication*. 7, 61-107.
- Benning, L., Wilkin, R.T., Barnes, H.L. (2000). Reaction pathways in the Fe-S system below 100 °C. *Chemical Geology*, 167, 25-51.
- Brown, G. (1997). *Os recursos físicos da Terra (S238) – Bloco 3 Parte 1 – Depósitos Minerais 1: Origem e distribuição*. Tradução e adaptação: XAVIER, R. P. Campinas: Editora da UNICAMP.
- Carothers, W.W., Kharaka, Y.K. (1980). Stable carbon isotopes of HCO_3^- in oil-field waters - Implications for the origin of CO_2 . *Geochemical et Cosmochemical Acta*, v.44, 323-332.
- Carpenter, A.B., Trout, M.L., Pickett, E.E. (1974). Preliminary report on the origin and evolution of lead- and zinc-rich oil field brines in central Mississippi. *Economic Geology*, v. 69, 1191-1206.
- Dunham, R.J. 1962. Classification of Carbonate Rocks According to Depositional Texture. In: Hamm, W.E. (Ed.). *Classification of Carbonate Rocks, A Symposium*. American Association of Petroleum Geologists, 108-121.
- Emrich, K., Erhalt, D.H., Vogel, J.C. (1970). Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth Planet Science*, 8, 363-371.
- Folk, R.L. (1959). Practical petrographic classification of limestones. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 43, 1-38.
- Fontboté, L., Gorzawski, H. (1990). Genesis of the Mississippi Valley-Type Zn-Pb deposit of San Vicente, central Peru: geologic and isotopic (Sr, O, C, S, Pb) evidence. *Economic Geology* 85, 1402-1437.
- García, L. (1994). Reconocimiento geológico de las áreas del proyecto Shalipayco. Administradora de Minas Condorama S.A.
- Garven, G., Freeze, R. A. (1984a). Theoretical analysis of the role of groundwater flow in the

- genesis of stratabound ore deposits 1: Mathematical and numerical model. *American Journal of Science*, v. 28, 1075 - 1124.
- Garven, G. & Freeze, R. A. (1984b). Theoretical analysis of the role of groundwater flow in the genesis of stratabound ore deposits 2: Quantitative results. *American Journal of Science*, v. 28, 1125 - 1174.
- Golyshev, S. I., Padalko, N. L., Pechenkin, S. A. (1981). Fractionation of stable oxygen and carbon isotopes in carbonate systems. *Geokmiya*, v. 10, 427 - 1441.
- Hanor, J. S. (1994). Origin of saline fluids in sedimentary basins. In: Parnell, J. (Ed.) *Geofluids: origin, migration and evolution of fluids on sedimentary basins*. London: Geological Society, 151-174.
- Harrison, J.V. (1944). Geología de los Andes centrales en parte del departamento de Junín, Perú (estudio definitivo). *Boletín de la Sociedad Geológica del Perú*. 16, 1e52.
- Harrison, J.V. (1956). La geología del valle del Río Mantaro. Inst. Nac. Inv. Y Fom. Min. Bol., 15, 17-55.
- Kesler, S.E., Martini, A.M., Appold, M.S., Walter, L.M., Huston, T.J., Furman, F.C. (1996). Na-Cl-Br systematics of fluid inclusions from Mississippi Valley-Type deposits, Appalachian basin: constraints on solute origin and migration paths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, 225-233.
- Leach, D. L., Sangster, D. F. (1993). Mississippi Valley-type Lead-Zinc deposits. In: Kirkhan, R.V., Sinclair, W.D., Thorpe, R.I., Duke, J.M. (Eds.), *Mineral Deposit Modeling*. Geological Association of Canada, Special Paper. v. 40, 289 - 314.
- Leach, D.L., Bradley, D., Llewchuk, M.T., Symons, D.T.A., Marsily, G. De., Brannon, J. (2001). Mississippi Valley-type lead-zinc deposits through geological time: implications from recent age-dating research. *Mineralium Deposita*, 36, 711-740.
- Leach, D.L., Sangster, D.F., Kelley, K.D., Large, R.R., Garven, G., Allen, C.R., Gutzmer, J., Walters, S. (2005). Sediment-hosted lead-zinc deposits: a global perspective. In: Society of Economic Geologists (Eds.), *Economic Geology One Hundredth Anniversary Volume*. 561-607.
- Leach, D.L., Bradley, D.C., Huston, D., Pisarevsky, S.A., Taylor, R.D., Gardoll, S.J. (2010). Sediment-hosted lead-zinc deposits in Earth history. *Economic Geology*, v. 105, 593-625.

- Mégard, F. (1968). Geología del cuadrángulo de Huancayo. *Boletín del Servicio de geología y minería*. 18, 123p.
- Mégard, F. (1978). Etude géologique des Andes du Pérou central. *ORSTOM Mémoire*. 86, 310p.
- Mégard, F. (1984). The Andean Orogenic Period and its major structures in central and northern Peru. *Journal of Geological Society*, v. 141/1984, 893-900.
- Mégard, F. (1987). Structure and evolution of the Peruvian Andes. In: Schaer, J.-P., Rodgers, J. (Eds.) *The anatomy of mountain ranges* (179-210). Princeton University Press, Princeton.
- Moritz, R., Fontbote, L., Spangenberg, J., Rosas, S., Sharp, Z., Fontignie, D. (1996). Sr, C and O isotope systematics in the Pucarí Basin, central Peru: Comparison between Mississippi Valley-type deposits and barren areas. *Mineralium Deposita*, 31, 147-162.
- Nichols, G. (1999). *Sedimentology & Stratigraphy*. West Sussex: Blackwell Science
- Ohmoto, H., Rye, R. O. (1979). Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes, H.L. (Ed) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (v.2, 509-567). New York: John Wiley and Sons.
- Rosas, S., Fontboté, L. (1995). Evolución sedimentológica del Grupo Pucará (Triássico superior – Jurássico inferior) en un perfil SW-NE en el centro del Perú. *Volumen Jubilar Alberto Benavides, Sociedad Geológica del Perú*, 279-309.
- Rosas, S., Fontboté, L., Tankard, A. (2007). Tectonic evolution and paleogeography of the Mesozoic Pucará Basin, central Peru. *Journal of South American Earth Sciences*. 24, 1-24.
- Sangster, D.F. (1968). Relative sulphur isotope abundances of ancient seas and stratabound sulphide deposits. *Geological Association of Canada*. 19, 79–91.
- Sangster, D.F. (1971). Sulphur isotopes, stratabound sulphide deposits, and ancient seas. *Society of Mining Geologists of Japan*. Special Issue 3 (Proceedings of the IMA-IAGOD meetings '70), 295–299.
- Sangster, D.F. (1990). Mississippi Valley-type and sedex lead-zinc deposits: a comparative examination. *Transactions of Institution of Mining and Metallurgy, Section B*, 99, 21 - 42.

Sangster, D.F. (1995). Mississippi Valley-type lead-zinc. In: D. F. Sangster (Eds), *Geology of Canadian mineral deposit types*. Ottawa: Geological Survey of Canada. 253-261.

Savard, M.M., Chi, G., Sami, T., Williams-Jones, A.E., Leigh, K. (2000). Fluid inclusion and carbon, oxygen, and strontium isotope study of the Polaris Mississippi Valley-Type Zn-Pb deposit, Canadian Arctic Archipelago: implications for ore genesis. *Mineralium Deposita*, v. 35, 495-510.

Skanks, P. W. C (2013). *Stable Isotope Geochemistry of Mineral Deposits*. Treatise on Geochemistry (2nd Edition).

Suguio, K. (1972). *Introdução à sedimentologia*. São Paulo: Edgard Blucher/Edusp.

Szekely, T.S., Grose, L. T. (1972). Stratigraphy of the carbonate black shale, and phosphate of the Pucará Group (Upper Triassic-Lower Jurassic), central Andes, Peru. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 83, 407-428.

Trudinger, P. A., Chambers, L.A., Smith, J.W. (1985). Low temperature sulphate reduction: biological versus abiological. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 22, 1910-1918.

Tuanama, N.T. (2016). *Controles geológicos del manto intermedio y su relación con la génesis del yacimiento tipo mississippi valley en shalipayco, junín, perú*. Tese (Mestrado). Lima: Universidad Nacional Mayor San Marcos - Escuela de Posgrado, Facultad de Ingeniería Geológica, Minera Metalúrgica y Geográfica.

Viets, J. G., Hofstra, A. H., Emsbo P. (1996). Solute compositions of fluid inclusions in sphalerite from North American and European Mississippi Valley-type ore deposits: ore fluids derived from evaporated seawater. In: D. F. Sangster (Eds.), *Carbonate-hosted lead-zinc deposits*. Littleton: Society of Economic Geologists Special Publication. 465-482 (Society of Economic Geologists Special Publication) APUD

Votorantim Metais (2012). *Geologia del Deposito Shalipayco - Projeto Shalipayco, Peru*. Relatório Interno (inédito). 49 p.

Zheng, Y.F. (1994). Oxygen isotope fractionation in metal monoxides. *Mineralogical Magazine*, 58A, 1000-1001.

ANEXO 1

Tabela 1: Amostras selecionadas para análise de isótopos estáveis de C e O e suas respectivas descrições petrográficas, modo de ocorrência das diferentes gerações carbonáticas e sua relação com sulfetos.

Amostra	Material	Descrição da rocha	Classificação Petrográfica	Manto	Mineral	$\delta^{13}\text{C}$ (V-PDB) ‰	Erro Propagado $\delta^{13}\text{C}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ (V-PDB) ‰	Erro Propagado $\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) ‰
SH-60-170,40	Rocha Total	Dolomito claro, com nódulos evaporíticos substituídos por calcita tardia	Wackestone com oncolitos e óólitos com pseudomorfos de gipsita (calcita)	Resurgidora		1,67	0,07	-0,22	0,07	30,69
SH-56-298,20-R	Rocha Total	Dolomito escuro, com fratura preenchida por py e dolomita (ou gipsita), associada a py disseminada	Mudstone com cimentação dolomítica microesparítica a esparítica fina com fraturas com gipsita, py e calcita	Intermediós		1,67	0,06	-4,85	0,04	25,91
SH-43-519,80	Rocha Total	Dolomito escuro (mudstone da unidade CH-I), com vênulas calcíticas e cavidades com cc	Wackestone com oncolitos e textura microesparítica com vugs e vênulas com calcita e fronts de substituição por esfalerita	CH-I		0,22	0,06	-6,18	0,05	24,54
SH-70-217,60	Rocha Total	Dolomito claro com texturas evaporíticas (zebra) preservadas	Microbialito com textura em zebra	Resurgidora		1,82	0,06	-3,03	0,04	27,78
SH-60-171,50-R	Rocha Total	Dolomito cinza, com textura evaporítica (zebra) com sp associada	Microbialito com textura em zebra, com preenchimento de gipsita substituída por sp	Intermediós		1,91	0,06	-0,15	0,05	30,76
SH-60-174,40-R	Rocha Total	Dolomito cinza, com textura evaporítica (zebra) sem mineralização associada	Microbialito com textura em zebra, com preenchimento de gipsita/dolomita	Intermediós		1,85	0,06	-0,50	0,05	30,40
SH-43-359,30	Rocha Total	Dolomito cinza, com porosidade intergranular secundária	Dolomito com dolomita esparítica planar com cimentação calcítica intergranular	Intermediós		1,47	0,05	-9,67	0,05	20,94

Amostra	Material	Descrição da rocha	Classificação Petrográfica	Manto	Mineral	$\delta^{13}\text{C}$ (V-PDB) ‰	Propagado $\delta^{13}\text{C}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ (V-PDB) ‰	Propagado $\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) ‰
SH-70-220,00	Dolomita	Dolomito cinza com texturas evaporíticas preservadas e fraturas preenchidas por dolomita	Mudstone com bolsão com gipsita acicular e fibro-radiada, vugs com sedimentos internos e textura "snow-on-roof" com py e sp associada e fraturas com dolomita/gipsita	Resurgidora	Dolomita (v)	0,97	0,06	-5,48	0,04	25,26
SH-43-571,10	Dolomita	Dolomito cinza com cavidades do tipo vugg preenchidas por dolomita evapórica hidrotermal associadas à sph	Wackestone recristalizado com fraturas e vugs preenchidas por dolomita evapórica	CH-I	Dolomita (v)	-0,05	0,07	-13,06	0,06	17,45
SH-120-173,00	Calcita	Dolomito cinza com fraturas preenchidas por calcita evapórica, associadas à sp e dissimilada e bolsões com esfalerita	Dolomito com dolomita evapórica planar com bolsões com sp e fraturas com calcita evapórica	Intermediós	Calcita (vi)	-0,76	0,07	-15,68	0,07	14,75
SH-120-171,00	Calcita	Dolomito cinza intensamente mineralizado por sp e calcita preenchendo cavidades do tipo vugg	Dolomito recristalizado (textura microesparítica a evapórica fina) com vugs preenchidos por calcita e "fronts" de substituição da rocha por sp fina	Intermediós	Calcita (vi)	-1,27	0,07	-17,02	0,08	13,37
SH-56-298,20-C	Calcita	Dolomito escuro, com fratura preenchida por py e dolomita (ou evaporito), associada a mineralização disseminada de py	Mudstone com cimentação dolomítica microesparítica a evapórica fina com fraturas com gipsita, py e calcita evapórica	Intermediós	Calcita (vi)	-1,02	0,08	-19,30	0,10	11,02

SH-180-189,70	Calcita	Microbialito cinza claro com nódulos evaporíticos (gipsita) substituídos por sp média na borda e calcita no interior	Microbialito com nódulos evaporíticos (gipsita) substituídos por sp média na borda e calcita no interior	Resurgidora	Calcita (vi)	-0,46	0,08	-14,39	0,09	16,08
SH-120-109,80	Calcita	Dolomito cinza com fraturas preenchidas por calcita, associadas à galena e esfalerita em cavidades.	Dolomito recristalizado (textura microesparítica a esparítica fina) com fraturas e bolsões com calcita, gn e sp	Resurgidora	Calcita (vi)	-1,44	0,09	-15,77	0,09	14,65
SH-231-134,60	Calcita	Dolomito cinza, poroso, com vênula de calcita esparítica grossa	Dolomito com dolomita esparítica planar com cimentação calcítica intergranular e vênulas de calcita esparítica	Intermedios	Calcita (vii ou viii) - TARDIA	-5,13	0,08	-17,04	0,07	13,34

