UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

GEOCRONOLOGIA DA REGIÃO DO DEPÓSITO VMS POLIMETÁLICO DE LAS CRUCES, FAIXA PIRITOSA IBÉRICA, ESPANHA

Diego Domingos Da Silva

Orientador: Prof. Dr. Colombo Celso Gaeta Tassinari
Co-orientador: Geól. Caio Ribeiro de Mello

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2017 / 13)

São Paulo
2017

Universidade de São Paulo

Instituto de Geociências

GEOCRONOLOGIA DA REGIÃO DO DEPÓSITO VMS POLIMETÁLICO DE LAS CRUCES, FAIXA PIRITOSA IBÉRICA, ESPANHA

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA

(TF-2017/13)

Diego Domingos da Silva

Prof. Dr. Colombo Celso Gaeta Tassinari

SÃO PAULO

2017

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Colombo Celso Gaeta Tassinari e ao co-orientador Caio Ribeiro de Mello pela oportunidade de trabalhar em um assunto de meu interesse. Sem os auxílios, esclarecimentos e acima de tudo a vontade dos mesmos, certamente este projeto não teria ocorrido.

Agradeço também a empresa Cobre Las Cruces SA pelo fornecimento das amostras para este trabalho. Ao Vasco e ao Samuca pela ajuda na preparação das amostras. Ao Kei Sato e a Silvana como personagens principais do Shrimp.

A minha mãe Regina que me ajudou a dar o passo inicial em busca de uma universidade pública e ao meu pai Flávio que teve um papel muito importante na continuação da mesma. A minha irmã Eliana e seu filho Bruno, meus sinceros agradecimentos, pois ter uma família unida em busca de um objetivo individual não tem preço. A minha namorada Thais que sempre me apoiou e me aguenta há muito tempo e ao nosso filho Lorenzo, que não nos deixa dormir uma noite inteira há mais de um ano, se eu conseguir formar uma família com vocês tão respeitosa quanto a que fui criado, certamente já agradeço por ter vivido.

Aos amigos da faculdade que me proporcionaram um ótimo convívio ao longo desta graduação, aos dominós e risadas durante as noites nas saídas de campo que me fizeram por instantes deixar a saudade familiar de lado, e especialmente ao meu "quinho" que apesar de ser conduzido drasticamente por mim, ainda sim fazia a festa da rapaziada no projeto de samba pós-campo. A moradia estudantil que me proporcionou conviver com ótimas pessoas da turma 55, além de outros moradores.

Um agradecimento a todos os professores do IGc, pelas aulas lecionadas ao longo desta graduação e a todos funcionários que auxiliam em vários aspectos para que o IGc seja um importante centro de referência na área de Ciências da Terra.

RESUMO

O depósito de Las Cruces localiza-se na cidade de Sevilha (Espanha) e faz parte da Faixa Piritosa Ibérica (FPI) que é uma região na qual há concentração de diversos depósitos metálicos associados, principalmente, ao cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb), e localmente apresenta regiões ricas em minerais preciosos como o ouro (Au) e a prata (Ag).

Este projeto objetivou caracterizar a mina de Las Cruces a partir de idades geocronológicas pelo método U – Pb (*Shrimp*) em zircões provenientes da rocha dacito que é hospedeira dos sulfetos maciços, além de caracterizar petrograficamente os litotipos associados à mineralização e ao plutonismo da região. O MEV foi utilizado com o intuito de verificar possíveis associações minerais em rochas riquíssimas em sulfeto.

A idade geocronológica encontrada para o tipo plutônico tonalito foi uma discórdia com intercepto superior de 2194 ±7.4 Ma e intercepto inferior de 587 ± 29 Ma. A primeira idade representa a cristalização da crosta continental mais antiga da FPI no Riaciano, enquanto a segunda idade representa um evento metamórfico ocorrido durante o Neoproterozoico. A idade geocronológica de 348 ±9 Ma encontrada para o tipo plutônico tonalito, é contemporânea às idades da região associadas à mineralização vulcano sedimentar do tipo VMS, sendo uma importante fonte de calor para auxiliar na circulação hidrotermal da região. A rocha dacito apresentou idade de 350.2 ±3 Ma, sendo caracterizada contemporânea ao vulcanismo associado à mineralização VMS da FPI. A idade apresentada pelo *stockwork* (351,5 ± 2,6 Ma) também se associa ao VMS da região.

Foram encontradas alterações hidrotermais do tipo clorítica e sericítica. A pirita é o mineral predominante nas petrografias e análises por MEV em dacitos e *stockwork*.

Este trabalho de formatura faz parte de um projeto maior de caracterização da região FPI, envolvendo uma tese de doutoramento.

ABSTRACT

The Las Cruces deposit is located in the city of Seville (Spain) and is part of the Iberian Pyrite Belt (IPB) which is a region in which there is a concentration of several metallic deposits associated mainly with copper (Cu), zinc (Zn) and lead (Pb), and locally presents regions rich in precious minerals such as gold (Au) and silver (Ag).

This Project aimed to characterize the Las Cruces mine from geochronological ages by the U – Pb (Shrimp) method in dacite rock zircons that is host to the massive sulphide, and characterize the rock types associated petrographically mineralization and plutonism the region. SEM was used to verify possible mineral associations in rich rocks in sulfide.

The geochronological age found for the tonalite plutonic type was a discord with a upper intercept of 2194 ± 7.4 Ma and a lower intercept of 587 ± 29 Ma. The first age represents the crystallization of the oldest continental crust of FPI in Racine, while the second age represents a metamorphic event occurred during the Neoproterozoic. The geochronological age of 348 ± 9 Ma found for the tonalite plutonic type, is contemporaneous the ages of the region associated with the volcanic mineralization of the VMS type, It is an important heat source to assist in the hydrothermal circulation in the region. The dacite rock presented an age of 350.2 ± 3 Ma being characterized contemporaneously to the volcanism associated with VMS mineralization of the IPB. The age presented by stockwork (351.5 ± 2.6 Ma) is also associated with the VMS of the region.

Hydrothermal alterations of the type chloritization and sericitization were found. Pyrite is the predominant mineral in petrographies and SEM analyzes in dacites and stockwork.

This graduation project is part of a larger project to characterize the IPB region, involving a PhD thesis.

Sumário

RESUMO 1

ABSTRACT 2

INDICE DE FIGURAS 4

INTRODUÇÂO 8

1. OBJETIVOS 10

2. LOCALIZAÇÂO DA ÁREA DE ESTUDO 10

3. MATERIAIS E MÈTODOS 12

3.1. Revisão Bibliográfica 12

3.2. Descrição Petrográfica 12

3.3. Preparação das amostras 12

4.4. Método U/Pb (*SHRIMP – Sensitive High Resolution Ion Micro-Probe)* 13

4.4.1. Padrão Temora 14

5. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA 15

5.1. Faixa Piritosa Ibérica 15

5.2. Las Cruces 17

5.2.1 Descrição das fases e associações minerais 18

5.3. Batólito Serra Norte de Sevilha 20

5.4. Caracterização e desenvolvimento da Faixa Piritosa Ibérica e Las Cruces 21

5.5. Trabalhos anteriores de geocronologia 26

6. RESULTADOS 28

6.1. Petrografia 28

6.1.1. Rochas subvulcânicas 28

6.1.2. Rochas vulcânicas clásticas 30

6.1.3. Sulfetos maciços 32

6.2. MEV 34

6.3. U-Pb (*SHRIMP)* 43

7. INTERPRETAÇÕES E CONCLUSÕES 49

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 52

Anexo: Tabela com zircões após ser retirados 9 amostras com alto teor de ^{204}Pb 55

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Importância da Faixa Piritosa Ibérica na tonelagem total de mineralizações VMS depositados na historia geológica da terra em duas imagens. A) mostra os ciclos de deposição de VMS ao longo do tempo geológico (Huston et al., 2010) e B) mostra os depósitos do IPB que são consideradosgigantes e de classe mundial. Fonte: Tornos (2006). 9

Figura 2. Localização dos litotipos utilizados neste trabalho. 10

Figura 3. **A)** Destaque em azul para Sevilha, ponto preto em Sevilha representa a mina de Las Cruces. Fonte: ArcGis. **B)** Cava aberta de Las Cruces , possui formato oval, onde o comprimento maior possui 1600 metros, ao passo que a largura aproximada é de 900 metr metros. Iniciou a produção em junho de 2009. Reserva superior a 17 Mt em 6,2 % Cu. Vida útil estimada da jazida até 2022. Fonte: Cobre Las Cruces SA..... 11

Figura 4. Diagrama binário da concórdia com os pontos alinhados. Fonte: Adaptado de Dickin (2005). 14

Figura 5. Sequência estratigráfica da Faixa Piritosa Ibérica. Fonte: Adaptado de Tornos et al. 2004..... 17

Figura 6. Esboço em tridimensional do depósito de Las Cruces. A mineralização de sulfetos primários inclui os stockworks, enquanto que a mineralização secundária possui enriquecimento em covellita, ao passo que o topo é recoberto pelo gossan. Fonte: Yesares et al. 2014..... 18

Figura 7. Esquema proposto para o desenvolvimento de sulfetos maciços da região sul (FPI). A partir de um ambiente raso com intensa salinização, houve mistura de fluido saturado em enxofre com atividade biogênica redutora abaixo da zona óxica-anóxica (*chemocline*). Fonte Tornos et al. (2015). 22

Figura 8. Modelo proposto para formação dos sulfetos maciços da FPI. O desenvolvimento da mineralização próximo ao norte está atrelado a uma atividade hidrotermal mais profunda, próximo ao assoalho oceânico. O desenvolvimento da mineralização próximo ao sul está associado à circulação de um fluído hipersalino em ambiente raso. Fonte: Tornos 2004. ... 23

Figura 9. Formação dos depósitos de sulfetos maciços primários de Las Cruces durante o Devoniano e o Carbonífero. Fonte: Yesares et al. (2014). 24

Figura 10. Desenvolvimento do perfil supergênico após a exumação dos sulfetos primários no Mioceno. Fonte: Yesares et al., (2014). 24

Figura 11. Interação entre os fluídos meteóricos e sedimentos carbonáticos com o gossan, produzindo siderita e outros sulfetos de Fe (Yesares et al., 2014). 25

Figura 12. À esquerda, destaque para a Faixa Piritosa Ibérica, onde os tons em amarelo representam os depósitos. À direita, destaque para o primeiro perfil sintetizado da FPI, além de um segundo perfil característico do depósito de Las Cruces. Fonte: Tornos et al. 2014. 26
Figura 13. Estratigrafia da Faixa Piritosa Ibérica, bem como os maiores depósitos de VMS da região apresentados com triângulos. Destaque em vermelho para a localização dos depósitos datados pelo método U/Pb e Pb/Pb por Barrie. Fonte: Barrie et al. 2002. 27
Figura 14. Conjunto dos litotipos que foram estudados na petrografia. 28
Figura 15. Representação de um contato abrupto entre o tonalito (GR-02)e os enclaves granodioriticos (GR-01). 28
Figura 16. Amostra de mão representante do tonalito com oceolos de plagioclásio. B) Amostra de mão representante do granodiorito. 29
Figura 17. Fotomicrografias do grupo plutônico. **A)** Granodiorito (esquerda) demonstra um processo de reação envolvendo o consumo da hornblenda para a formação do clinopiroxênio. **B)** Tonalito (direita) demonstra um cristal de plagioclásio sofrendo um começo de alteração hidrotermal (seritização) marcado por uma aparência "empoeirada" consumindo uma parcela do cristal. Legenda: Qz (Quartzo); Cpx (Clinopiroxênio); Hb (Hornblenda); Se (Sericita); Pl (Plagioclásio). 29
Figura 18. Dacitos com concentrações de pirita em bolsões e ou disseminadas pela rocha. 30
Figura 19. Fotomicrografias de rochas vulcânica clásticas. **A)** |Demonstra o veio de quartzo com grãos euédricos de pirita imersos numa matriz fina de quartzo, plagioclásio e pirita. **B**) Destaque para os grãos de quartzo microcristalino que apresenta contato poligonizado em seu interior. 31
Figura 20. Fotomicrografias de rochas vulcânica clásticas. **A)** Demonstra um princípio de substituição de quartzo por clorita, ao passo que na figura **B,** demonstra um processo hidrotermal avançado de cloritização no veio principal que possivelmente era de quartzo. . Destaca-se também na figura **6 B** a birrefringência anômala da clorita em tom de azul. 31
Figura 21. Fotomicrografias de rochas vulcânica clásticas. Fig. 7A demonstra um intenso processo hidrotermal representado pela seritização que está disseminada por toda amostra. 32
Figura 22. Amostra de dacitos hospedeiros dos sulfetos maciços. 32
Figura 23. Fotomicrografias representativas do minério pirita do depósito de Las Cruces. Amostra LC – 01 (Fig. 22a) demonstra um veio de quartzo com pirita disseminada em seu interior caracterizando uma fase secundária do minério; (Fig. 22b) demonstra o veio de quartzo com extinção ondulante; (Fig. 22c) demonstra o veio de quartzo imerso na pirita com luz refletida. Amostra LC – 06 (Fig. 22 D e E), com luz polarizada e refletida, respectivamente) demonstram um veio de quartzo imerso em um contato abrupto com a pirita caracterizando um evento secundário ao desenvolvimento do minério. 33

Figura 24. Imagem BSE da amostra LC-01, apresentando espectro de EDS na análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos Si, O, S, Fe, Ti em pontos específicos da amostra. A análise do ponto 3 representa o mineral quartzo. O ponto 2 representa a pirita. O ponto 1 representa o rutilo. Fonte: Laboratório de caracterização Tecnológica POLI. 35

Figura 25. Imagem BSE da amostra LC-01, apresentando espectro de EDS na análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos Cu, S, Si, O, Fe, Ca em pontos específicos da amostra. A análise do ponto 1 representa o mineral covellita. O ponto 3 representa o quartzo. O ponto 2 representa o pirita. Fonte: Laboratório de caracterização Tecnológica POLI. 36

Figura 26. Amostra LC-01 (Ponto 4). Mapeamento de raio X característico por EDS dos elementos químicos As, Pb, Zn, Fe e Si. A esfarelita (ZnS) descrita na literatura é um dos minerais que comportam zinco em sua composição. A pirita (FeS2), concentra grande parte do elemento Fe, ao passo que a Si é um importante componente do quartzo (SiO_2). Sulfossais descritos neste trabalho como a tennantita (Cu_{12} As_4 S_{13}), podem ter sido originados pela presença do As, entretanto outros minerais descritos na literatura também demonstram composição envolvendo o As, como a arsenopirita (FeAsS). O elemento Cu, segundo o texto base, pode estar relacionado também com a covellita (CuS). Fonte: Laboratório de caracterização Tecnológica POLI..... 37

Figura 27. Imagem BSE da amostra LC-06, apresentando espectro de EDS na análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos C, Fe, S, Zn, Ba em pontos específicos da amostra. A análise do ponto 1 representa o mineral pirita. O ponto 2 representa a esfalerita. O ponto 3 representa a barita. Fonte: Laboratório de caracterização Tecnológica POLI 38

Figura 28. Imagem BSE da amostra LC-06, apresentando espectro de EDS na análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos Ba, S, Zn, Fe, Pb em pontos específicos da amostra. A análise do ponto 1 representa o mineral barita. O ponto 3 representa a esfalerita. O ponto 4 representa a pirita. O ponto 2 representa a galena. Fonte: Laboratório de caracterização Tecnológica POLI..... 40

Figura 29. Imagem BSE da amostra LC-06, apresentando espectro de EDS na análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos Zn, S, Fe, Ba em pontos específicos da amostra. A análise do ponto 4 representa o mineral esfalerita. O ponto 3 representa a pirita. Os pontos 2 e 1 representam a barita. Fonte: Laboratório de caracterização Tecnológica POLI 42

Figura 30. Amostra LC-06 (Ponto 1). Mapeamento de raio X característico por EDS dos elementos químicos Fe, Zn, As, Ba. O elemento bário (verde) se destaca no centro da imagem em forma de veio hidrotermal, possivelmente dando origem a barita (BaSO4). Fonte: Laboratório de caracterização Tecnológica POLI..... 43

Figura 31. Imagem de catodoluminiscência da amostra GR-01. 44
Figura 32. Imagem de catodoluminiscência da amostra GR-02 demonstrando duas populações de zircões com idades bem distintas. 45
Figura 33. A) Idade obtida através da Concordia 207Pb/206Pb para amostra GR-01 e B) Idade obtida através da Concordia 207Pb/206Pb para amostra GR-02. 46
Figura 34. Imagem de catodoluminiscência dos zircões da amostra LC-07. 46
Figura 35. Demonstra uma concórdia com dados analíticos dispersos, fruto de quantidade incomum de ^{204}Pb. B, C e D) demonstram Idades obtidas através da Concordia $^{207}Pb/^{206}Pb$ após a eliminação de 9 zircões com alto teores de ^{204}Pb. 47
Figura 36. Imagem de Catodoluminiscência dos zircões analisado da amostra LC-09. 48
Figura 37. Demonstra a Idade obtida através da Concordia $^{207}Pb/^{206}Pb$ para amostra LC-09. 48
Figura 38. Dados geocronológicos de U-Pb em diversas localidades da FPI. 51

INTRODUÇÃO

A Faixa Piritosa Ibérica (FPI) está localizada ao sul da Península Ibérica e se estende desde Alcácer do Sal, SW de Portugal, até Sevilha, sul da Espanha. Esta região abriga vários depósitos polimetálicos que estão relacionados principalmente ao Cu, Zn e Pb. Localmente alguns depósitos são ricos em minerais preciosos como Au e Ag. O depósito de Las Cruces (Espanha) foi descoberto em 1994 pela *Riomin Exploraciones* SA e atualmente é explotado pela Cobre Las Cruces SA. Las Cruces é interpretado como um dos depósitos do tipo sulfeto maciço vulcanogênico (VMS), com gossans desenvolvidos posteriormente no Mioceno (Yesares et al., 2014) o qual apresenta uma evolução singular em relação aos demais depósitos VMS da FPI, onde há uma zona de cimentação secundária e um processo hidrotermal relacionados à evolução de fluídos bacinais durante o Mioceno. O depósito de Las Cruces é composto por corpos mineralizados de sulfeto maciço polimetálicos ricos em Cu que são armazenados em *stockworks*, além de um perfil supergênico na porção superior representante de uma zona cimentada recoberta por gossan.

O recurso total estimado da FPI corresponde cerca de 1700 Mt de sulfetos maciços no local, com 14,6 Mt de Cu, 13 Mt de Pb, 34,9 Mt de Zn, 46100 t de Ag e 880 t de Au (Leistel *et al.*, 1997), o que a coloca como a maior província de VMS do mundo (Figura 1 a). A figura 1b demonstra um panorama geral da classificação dos depósitos da FPI, onde a mesma apresenta 8 depósitos gigantes e 6 depósitos mundiais (dentre eles Las Cruces).

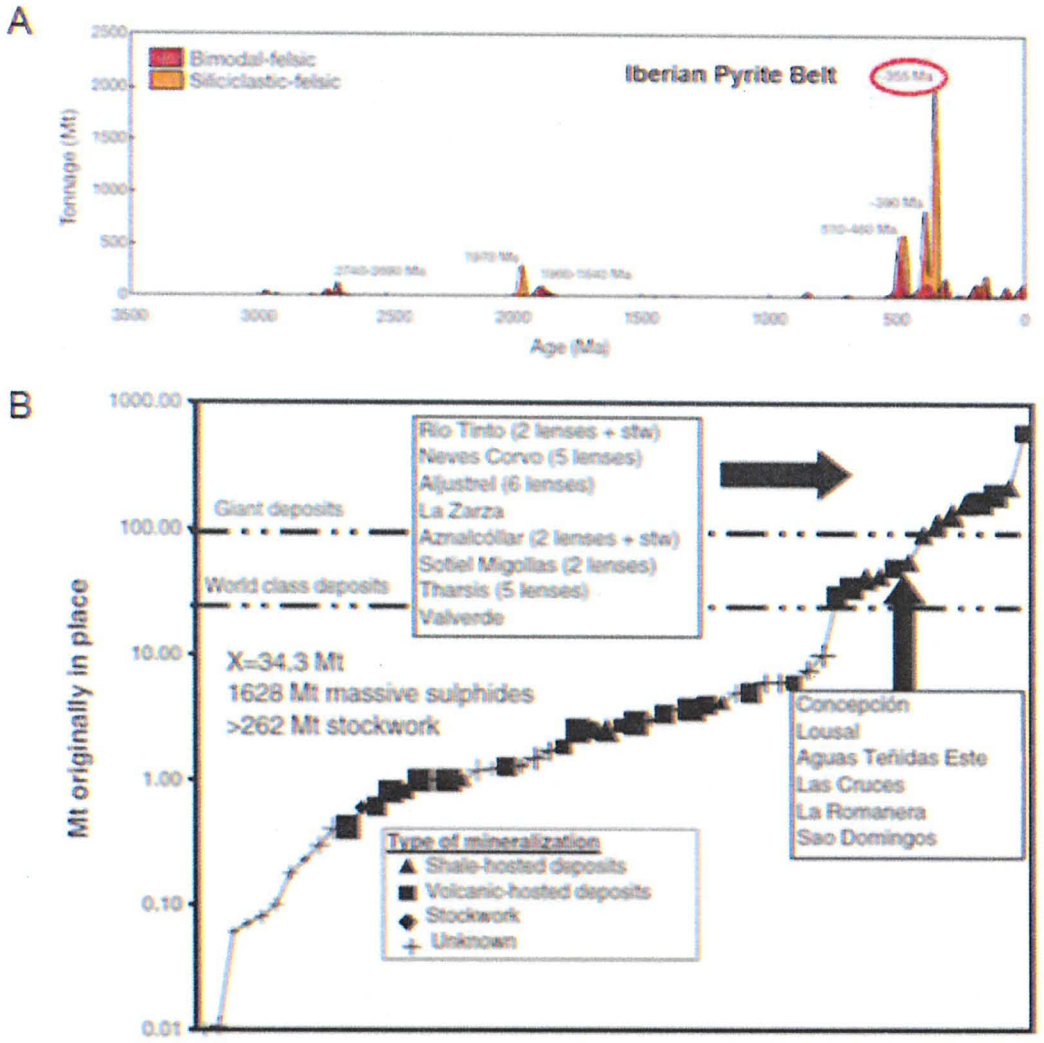

Figura 1. Importância da Faixa Piritosa Ibérica na tonelagem total de mineralizações VMS depositados na historia geológica da terra em duas imagens. A) mostra os ciclos de deposição de VMS ao longo do tempo geológico (Huston et al., 2010) e B) mostra os depósitos do IPB que são consideradosgigantes e de classe mundial. Fonte: Tornos (2006).

Este trabalho de formatura focou no estudo na geocronologia da região do depósito de Las Cruces, a partir da datação dos principais litotipos vulcânicos e plutônicos que afloram na região. O aluno elaborou dados com base em nove amostras que foram preparadas e tratadas nos laboratórios Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo) do IGC-USP, e no Laboratório de Geocronologia de Alta Resolução, Geo-Lab *SHRIMP* (*Sensitive High Resolution Ion Micro-Probe)*, além da descrição dos litotipos amostrados tanto por seções delgadas e polidas quanto por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o controle geológico.

1. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo maior caracterizar a idade das rochas aflorantes na região da mina de Las Cruces, as quais incluem o dacito hospedeiro da mineralização VMS e um *stockwork* fornecido nos trabalhos de sondagem pela companhia Cobre Las Cruces AS, além de rochas plutônicas que afloram na vila de Gerena (localizada a menos de 5km do mina de Las Cruces).

2. LOCALIZAÇÂO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de pesquisa está localizada próximo à região sul da Espanha, na província de Sevilha, sendo a vila de Gerena a região mais próxima (< 5km) do depósito de Las Cruces. A figura 2 demonstra a localização geográfica das litologias presentes neste trabalho. As figuras 3a e 3b ilustram a localização de Sevilha e o deposito de Las Cruces, respectivamente.

N° de Campo	Rocha	Latitude	Longitude	Referência Geográfica	Cota
LC-01	minério	37°29'50.35"N	6° 5'25.29"O	Las Cruces	não informado
LC-03	vulcânica félsica	37°29'50.35"N	6° 5'25.29"O	Las Cruces	76,30 metros
LC-04	vulcânica félsica	37°29'50.35"N	6° 5'25.29"O	Las Cruces	68,90 metros
LC-06	minério	37°29'50.35"N	6° 5'25.29"O	Las Cruces	45 metros
LC-07	vulcânica félsica	37°29'50.35"N	6° 5'25.29"O	Las Cruces	22,30 metros
LC-09	minério stockwork	37°29'50.35"N	6° 5'25.29"O	Las Cruces	375 metros
GR-01	granodiorito	37°31'40.46"N	6° 9'20.15"O	Gerena	aflorante
GR-02	tonalito	37°31'40.46"N	6° 9'20.15"O	Gerena	aflorante
GR-03	tonalito	37°31'40.46"N	6° 9'20.15"O	Gerena	aflorante

Figura 2. Localização dos litotipos utilizados neste trabalho.

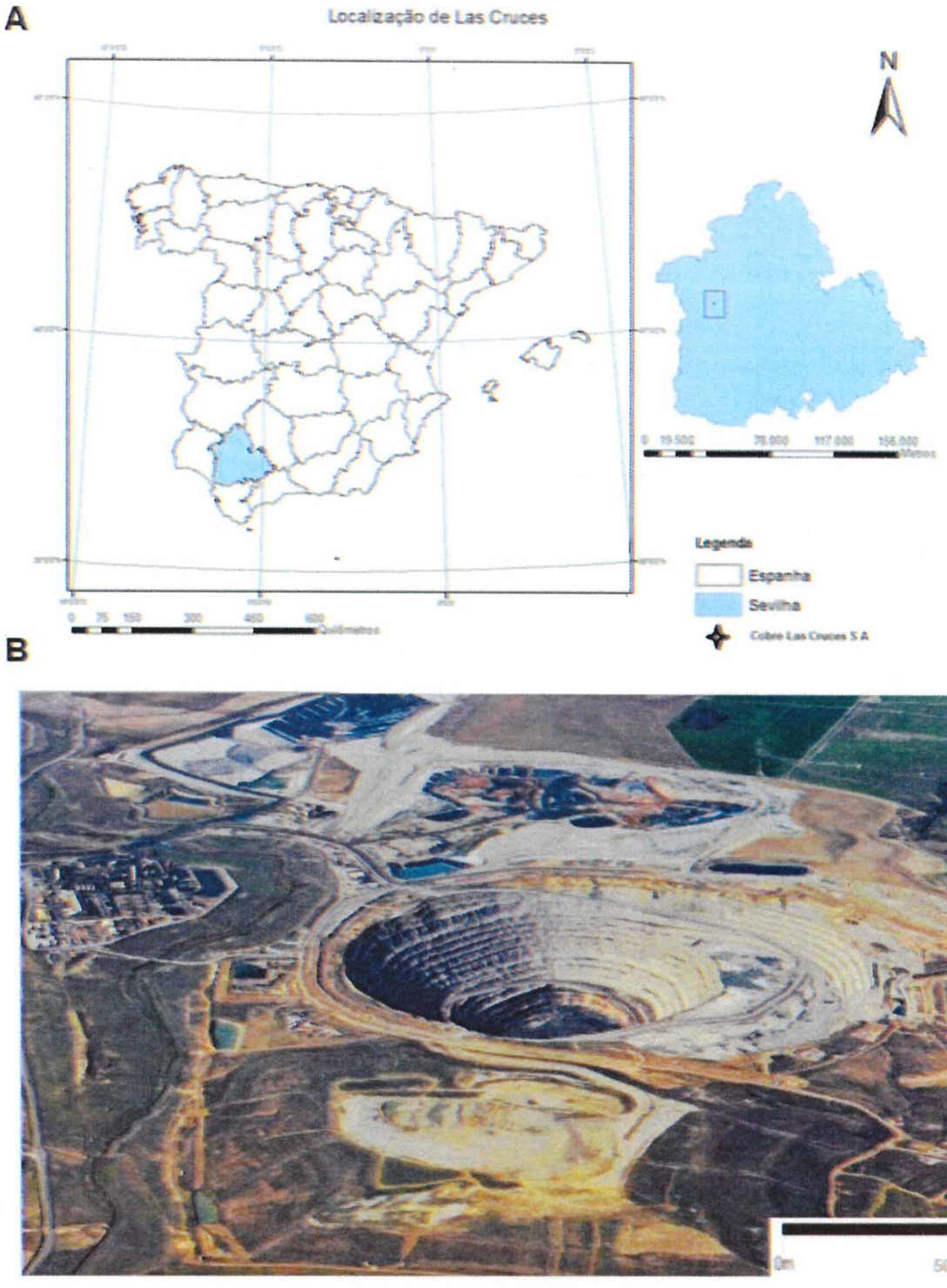

Figura 3. **A**) Destaque em azul para Sevilha, ponto preto em Sevilha representa a mina de Las Cruces. Fonte: ArcGis. **B**) Cava aberta de Las Cruces , possui formato oval, onde o comprimento maior possui 1600 metros, ao passo que a largura aproximada é de 900 metros. Iniciou a produção em junho de 2009. Reserva superior a 17 Mt em 6,2 % Cu. Vida útil estimada da jazida até 2022. Fonte: Cobre Las Cruces SA

3. MATERIAIS E MÈTODOS

As amostras deste trabalho foram coletadas pelo geólogo Caio Ribeiro de Mello junto com o Professor Doutor Colombo Celso Gaeta Tassinari. Este projeto inclui a preparação das amostras para a geocronologia, a datação dos zircões obtidos via U-Pb (*SHRIMP)*, a descrição petrográfica de seções delgadas e seções polidas para o controle geológico, finalizando com a correlação e interpretação dos dados encontrados. A revisão bibliográfica foi estudada concomitantemente com as etapas anteriormente citadas.

3.1. Revisão Bibliográfica

Estudos relacionados com a descrição de Las Cruces como artigos, dissertações, teses, mapas e trabalhos apresentados em simpósios e congressos existentes sobre a área de estudo foram considerados para o desenvolvimento do projeto.

3.2. Descrição Petrográfica

As descrições petrográficas visam à caracterização mineralógica e textural presente nos litotipos para a comparação com a literatura a fim de ter controle geológico do material estudado. Foi utilizado o Laboratório Didático de Microscopia Petrográfica (LDMP), presente na sala de microscopia do IGc-USP, o qual possui microscópios petrográficos binoculares Olympus BXP 40 com acessório para análise por luz polarizada. As fotomicrografias foram obtidas em microscópios da marca Olympus BX50 acoplados com câmera modelo *Infinity One*, no Laboratório de Óptica do Núcleo de Apoio à Pesquisa (NAP) Geoanalítica do IGc-USP.

3.3. Preparação das amostras

Foram selecionadas um total de 9 amostras coletadas em campo para a realização deste projeto (LC-01, LC-03, LC-04, LC-06, LC-07, LC-09, GR-01, GR-02, GR-03). Estas amostras são representadas por litotipos plutônicos (GR-01, GR-02, GR-03), vulcânicos (LC-03, LC-04, LC-07, LC-09), além de sulfetos maciços (LC-01, LC-06). Para o método de concentração de zircão o aluno realizou os seguintes procedimentos:

- O processo inicial baseia-se em britagem, moagem e peneiramento da rocha, no qual o material é reduzido por meio da fragmentação da rocha bruta pelo britador de mandíbulas em dimensões próximas a 1 - 2 cm e posteriormente pelo moinho de disco que em conjunto com as peneiras reduz o concentrado para o tamanho entre 0,150 µm até menor que 250 µm.

- O segundo processo consiste em processar o material em uma mesa *Wiffle,* ou mesa de separação com um fluxo constante de água controlada sincronizada com movimentos horizontais constantes que com a inclinação frontal da mesa produz uma separação dos minerais mais densos do restante, e estes são recolhidos através de canaletas;
- O terceiro processo, após a secagem da amostra recolhida, baseia-se na separação eletromagnética através de um imã de mão e posteriormente do aparelho *FRANTZ,* onde o mesmo possui uma inclinação frontal inicial de 10° e uma amperagem de 0,4 A. O produto final desta etapa é a separação entre uma fração magnética e outra fração não magnética onde se encontram os minerais de maior interesse (zircão para este projeto) para o seu posterior processamento na capela com líquidos densos;
- O quarto processo consiste na utilização de dois líquidos densos, bromofórmio (d = 2,82 g/cm^3) e posteriormente o iodeto de metileno (d = 3,32 g/cm^3). O zircão possui densidade relativa de 4,66 g/cm^3 e assim o mineral estará presente no material pesado concentrado posteriormente aos processos;
- A quinta etapa consiste em passar o concentrado resultante dos líquidos densos novamente no separador eletromagnético *FRANTZ* com uma amperagem de 1,0 A. O material não magnético concentrará o zircão, além da apatita e sulfetos quando existentes na rocha. A eliminação da apatita é realizada com solução de molibidato de amônio, e os sulfetos, quando abundantes, com ácido nítrico;
- O final do processo é a catação manual do zircão com auxilio de uma lupa, e posteriormente, o envio do concentrado ao Laboratório de Geocronologia para a montagem dos *mounts* com resina *epoxy* que serão utilizadas na seção *SHRIMP.*

4.4. Método U/Pb (*SHRIMP – Sensitive High Resolution Ion Micro-Probe)*

O método U-Pb em zircão tem como base a análise do urânio (U), tório (Th) e chumbo (Pb). A partir do decaimento natural do zircão, ($^{238}U \rightarrow ^{206}Pb$, $^{235}U \rightarrow ^{207}Pb$ e $^{232}Th \rightarrow ^{208}Pb$) instrumentos de alta precisão quantificam os isótopos secundários de Pb radiogênico resultantes do decaimento radioativo dos isótopos iniciais de U e Th. Considerando que o sistema isotópico ficou fechado para o Pb, ocorre aumento de isótopos parentais de U que são expressos na razão U/Pb proporcional à idade do zircão (Chichorro 2014). No interior do retículo cristalino do zircão o U^{4+} se desintegra em Pb^{2+}, e este último por ter um raio menor acaba se dissociando do mineral zircão após um processo geológico, por exemplo, a cristalização do zircão no magma. Tal ocasião pode ser considerada como ocorrido em um evento aberto com incorporação de átomos de U e Th e exclusão do Pb. Entretanto o urânio possui alta estabilidade na estrutura do zircão, sendo pouco afetado pelos processos geológicos como a erosão, o magmatismo ou o metamorfismo, mantendo na sua estrutura o Pb radiogênico acumulado. O ^{238}U se desintegra em ^{206}Pb, e o ^{235}U se desintegra em ^{207}Pb,

e a partir desses dois parâmetros, produz um diagrama binário para o cálculo da idade através do diagrama Concórdia, (Tassinari 1996). A curva concórdia (Fig. 4) demonstra uma situação ideal em que os minerais datados não sofreram perda de Pb. Os pontos analisados que sofreram perda de Pb caem abaixo da concórdia e geralmente definem uma reta denominada discórdia. O intercepto superior entre a concórdia e a discórdia indica a idade de cristalização do zircão, ao passo que o intercepto inferior indica a idade do processo de alteração.

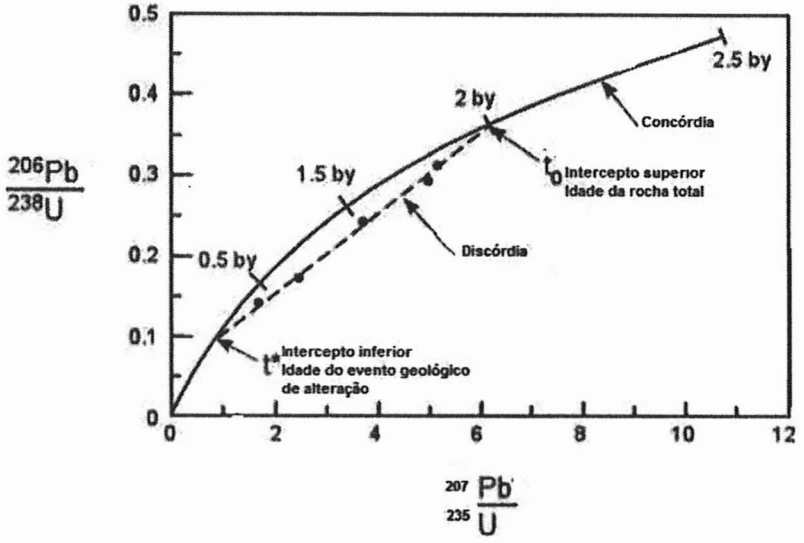

Figura 4. Diagrama binário da concórdia com os pontos alinhados. Fonte: Adaptado de Dickin (2005).

Muito utilizada em populações de zircões, a técnica consiste na análise dos dados em uma microssonda iônica *SHRIMP,* que é um equipamento SIMS (ionização secundária) de grande porte que utiliza uma fonte primária constituída por um feixe de elétrons de alta energia incidindo a 45°C. Uma amostra diminuta com cerca de 30μm de diâmetro por 2-3 μm de profundidade, é coletada por um espectrômetro de massa. Uma pequena fração do cristal é destruída para efetivar a técnica de análise.

4.4.1. Padrão Temora

Devido as suas características como homogeneidade, integridade isotópica atrelada à sua grande disponibilidade, o zircão Temora é considerado um dos materiais de referência que pode ser utilizado para análise de U-Pb. Este zircão é encontrado no diorito gabróico Middledale no Orógeno Lachlan, leste da Austrália, (Black et al., 2004). A partir da análise de 21 grãos individuais de zircão com concentrações de U variando entre 60 a 600 ppm e datados pelo método TIMS (*Thermal Ionization Mass Spectrometry*) Black et al. (2004), obteve idade de 416.8 ± 0.24 Ma com 95% de confiança. Este zircão é utilizado como referência para datação no *Shrimp* que foi instalado no Laboratório de Alta Resolução

Geocronológica do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (Geo Lab-IGc-USP).

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A imagem eletrônica de varredura (MEV) é formada por um feixe de elétrons no mineral. Tal processo provoca a emissão de elétrons secundários, retroespalhados (gerando a imagem BSE- *Backscattering Electrons*), além de caracterizar elementos químicos por meio de raio X e da catodoluminiscência (Reed, 1996). As imagens BSE são representadas em tons de cinza, onde os tons mais claros, geralmente, representam elementos químicos com número atômico (Z) maior quando comparado aos tons escuros. Quando unido à técnica EDS (*Energy Dispersive System*), o MEV se torna de grande valia para a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras selecionadas. A partir desse método, pode ser feito uma quantificação dos elementos químicos em uma determinada área representando, assim, a sua distribuição espacial dentro do intervalo proposto.

5. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1. Faixa Piritosa Ibérica

A Faixa Piritosa Ibérica (FPI), localizada ao sul da Península Ibérica, possui 240 km de comprimento e 35 km de largura, estando distribuída entre Alcácer do Sal (Portugal) até Sevilha (Espanha). A FPI é uma província de depósitos denominados Sulfeto Maciço Vulcanogênico (VMS), formada por volta de 370 Ma - 350 Ma. A região possui diversas frentes de desenvolvimento de lavras, entre as quais o Rio Tinto e Neves Corvo se destacam por grande atividade mineradora em Espanha e Portugal, respectivamente.

A sequência estratigráfica da FPI é definida inicialmente por Schermerhorn (1971) e é amplamente utilizada por outros autores, e dentre eles, Tornos (2004) que apresenta uma configuração detalhada desta região, a qual possui cerca de 1000-5000 metros de espessura, dividida em três sequências ao longo do Paleozoico Superior.

A primeira sequência é representada pelo *PQ Group (Phyllite-Quartzite)* do Fameniano, situada na base. Possui uma espessura média de 2000 metros de sequência detrítica com intercalação entre argilito e arenito. Essa sequência representa uma deposição de plataforma epicontinental estável. O limite acima do *PQ Group* é representado por camadas

de quartzo com granulometria areia, além de pequenos clastos de rochas vulcânicas. Em certas regiões, esse limite também é representado por camadas carbonáticas.

A segunda sequência é representada pelo Complexo Vulcano Sedimentar (CVS), com idade entre o Fameniano e o Viseano (Oliveira, 1990). Possui uma espessura variável (0-1300 metros), composta por rochas vulcânicas máficas e félsicas, intercaladas com argilito e outros sedimentos químicos e apresenta intensa alteração hidrotermal e deformação tectônica. O CVS é marcado por uma grande variedade de fácies vulcânicas e vulcânicas clásticas que se intercalam vertical e lateralmente. Mais ao sul, segundo Quesada (1997), o VSC possui mais sedimentos siliciclásticos e folhelhos, sendo interpretados como originados em ambiente raso de deposição que recebeu influência continental, ao passo que a zona intermediária é enriquecida em sedimentos Vulcano clásticos, interpretados como resultantes de condições subaéreas de altos topográficos, enquanto a região mais ao norte (pouco estudada) é caracterizada por uma sequência vulcânica, além de folhelhos incipientes. As rochas félsicas são compostas principalmente por dacitos além de pequenas clastos riolíticos segundo Thieblemon et al. (1997), com forma de domos, e sills principalmente vistos em áreas como Rio Tinto (Portugal) (Tornos et al., 2000), enquanto as rochas máficas, na interpretação geoquímica de Thieblemont et al. (1997), possui forte caráter alcalino e toleítico. No VSC encontram-se também cristais de púmice preenchidos com clastos vítreos e calcarenito.

A terceira sequência é representada pelo *Culm Group,* logo acima do VSC, com idade entre o Viseano e o Moscoviano. Possui uma espessura acima de 3000 metros, é composto por folhelhos, litoarenitos e conglomerados (sendo este último caracterizado de ambiente turbidítico de alta turbulência do tipo *flysch*). O *Culm Group* representa uma bacia do tipo *foreland* sinorogênica com a orogenia e inversão tectônica do Varisco (Moreno,1996). Rochas plutônicas estão concentradas mais ao norte do FPI segundo Thieblemont et al. (1998) e são representadas por diorito, tonalito e leucotonalito, com proporções raras de granito e gabro. A figura 5 abaixo demonstra a coluna estratigráfica das três sequências anteriormente citadas, relativas à FPI com um todo.

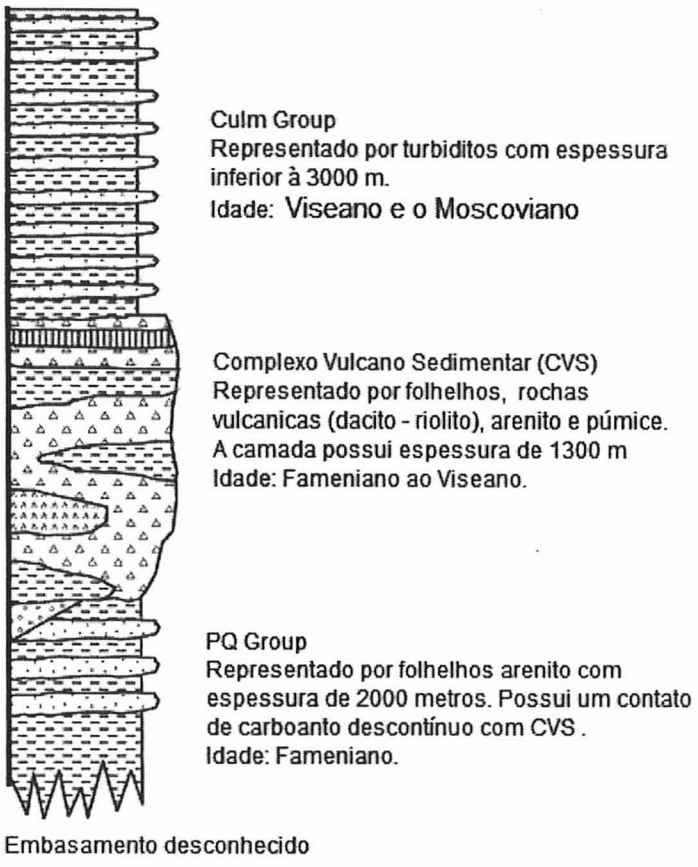

Figura 5. Sequência estratigráfica da Faixa Piritosa Ibérica. Fonte: Adaptado de Tornos et al. 2004.

5.2. Las Cruces

O depósito de Las Cruces está localizado na parte oriental da Faixa Piritosa Ibérica, a 25 km de Sevilha, sendo recoberto pelos 150 metros de sedimentos detríticos e carbonáticos da bacia Guadalquivir de idade Neógeno a Quartenário. Segundo Doyle et al. (2003), o depósito de Las Cruces contém reservas estimadas de 17,6 Mt com teor 6,2% de Cu na zona cimentada, 2 Mt com teor 4,5% Pb, 5,1 g/t de Au e 115 g/t de Ag no minério de gossan, além de 4,5 Mt de metais base hospedado nos sulfetos maciços rico em Cu com teor 3,3% Cu e 20,7 Mt de mineralização rica em polimetálicos com teor 4,2% Zn e 2% Pb. O depósito de Las Cruces possui três fases de mineralização que incluem os sulfetos maciços primários, a zona de enriquecimento secundário, além do gossan. A figura 6 dispõe espacialmente o depósito de Las Cruces. Yesares et al. (2014) descreveram as principais características das fácies e relações mineralógicas que serão resumidas logo abaixo.

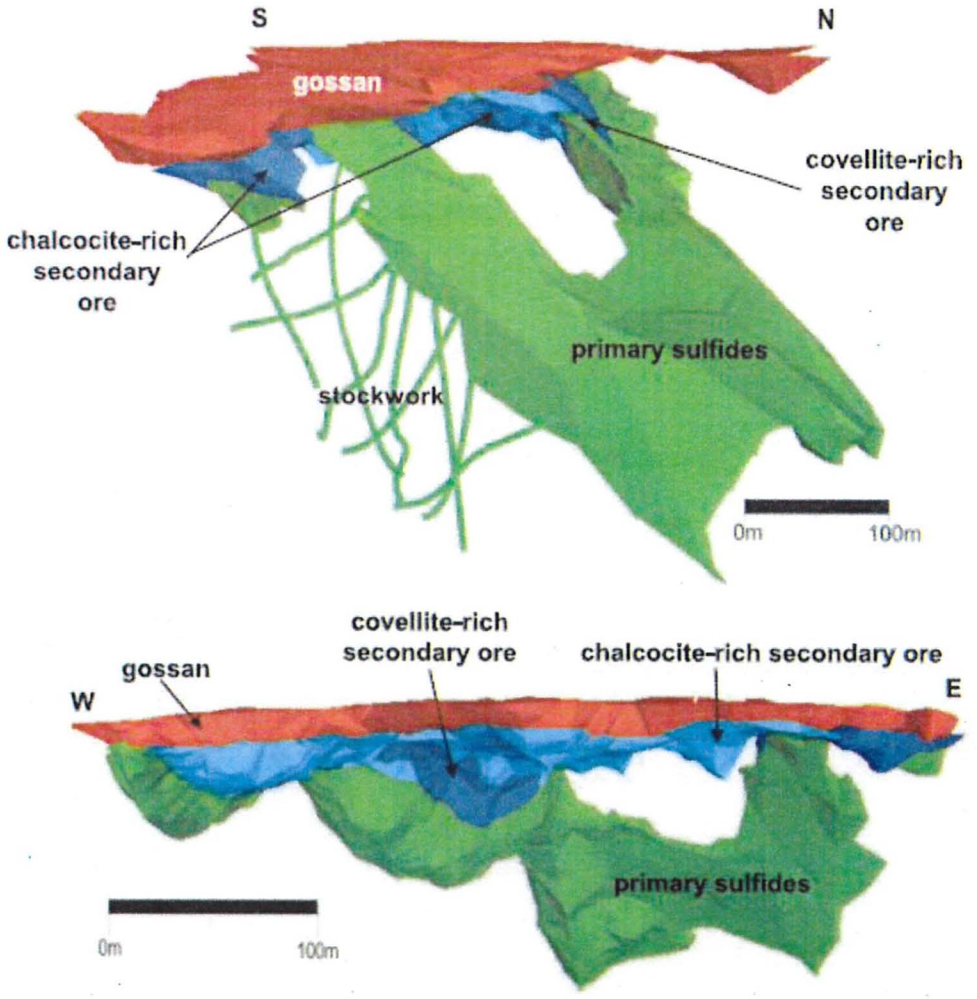

Figura 6. Esboço em tridimensional do depósito de Las Cruces. A mineralização de sulfetos primários inclui os stockworks, enquanto que a mineralização secundária possui enriquecimento em covellita, ao passo que o topo é recoberto pelo gossan. Fonte: Yesares et al. 2014.

5.2.1 Descrição das fases e associações minerais

A fácies de mineralização primária inclui corpos de sulfeto maciço, além de mineralização do tipo *stockwork*. Essa região possui em média 60 metros de espessura e extensão de 1 km na direção E-W. Os sulfetos maciços polimetálicos e os *stockwork* são ricos em Cu e têm como principal mineral a pirita de tamanho fino a médio, além de calcopirita, esfalerita e galena como minerais em menor proporção. Arsenopirita e sulfossais de Bi e Pb apresentam-se como minerais acessórios. Os *stockworks*, devido principalmente à deformação Varisco, caracterizam-se como corpos irregulares compostos por pirita e polimetálicos rico em cobre. Há três concentrações importantes de minerais:

- Concentração rica em pirita: A pirita apresenta uma textura framboidal e aparece constantemente fraturada. Galena e esfalerita são perceptíveis em preenchimento de cavidades, enquanto calcopirita e tetraedrita e tennantita ocorrem em forma de veios ou substituindo a pirita;

- Concentração polimetálica: A pirita, esfalerita e galena representam a principal mineralogia, onde a pirita possui textura maciça e é substituída por outros minerais. Esfalerita, galena e sulfossais de Pb-Sb, apresentam-se maciços ou disseminados entre os corpos metálicos;
- Concentração rica em Cu: Composta principalmente por pirita e calcopirita, associada principalmente aos *stockworks*, onde a pirita apresenta textura maciça e euedral, enquanto a calcopirita é maciça e aparece disseminada pelos corpos metálicos.

A fase de mineralização secundária substitui os sulfetos maciços e a mineralização do tipo stockwork, inclui uma zona de enriquecimento supergênico em cobre alocada acima da zona de mineralização primária. Possui corpos não tabulares de até 50 metros de espessura com mineralização orientada conforme as falhas ocorridas durante o Ciclo Orogênico Varisco. O sulfeto primário também abriga uma lente de 12 metros de espessura de enriquecimento supérgeno em cobre. Os minerais que constituem o perfil supergênico incluem calcocita, digenita, dijurleita, covellita, bornita, e energita, junto com quantidades subordinadas de calcopirita e tennantita tetraedrita. Pirita, esfalerita e galena são minerais gangas. A separação entre essa zona de enriquecimento secundário e o gossan é representada por uma lente de 0-5 metros de espessura de pirita cominuída que foi interpretada como resultante do processo de lixiviação segundo Ortiz (2014). Dentro da mineralização secundaria rica em Cu, há três associações minerais principais, com mineralogias distintas e padrões texturais bem identificados.

- Associação 1: Composta por sulfetos primários de Cu e Fe resistentes ao intemperismo, que é dominada por pirita, calcopirita, tetraedrita e tennantita, além da menor proporção de esfalerita e galena. As relações estruturais representam padrões de dissolução e substituição como:
  - Calcopirita →Bornita→ Calcocita + Covellita;
  - Tetraedrita e Tennantita →Energita→Calcocita +Covellita;
  - Calcopirita→Calcocita;
  - Tetraedrita-Tennantita →Calcocita.
- Associação 2: Composta pelos sulfetos de Cu como a calcocita que preenche veios e microfissuras da pirita primária. Esta demonstra corrosão, além de dissolução e precipitação envolvendo substituição de pirita por calcocita.
- Associação 3: Inclui relíquias de primeira geração do sulfeto de Cu (principalmente covellita e calcocita) supergênico descritos nas associações 1 e 2, juntos com supercrescimento de novas gerações de sulfetos de Cu supergênicos associados com à formação de calcita, pirita e galena. Sulfetos de Ag como proustita, pirargirita,

miargirita, acantita e estembergita, são encontrados em falhas e bandas brechadas em corpos de sulfeto maciço. Duas sequências de cristalização foram descritas:

- Covellita→Calcocita-Dijurleita + Calcita ± Galena ± Pirita;
- Calcocita→Dijurleita + Calcita ± Galena ± Pirita.

A fase de mineralização terciária é representada pelo gossan, acima do perfil de enriquecimento secundário, e possui uma espessura que varia entre 0-20 metros de espessura. Quando comparado com outros perfis de gossan ao longo da Faixa Piritosa Ibérica, o gossan de Las Cruces se destaca por uma mineralogia incomum para a região que é composta principalmente por siderita, calcita, sulfetos de Fe e galena, além de goetita e hematita reliquiares, ao passo que em outros perfis de gossan ao longo da FPI os óxidos de Fe, oxi-hidróxidos e sulfatos predominam. A base do gossan pode apresentar, em certas localidades, lentes de folhelhos pretos de 5-15 centímetros de espessura, ao passo que o contato estratigráfico com a bacia de Guadalquivir, é representado pela discordância angular e erosiva no topo do gossan, onde tal bacia possui seixos de gossan em seu nível conglomerático. Há concentração de minerais preciosos como a Ag na base do gossan. Dentro do gossan, há três associações minerais importantes:

- Associação 1: Primeira geração de goetita e hematita, com textura maciça para ambos. Fragmentos de óxido-hidróxidos de Fe apresentam corrosão.
- Associação 2: Segunda geração de óxido-hidróxidos de Fe associadas com a primeira geração de siderita, preenchendo fraturas e cavidades ao longo do gossan.
- Associação 3: Segunda geração de siderita associada com sulfetos secundários como galena, marcassita, pirita, greigita e pirrotita. Na base do gossan a siderita e os sulfetos também estão associados com a Ag, sulfossais de Ag, cinábrio e liga de Ag-Au-Hg.

5.3. Batólito Serra Norte de Sevilha

O Batólito de Serra Norte de Sevilha é composto por afloramentos de rochas plutônicas e subvulcânicas a leste da FPI. A região possui rochas básicas e granitoides que formam corpos alargados em contatos discordantes com as rochas encaixantes. Entre os contatos de rochas básicas com rochas ácidas existem zonas de interação entre corpos básicos e granitoides.

O Maciço de Gerena representa uma zona de interação que envolve o tonalito que foi intrudido pelo granodiorito apresentando diferentes tipos de contatos como o lobado, festonado e interdigitado (Rosa et al., 1992). A mineralogia de ambas as rochas são

parecidas sendo que a matriz é constituída de plagioclásio quartzo biotita e horblenda. Fragmentos oceolares com núcleo composto de quartzo e biotita de dimensão centimétrica a milimétrica são perceptíveis no tonalito. Segundo Rosa et al., (1993) essas rochas desenvolveram-se dentro de uma câmara magmática a partir da cristalização fracionada em um sistema fechado originando o tonalito e após a diferenciação magmática formou o granodiorito. O contato entre o magma máfico e o magma félsico em um ambiente de fluxo turbulento e super aquecido proporcionou uma incorporação do magma félsico pelo magma máfico o qual originou ocelos no tonalito. Rosa et al (2009) caracterizou as rochas como embasamento de idade que varia do Sideriano ao Calimiano, segundo dados isotópicos Sm/ Nd e Hf.

5.4. Caracterização e desenvolvimento da Faixa Piritosa Ibérica e Las Cruces

Tornos (2004) propôs uma síntese do desenvolvimento dos sulfetos maciços vulcanogênicos com diferentes interpretações em relação à região sul quando comparada à região norte. O estilo diferenciado de depósitos entre a região sul (sulfetos maciços hospedados em folhelhos) e o norte (sulfetos maciços hospedados em rochas vulcânicas) da FPI, foi condicionado por características paleogeográficas distintas.

A região mais próxima ao sul é dominada por rochas sedimentares e o desenvolvimento de sulfetos maciços nessa região foi interpretado como relacionado com precipitação em um ambiente raso com intensa salinização. Inicialmente, a principal fonte de fluído, metais e enxofre para a formação dos depósitos da FPI é oriunda do *PQ Group* e de seu embasamento, a partir da convecção provocada pelo aumento do gradiente geotérmico sincrônico à compactação e desidratação dos sedimentos siliciclásticos da bacia, atrelada à atividade magmática em regime extensional que proporcionou um fluxo de calor em torno da FPI, resultando em uma circulação hidrotermal que fora canalizada ao longo das falhas sinvulcânicas maiores, lixiviando e hospedando os sulfetos em folhelhos do CVS, gerando associações polimetálicas que contribuíram para deposição da galena e esfalerita, e para a formação das fácies relacionadas aos sulfetos maciços, além da recristalização da pirita.

A não identificação de edifícios hidrotermais acima da região de stockwork indica que não houve precipitação direta de sulfeto em associação com a circulação de fundo oceânico. Assim, Tornos et al. (1998) propôs que a precipitação dos sulfetos ocorreu devido a supersaturação de enxofre induzida pela mistura da água salina com H2S biogênico. O sulfeto reduzido foi preferencialmente gerado em uma região de interface óxica-anóxica (*chemocline*) pela redução do sulfato, ou por bactérias *chemilithoautrophic* (Fig. 7. Esta

comunidade de bactérias é muito produtiva na temperatura de 70-120°C (Tornos et al., 2015). O boilling foi descartado como a principal fonte hidrotermal para o desenvolvimento de grandes circulações fluídas devido a baixa temperatura em um ambiente superficial que inibiria o processo. Entretanto, Tornos et al. (2017) ressalta que *boilling* episódicos auxiliaram na formação de veios hidrotermais em superfície.

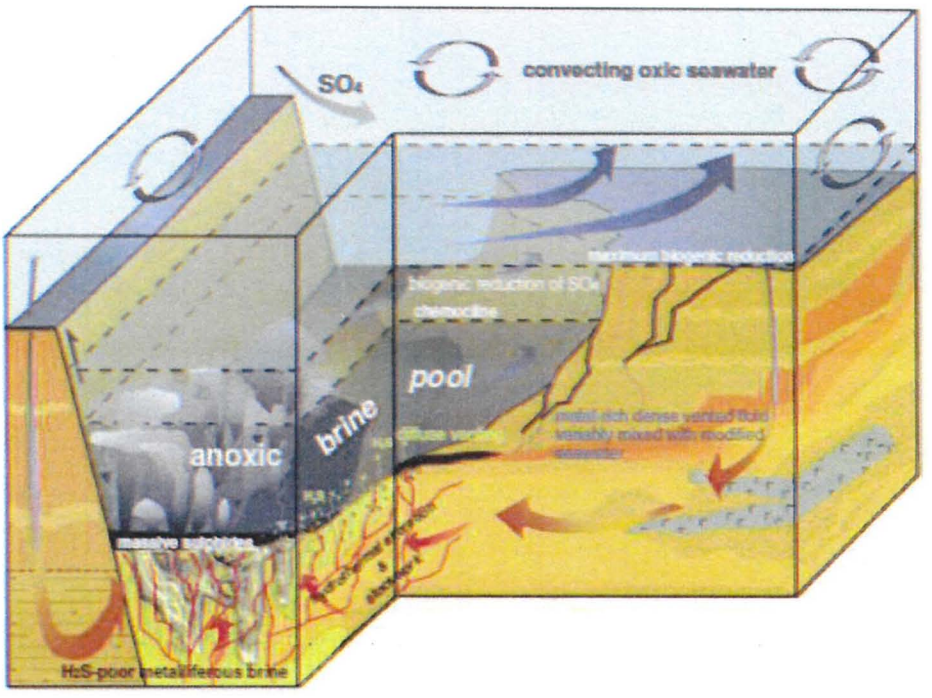

Figura 7. Esquema proposto para o desenvolvimento de sulfetos maciços da região sul (FPI). A partir de um ambiente raso com intensa salinização, houve mistura de fluido saturado em enxofre com atividade biogênica redutora abaixo da zona óxica-anóxica (*chemocline*). Fonte Tornos et al. (2015).

A região mais próxima ao norte é dominada por rochas vulcânicas félsicas, e sua fonte de metais, fluidos e enxofre também está atrelada ao *PQ Group*, entretanto a precipitação de sulfetos maciços nessa região foi interpretada como desenvolvida em ambiente marinho anóxico que conduziu a precipitação de sulfetos pela incorporação de redução biogênica do enxofre concentrado na água do mar, obtido durante o maior crescimento de organismos quimio-autotróficos. Este processo de formação dos minérios atrelado à mistura desses fluídos de salinos em profundidade com a circulação hidrotermal próximo ao assoalho oceânico propiciou as substituições ocorridas dentro dos *stockworks* com morfologia predominante de estrato-ligada em rochas vulcânicas félsicas, que possuem domos hialoclásticos vítreos e rochas vulcânica clásticas porosas, além de auréolas de alteração hidrotermal envolvendo cloritização e sericitização. Associações ricas em Cu geram minerais contendo Bi a partir de soluções hidrotermais tardias associadas às zonas de *stockwork*.

A figura 8 ilustra o modelo anteriormente citado de formação dos sulfetos maciços vulcanogênicos da FPI.

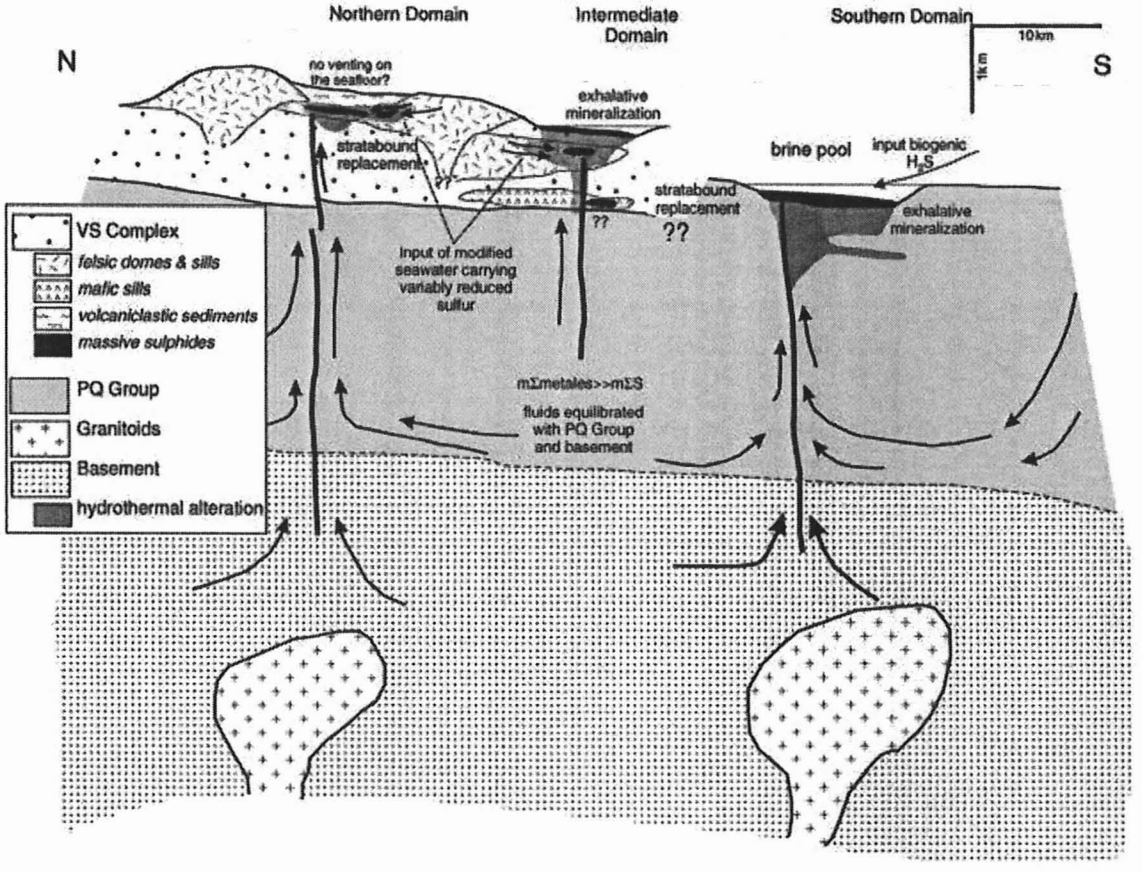

Figura 8. Modelo proposto para formação dos sulfetos maciços da FPI. O desenvolvimento da mineralização próximo ao norte está atrelado a uma atividade hidrotermal mais profunda, próximo ao assoalho oceânico. O desenvolvimento da mineralização próximo ao sul está associado à circulação de um fluído hipersalino em ambiente raso. Fonte: Tornos 2004.

O desenvolvimento da mineralização primária da Faixa Piritosa Ibérica coincide com o início do ciclo Varisco (Devoniano – Carbonífero) segundo Barrie et al. (2002), ilustrado na figura 9. Durante o Mioceno, houve exumação do sulfeto maciço, que proporcionou o desenvolvimento do gossan (Fig. 10), após o intemperismo, oxidação e lixiviação da mineralização primária. No depósito de Las Cruces, este evento proporcionou o desenvolvimento do gossan primário, caracterizado principalmente por óxidos-hidróxidos de Fe, além de sulfatos de Fe e Pb, e minerais residuais como quartzo, cassiterita e rutilo. Yesares et al. (2014) interpretou a primeira associação mineral identificada na zona de cimentação, representando uma alteração gradual supergênica da mineralização primária que foi progressivamente substituída por sulfetos secundários, enquanto que a segunda associação mineral representa soluções lixiviadas ricas em Cu a partir do gossan oxidado. A oxidação da pirita proporciona o desenvolvimento de ácido sulfúrico que auxilia na lixiviação de ferro oxidado, causando a mobilização de elementos, dos quais os menos móveis

concentram-se no gossan, ao passo que o restante concentram-se em armadilhas secundárias e precipitam-se após reações de trocas de cátions. O sulfeto de Fe quando não concentrado no gossan por exemplo, dissolve-se em condições oxidativas, liberando Fe^{2+} no fluido que é posteriormente oxidado mais uma vez em Fe^{3+} devido a bactérias (Mcintosh et. al.,1997). Sob pH 3,5, o ferro não é mais estável e precipita em óxido e hidróxidos de Fe como a hematita e a goetita, respectivamente. O Pb fica mais concentrado no gossan devido à sua pouca mobilidade em soluções ácidas, formando minerais de chumbo estáveis que incluem os minerais do grupo da jarosita, fosfatos, óxidos e carbonatos (Pirajno et al., 2010). Groen et al. (1990) afirmam que o Au só é transportado em condições extremamente ácidas e oxidativas, em curtas distâncias, após ser oxidado para Au^{3+} e associado a ligas de CN^{2-}, OH^-, Cl^-, Br^- e HS^-, e é precipitado principalmente como Au nativo em óxidos e hidróxidos ferrosos. Cu e Zn são carreados com maior facilidade durante a lixiviação dos sulfetos, devido à alta mobilidade dos mesmos em condições ácidas, como sulfato, carbonato e ânions hidróxidos de cloreto (Mann e Deutscher, 1980).

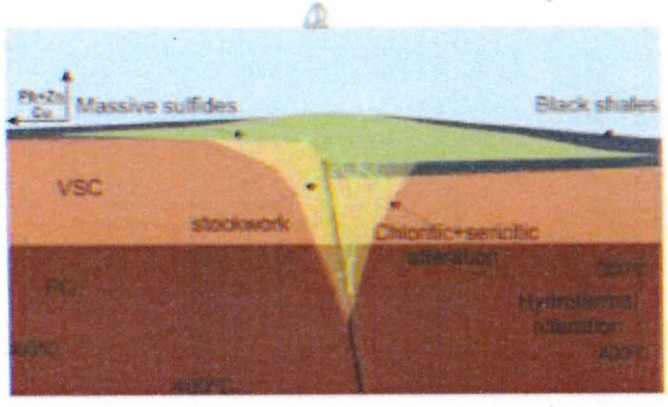

Figura 9. Formação dos depósitos de sulfetos maciços primários de Las Cruces durante o Devoniano e o Carbonífero. Fonte: Yesares et al. (2014).

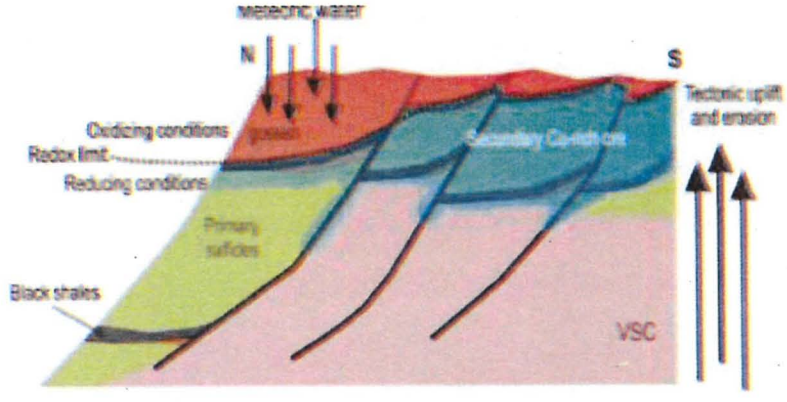

Figura 10. Desenvolvimento do perfil supergênico após a exumação dos sulfetos primários no Mioceno. Fonte: Yesares et al., (2014).

A sedimentação da bacia de Guadalquivir ocorreu durante o contínuo aumento do nível do mar durante o Mioceno (Abad, 2007), atrelado à subsidência tectônica ocorrida na orogenia Alpina, produzindo assim o soterramento da mineralização do depósito de Las Cruces. A erosão do gossan no começo da sedimentação da bacia proporcionou seixos de gossan dentro do nível conglomerático da bacia (Moreno et al., 2003). Com o final do tectonismo de subsidência que promoveu a regressão marinha durante o Mioceno-Plioceno, o perfil supergênico permaneceu ainda em condições redutoras devido à progressiva alcalinização como resultado da circulação de fluídos meteóricos equilibrados com o carbonato da pilha de sedimento acima, propiciando as associações minerálicas 2 e 3 no gossan e a associação 3 na zona secundária rica em Cu (Yesares et al., 2014). A siderita e os sulfetos de Fe no gossan, por exemplo, foram frutos da interação desses sedimentos ricos em carbonatos interagindo com o gossan (Fig. 11), onde a carbonatização de óxidos e hidróxidos de Fe no gossan, propiciaram a redução de Fe^{3+} para Fe^{2+}, formando siderita. Com o aumento do pH devido aos fluídos saturados em carbonato na zona cimentada, houve alteração da primeira geração de sulfetos de Cu, que foram substituídos pelas segundas gerações de sulfetos de Cu associados aos carbonatos. Essas mudanças de pH favoreceram a dissolução e reprecipitação de ligas de Au, Ag e Hg próximo à base do gossan.

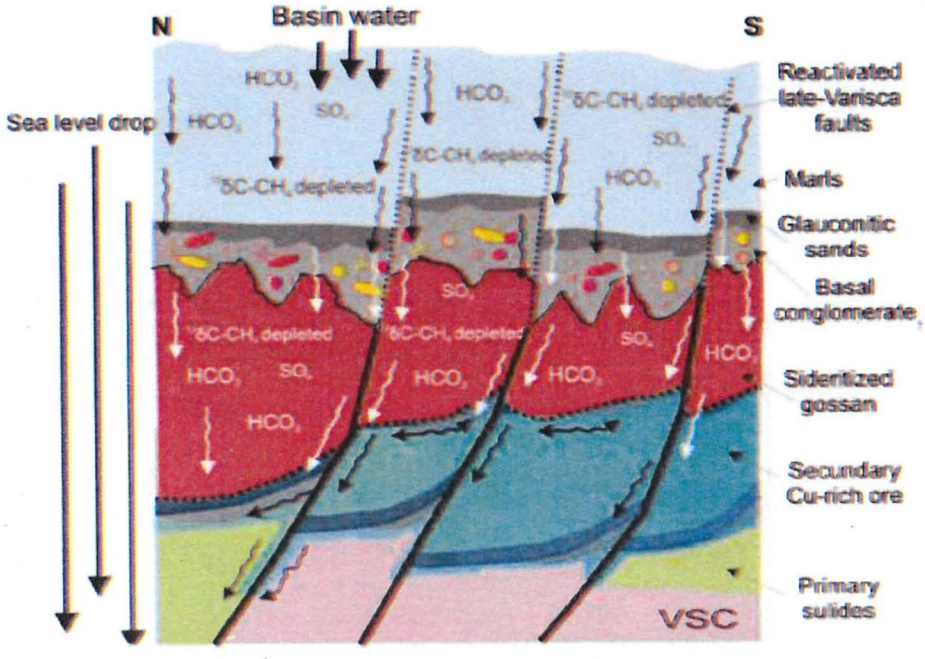

Figura 11. Interação entre os fluídos meteóricos e sedimentos carbonáticos com o gossan, produzindo siderita e outros sulfetos de Fe (Yesares et al., 2014).

O perfil da figura 12, elaborado por Tornos (2014), contextualiza o depósito de Las Cruces próximo ao leste da Faixa Piritosa Ibérica, e alguns outros importantes depósitos (tons amarelos) ao longo da faixa. A mesma figura contextualiza estratigrafia para o depósito de Las Cruces, sendo a base demarcada pelos sulfetos maciços, ao passo que um perfil supergênico sobrepõe a mineralização primária. O gossan ocorre logo acima da zona cimentada e é posteriormente recoberto por sedimentos da bacia de Guadalquivir.

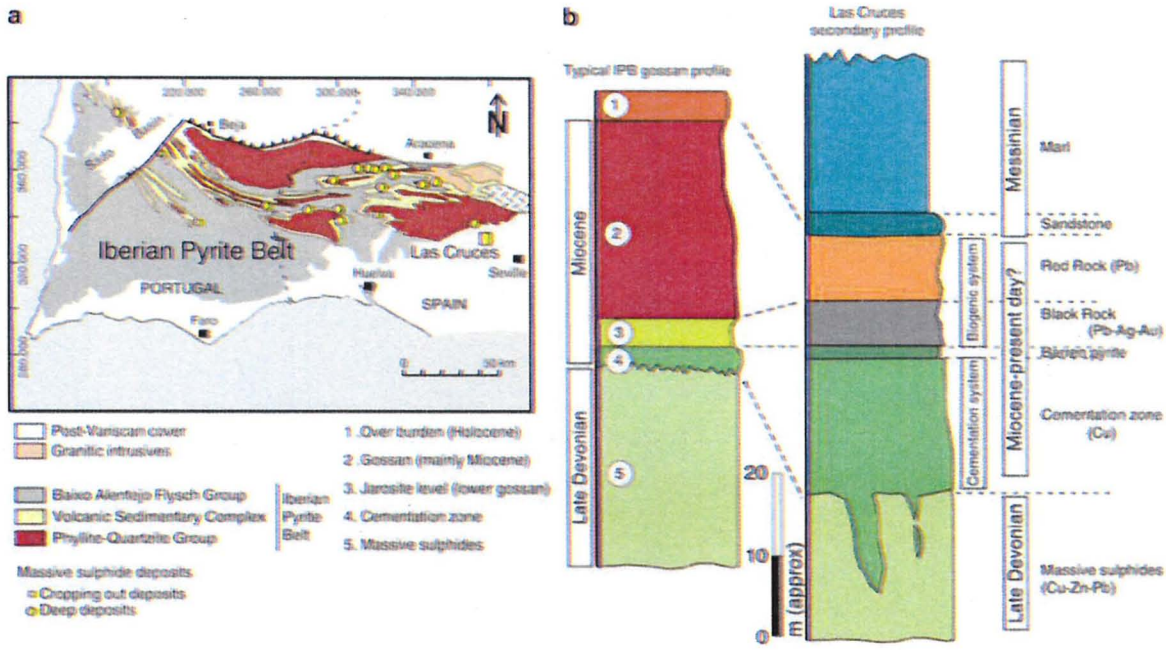

Figura 12. À esquerda, destaque para a Faixa Piritosa Ibérica, onde os tons em amarelo representam os depósitos. À direita, destaque para o primeiro perfil sintetizado da FPI, além de um segundo perfil característico do depósito de Las Cruces. Fonte: Tornos et al. 2014.

5.5. Trabalhos anteriores de geocronologia

Na literatura mundial, são poucos os estudos geocronológicos na Faixa Piritosa Ibérica, Espanha, utilizando o método U-Pb. Para o método U-Pb em zircão utilizando *Shrimp*, não foram encontrados trabalhos anteriores. O presente autor ressaltará trabalhos anteriores envolvendo idades U-Pb em zircão pela técinica TIMS.

Barrie et al. (2002) propuseram a datação das associações vulcânicas dos sulfetos maciços da FPI através do método isotópico U-Pb em zircão utilizando TIMS, como também pelo método Pb-Pb. Foram datadas as rochas hospedeiras de mineralizações de quatro locais (Rio Tinto, Aljustrel, Lagoa Salgada e Las Cruces).

No depósito de Rio Tinto, foi datado um dacito/riolito com idade de 349,76 ± 0,90 Ma. Um tonalito intrusivo de Campofrio (3,5 km de distância do RioTinto), similar quimicamente aos protólitos félsicos de rochas hospedeiras do Rio Tinto, apresentou idade 346,26 ± 0,81 Ma. Sendo mais novo que o dacito/riolito de Rio Tinto essa rocha não teria contribuído como fonte de calor para o desenvolvimento do sistema hidrotermal deste depósito

No depósito de Aljustrel, a datação de U-Pb em zircão, resultou em idade de 352.9±1.9 Ma, caracterizando alteração de tufos hospedeiros.

No depósito de Lagoa Salgada, a datação próximo a base ou ao topo da mineralização, apresentam idades de 356,21 ± 0,73 e 356,4 ± 0,.8 Ma, respectivamente.

No depósito de Las Cruces, a datação de tufos dacíticos alocados acima da mineralização primária apresentou idade de 353.97 ± 0.69 Ma.

A figura 13 demonstra os principais depósitos da FPI, dando ênfase aos depósitos datados por Barrie et al. (2002).

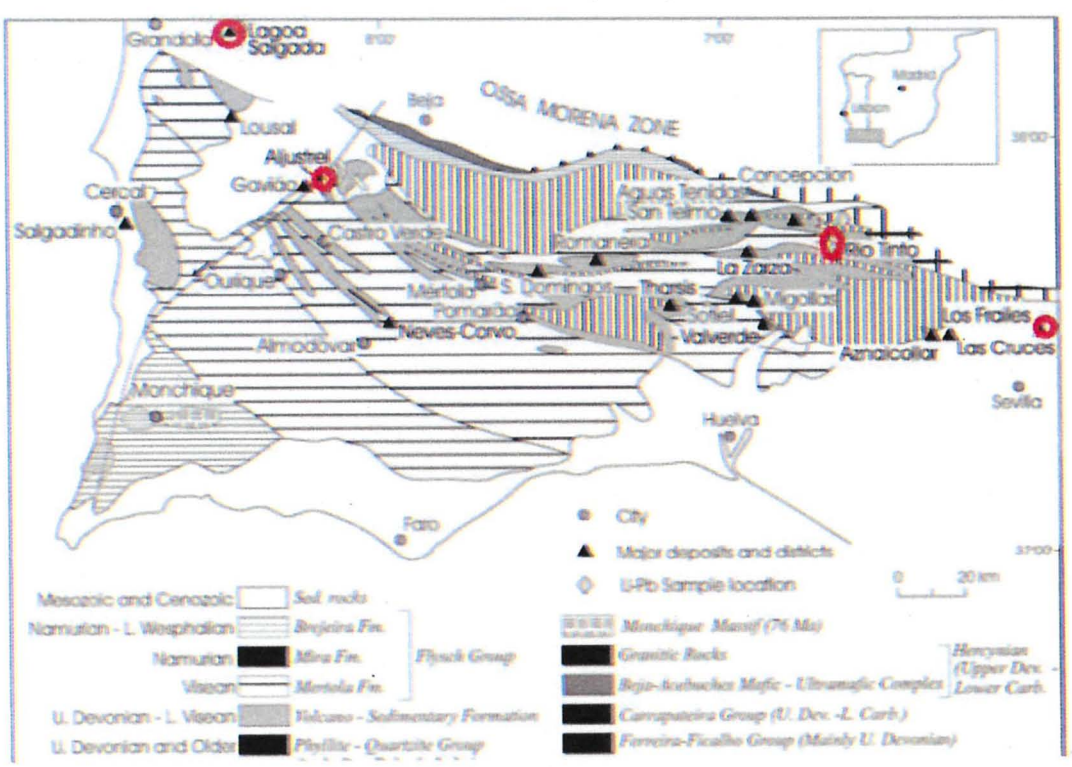

Figura 13. Estratigrafia da Faixa Piritosa Ibérica, bem como os maiores depósitos de VMS da região apresentados com triângulos. Destaque em vermelho para a localização dos depósitos datados pelo método U/Pb e Pb/Pb por Barrie. Fonte: Barrie et al. 2002.

6. RESULTADOS

6.1. Petrografia

Como parte deste trabalho de formatura sete amostras foram estudadas com o objetivo de se identificar com quais corpos geológicos previamente caracterizados na literatura nós estávamos trabalhando. Estas amostras são identificadas na figura 14 logo abaixo.

Amostras para Petrografia
GR-O2 (Rocha Tonalito)
GR-O3 (Rocha Tonalito)
LC-01 (Sulfeto Primário)
LC-06 (sulfeto Primário)
LC-03 (Rocha Dacito)
LC-04 (Rocha Dacito)
LC- 09 (Rocha Dacito/stockwork)

Figura 14. Conjunto dos litotipos que foram estudados na petrografia.

6.1.1. Rochas subvulcânicas

A figura 15 demonstra a interação entre o tonalito (GR – 02) de coloração cinza escura, textura afanítica e o granodiorito (GR – 01) de coloração cinza claro e textura fanerítica.

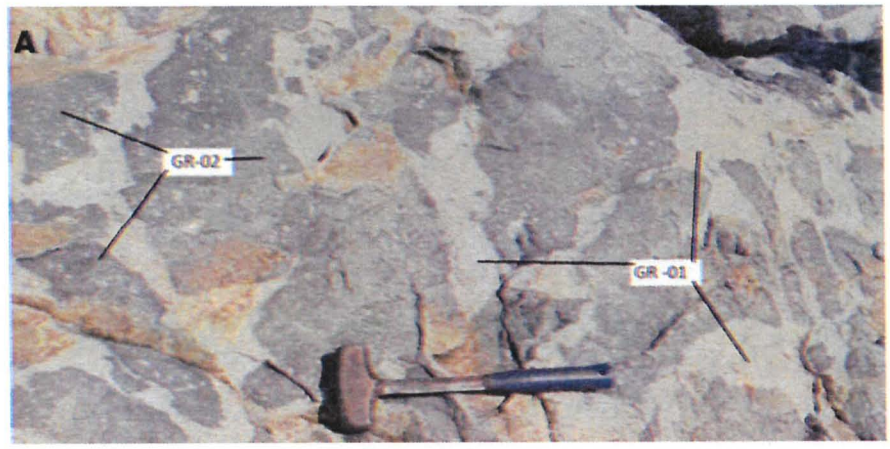

Figura 15. Representação de um contato abrupto entre o tonalito (GR-02)e os enclaves granodioriticos (GR-01).

O tonalito é representado pela amostra GR-02 (Fig 16 a), caracterizado por uma coloração cinza escura, textura hipidiomórfica e subofilítica, com grãos finos na matriz composta principalmente por quartzo e plagioclásio, além de fenocrsitais de plagioclásio, horblenda e

clinopiroxênio. Titanita, biotita e zircão constituem minerais acessórios. Ocorre na amostra de mão cristais arredondados oceolares de plagioclásio com dimensões milimétricas até 1 centímetro. Na fotomicrografia (Fig. 17 A e B) é possível ver uma reação de consumo da hornblenda para a formação do clinopiroxênio com uma clivagem bem definida. Os minerais estão dispostos de forma caótica. A fotomicrografia (Fig.17b) demonstra um grande cristal de plagioclásio que está em estágio inicial do processo de seritização.

O granodiorito é representado pela amostra GR-01 (Fig.16b) e aparece como enclaves distribuídos no tonalito. Possui coloração cinza clara, com matriz fina-média, composta principalmente por quartzo, plagioclásio além de hornblenda Não foi feito petrografia desta amostra devido ao alto grau intempérico da mesma que possui um aspecto friável.

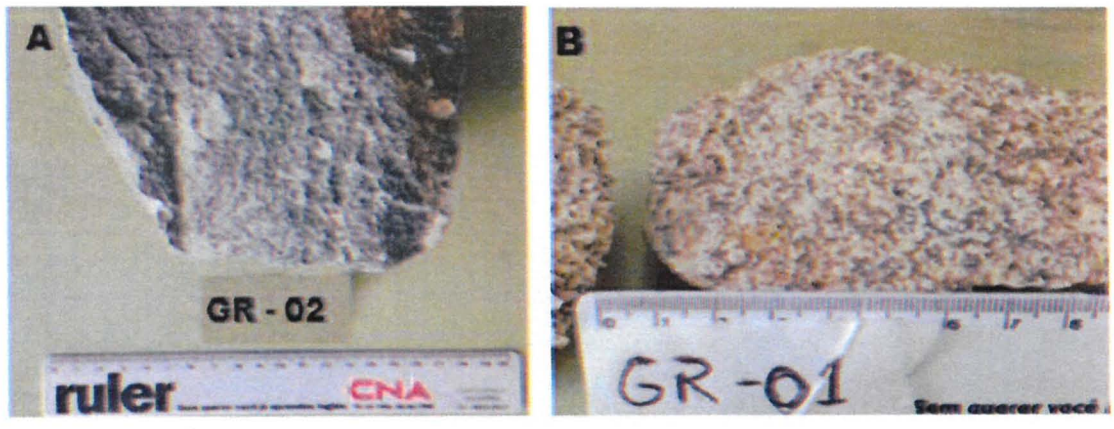

Figura 16. Amostra de mão representante do tonalito com oceolos de plagioclásio. B) Amostra de mão representante do granodiorito.

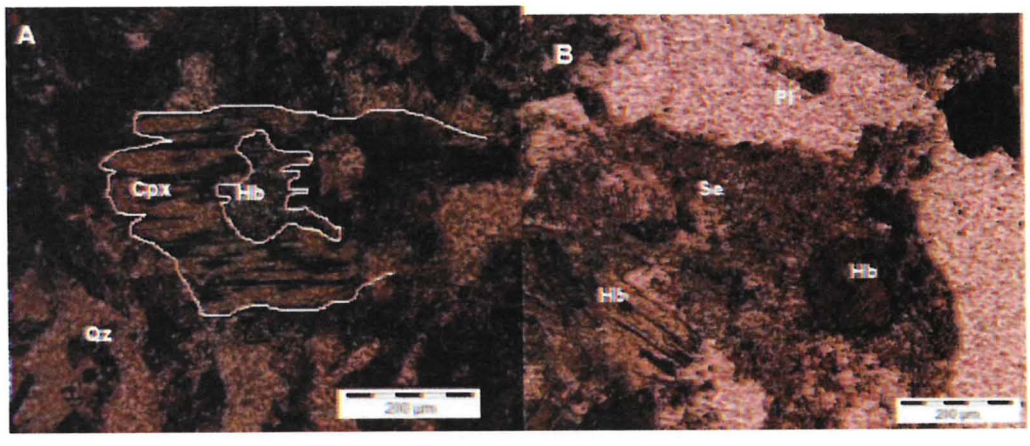

Figura 17. Fotomicrografias do grupo plutônico. **A)** Tonalito (esquerda) demonstra um processo de reação envolvendo o consumo da hornblenda para a formação do clinopiroxênio e **B)** (direita) demonstra um cristal de plagioclásio sofrendo um começo de alteração hidrotermal (seritização) marcado por uma aparência "empoeirada" consumindo uma parcela do cristal. Legenda: Qz (Quartzo); Cpx (Clinopiroxênio); Hb (Hornblenda); Se (Sericita); Pl (Plagioclásio).

6.1.2. *Rochas vulcânicas clásticas*

As rochas vulcânicas clásticas (Fig. 18) são representadas pelos dacitos e possuem coloração cinza escura, com textura afanítica, sendo a matriz composta mineralógicamente por quartzo de granulação fina e pirita disseminada por toda rocha.

Figura 18. Dacitos com concentrações de pirita em bolsões e ou disseminadas pela rocha.

A fotomicrografia da amostra LC – 03 (Fig. 19a) demonstra um veio de quartzo com pirita associada neste e na matriz fina composta de quartzo, plagioclásio e pirita. A figura 19b destaca também grãos grosseiros de quartzo microcristalinos.

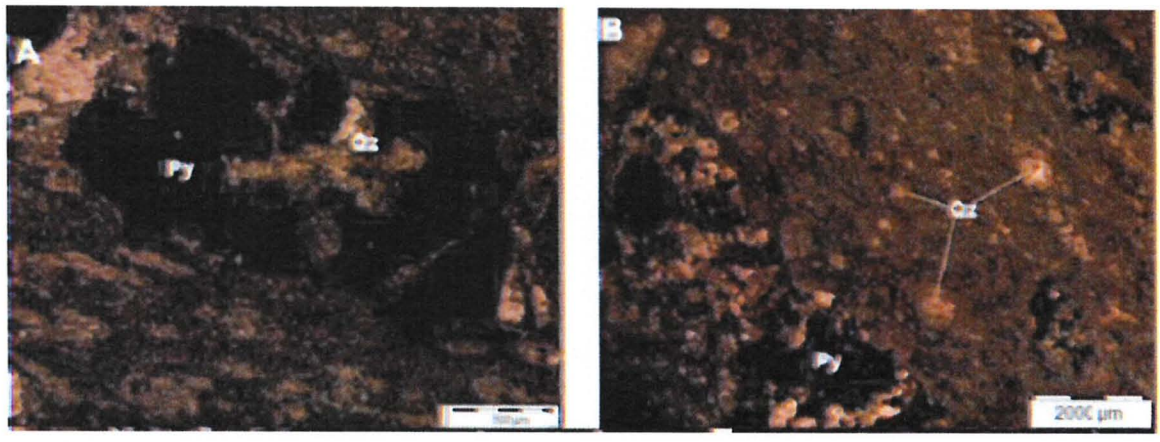

Figura 19. Fotomicrografias de rochas vulcânica clásticas. **A)** |Demonstra o veio de quartzo com grãos euédricos de pirita imersos numa matriz fina de quartzo, plagioclásio e pirita. **B**) Destaque para os grãos de quartzo microcristalino que apresenta contato poligonizado em seu interior.

A amostra LC – 04 é representada pelas fotomicrografias que demonstram um veio de quartzo com extinção ondulante (Fig. 20a) que está muito fraguimentado e associado com a pirita, além de um intenso processo hidrotermal canalizado (Fig. 20b) que é demarcado pela substituição do quartzo pela clorita com birrefrigência anômala de coloração azul.

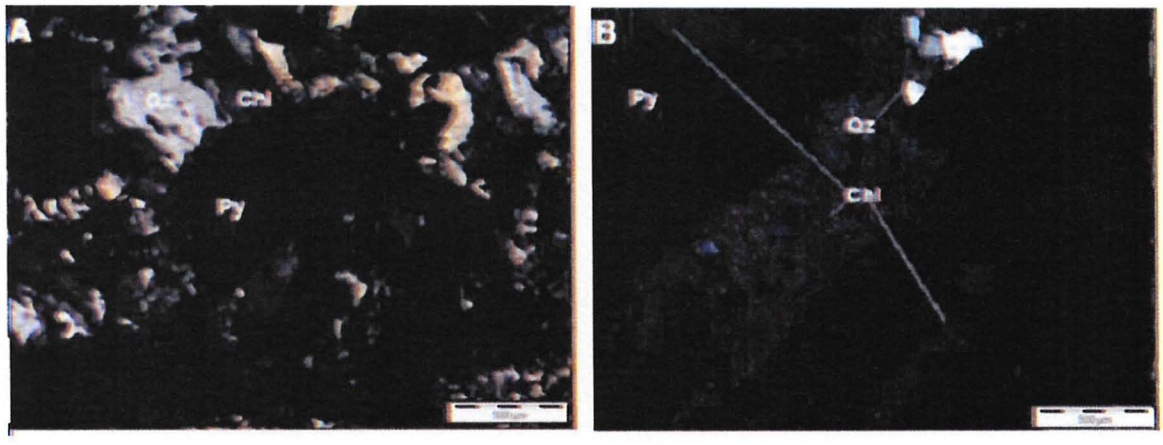

Figura 20. Fotomicrografias de rochas vulcânica clásticas. **A)** Demonstra um princípio de substituição de quartzo por clorita, ao passo que na figura **B,** demonstra um processo hidrotermal avançado de cloritização no veio principal que possivelmente era de quartzo. . Destaca-se também na figura **6 B** a birrefringência anômala da clorita em tom de azul.

A amostra LC – 09 é representada por uma rocha do tipo dacito que hospeda um *stockwork*. A fotomicrografia (Fig. 21) demonstra uma matriz fina composta por plagioclásio, quartzo, sericita, pirita, além de epídoto e plagioclásio como minerais acessórios. A alteração hidrotermal representada pela seritização está bem pronunciada e disseminada por toda

rocha, tendo um estilo pervasivo Os grãos de pirita estão disseminados pela rocha hora com formato euédrico hora com aparência fragmentada.

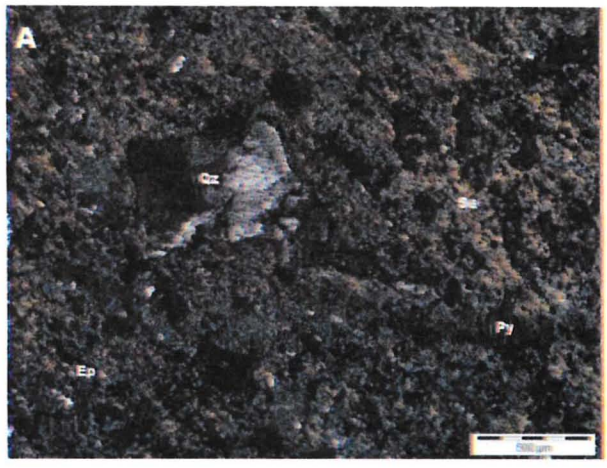

Figura 21. Fotomicrografias de rochas vulcânica clásticas. Fig. 7A demonstra um intenso processo hidrotermal representado pela seritização que está disseminada por toda amostra.

6.1.3. Sulfetos maciços

Sulfetos maciços são representados pelas amostras LC-01 (Fig. 22a) e LC-06 (Fig. 22b) que são hospedados pelo dacito de coloração cinza escura, textura afanítica, que comporta veios e bolsões de sulfetos euédricos que estão disseminados pela rocha.

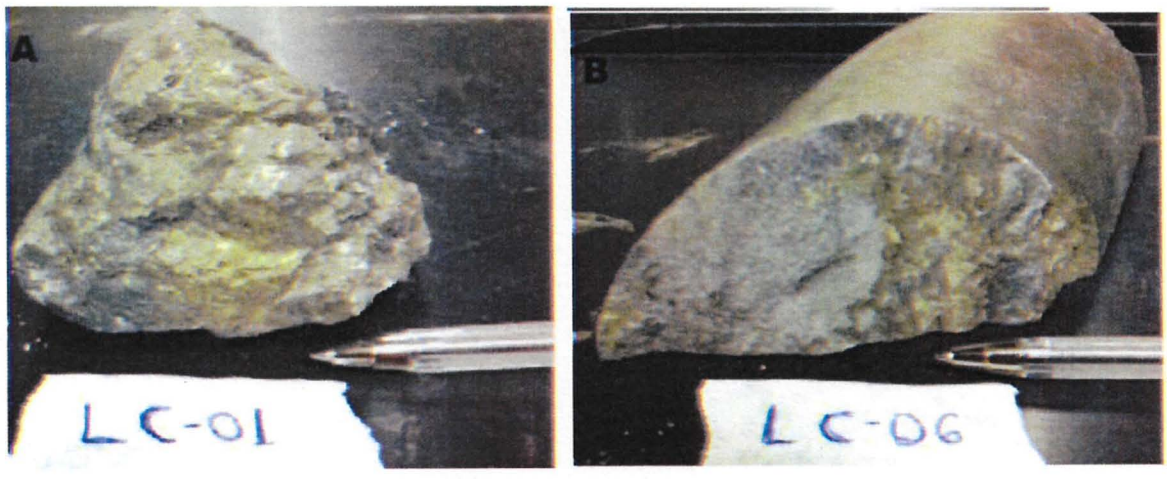

Figura 22. Amostra de dacitos hospedeiros dos sulfetos maciços.

A fotomicrografia (Fig. 23) apresenta processos secundários envolvendo veios de quartzo associados com piritas ruderais e ou fragmentadas. A pirita é o mineral predominante que ocorre em cerca de 85% na lâmina na lâmina LC-01 e > 95% na lâmina LC-06. A figura 4 demonstra o predomínio de pirita, além de veios de quartzo associados ou não com a pirita.

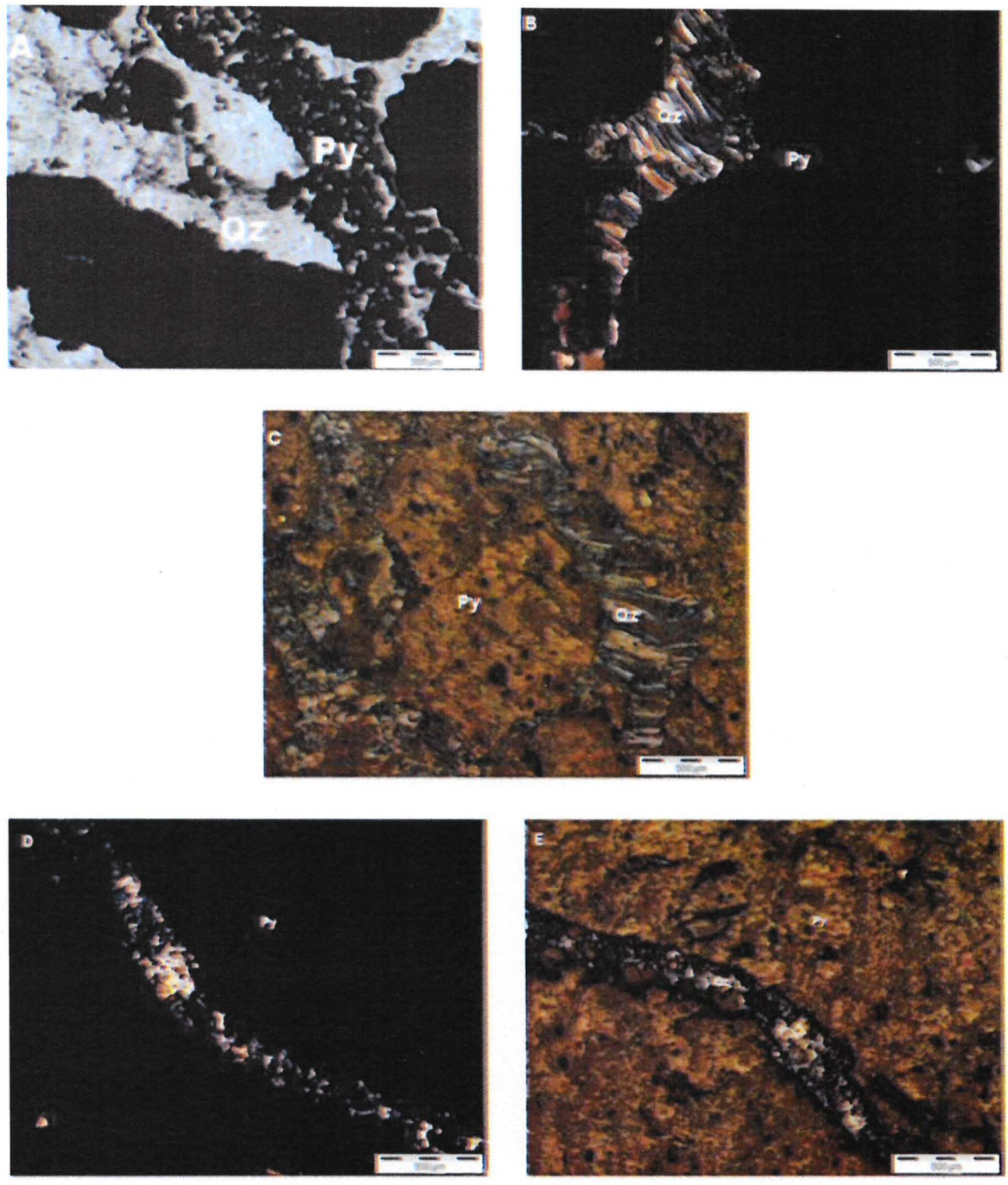

Figura 23. Fotomicrografias representativas do minério pirita do depósito de Las Cruces. Amostra LC – 01 (Fig. 22a) demonstra um veio de quartzo com pirita disseminada em seu interior caracterizando uma fase secundária do minério; (Fig. 22b) demonstra o veio de quartzo com extinção ondulante; (Fig. 22c) demonstra o veio de quartzo imerso na pirita com luz refletida. Amostra LC – 06 (Fig. 22 D e E), com luz polarizada e refletida, respectivamente) demonstram um veio de quartzo imerso em um contato abrupto com a pirita caracterizando um evento secundário ao desenvolvimento do minério.

6.2. MEV

As análises com a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram feitas em duas lâminas (LC-01 e LC-06) polidas que possibilitaram a caracterização dos minerais de minério presentes nos litotipos de sulfeto maciço estudados, auxiliando assim no controle geológico visto nos estudos atrelados a literatura consultada, além de identificar as associações de mineralização para cada amostra analisada.

A análise da amostra LC – 01 identificou corpo de minério rico em pirita, além de quartzo e covellita. Nesta amostra também foi encontrado o mineral rutilo que foi descrito na literatura. O mapeamento de elementos identificou elementos químicos como As, Pb e Zn, que possivelmente estão atrelado aos minerais arsenopirita, galena e esfalerita, respectivamente.

A figura 24 demonstra uma região da amostra LC – 01 que apresenta o mineral pirita (ponto 2) como predominante em tom de cinza claro com alguns cristais euedrais bem característico do sistema cúbico, além de pirita com aspecto fragmentado. O quartzo (ponto 3) está predominantemente associado com o preenchimento de regiões as quais a pirita está fragmentada. O rutilo (ponto 1) está em contato interlobado com a pirita ou aparece como acessório disseminado pela rocha.

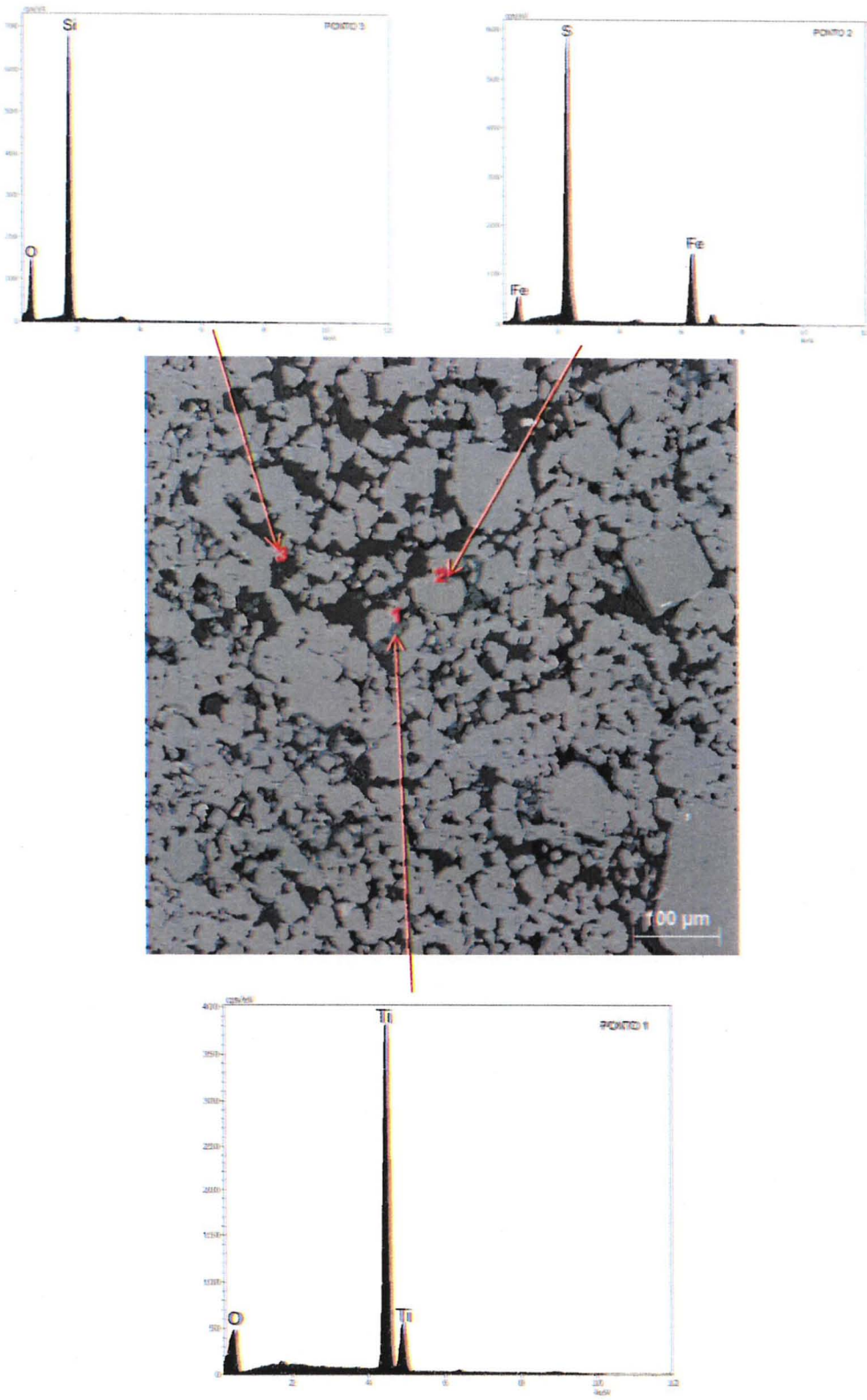

Figura 24. Imagem BSE da amostra LC-01, apresentando espectro de EDS na análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos Si, O, S, Fe, Ti em pontos específicos da amostra. A análise do ponto 3 representa o mineral quartzo. O ponto 2 representa a pirita. O ponto 1 representa o rutilo. Fonte: Laboratório de caracterização Tecnológica POLI.

A figura 25 demonstra uma região da amostra LC – 01 que apresenta o mineral pirita (ponto 2) como predominante em tom de cinza claro com grandes cristais em contato lobado com quartzo (ponto 3) e a covellita (ponto 1). O quartzo aparece como veio que preenche a fratura do mineral pirita. A covellita está em associação direta com a pirita em um contato interlobado.

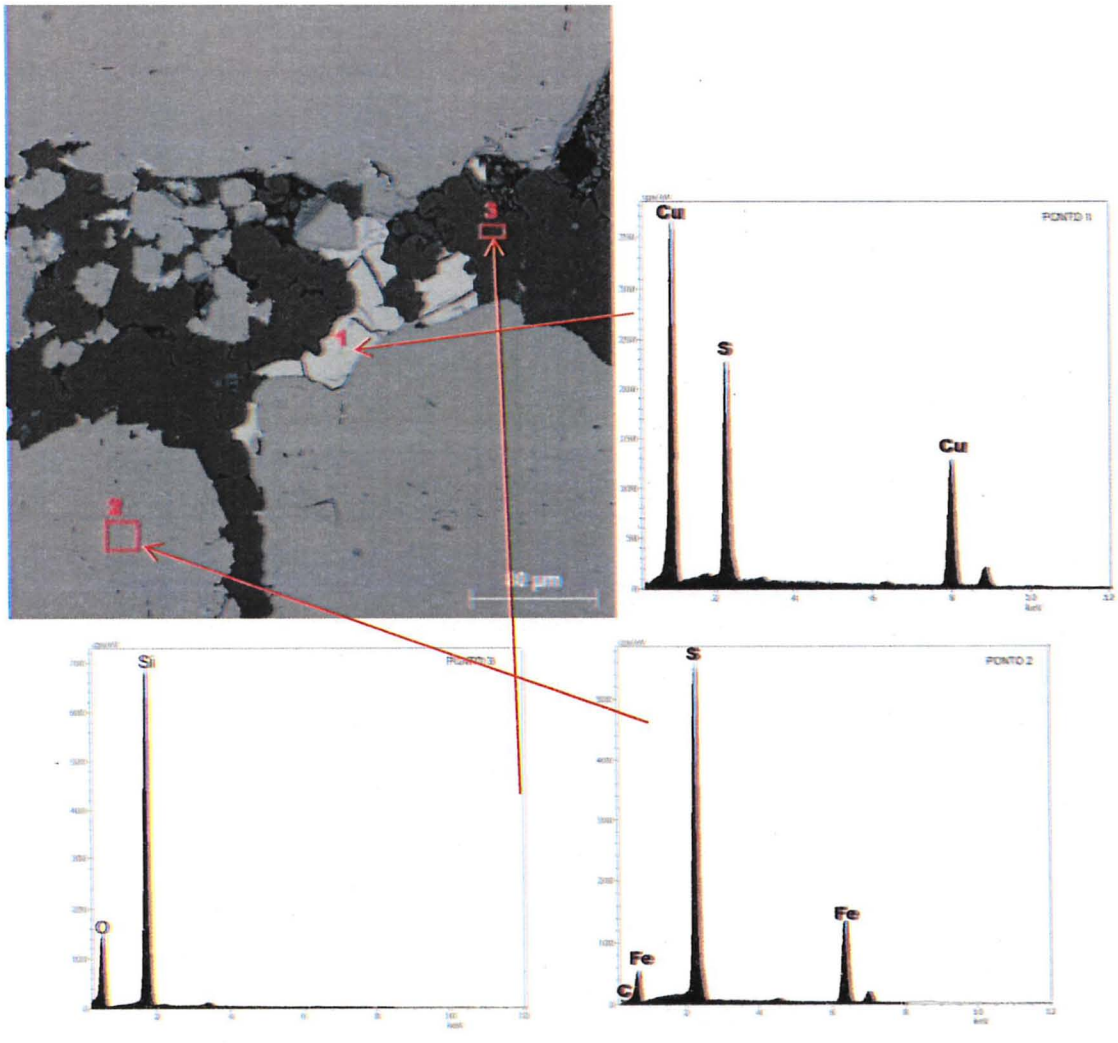

Figura 25. Imagem BSE da amostra LC-01, apresentando espectro de EDS na análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos Cu, S, Si, O, Fe, Ca em pontos específicos da amostra. A análise do ponto 1 representa o mineral covellita. O ponto 3 representa o quartzo. O ponto 2 representa o pirita. Fonte: Laboratório de caracterização Tecnológica POLI.

O mapeamento de raio X (Fig. 26) da amostra LC-01 caracteriza elementos químicos como químicos o As, Pb, Zn, Fe, Si e Cu.

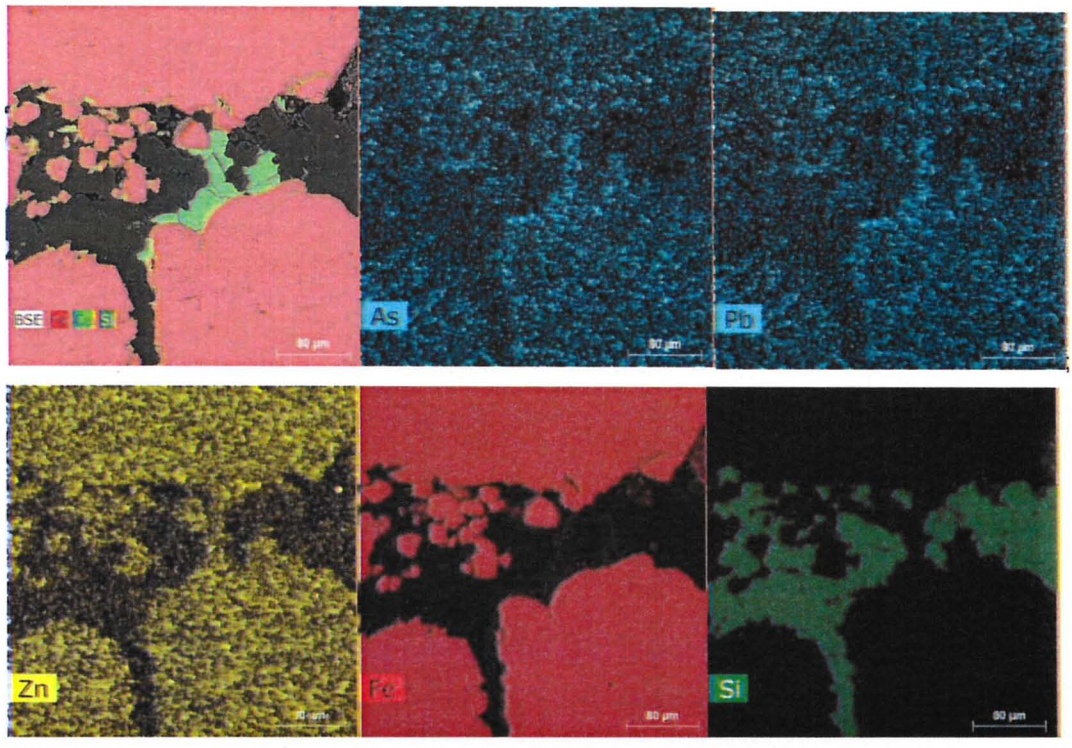

Figura 26. Amostra LC-01 (Ponto 4). Mapeamento de raio X característico por EDS dos elementos químicos As, Pb, Zn, Fe e Si. A esfarelita (ZnS) descrita na literatura é um dos minerais que comportam zinco em sua composição. A pirita (FeS2), concentra grande parte do elemento Fe, ao passo que a Si é um importante componente do quartzo (SiO_2). Sulfossais descritos neste trabalho como a tennantita ($Cu_{12}\,As_4\,S_{13}$), podem ter sido originados pela presença do As, entretanto outros minerais descritos na literatura também demonstram composição envolvendo o As, como a arsenopirita (FeAsS). O elemento Cu, segundo o texto base, pode estar relacionado também com a covellita (CuS). Fonte: Laboratório de caracterização Tecnológica POLI.

A análise da amostra LC – 06 identificou a pirita como mineral principal. Este mineral tem um aspecto diferente com relação a amostra LC – 01 visto que o mesmo demonstra pouca fragmentação. O quartzo representa um mineral acessório. A barita aparece como mineral secundário.

A figura 27 demonstra uma região da amostra LC – 06 que apresenta o mineral pirita (ponto 1) como predominante em tom de cinza escuro pela rocha. A barita (ponto 3) está associada com o preenchimento de fraturas que ocorre na pirita, mas não possui uma forma cristalina. A esfalerita (ponto 2) está associada com a pirita, concentrada principalmente no primeiro quadrante.

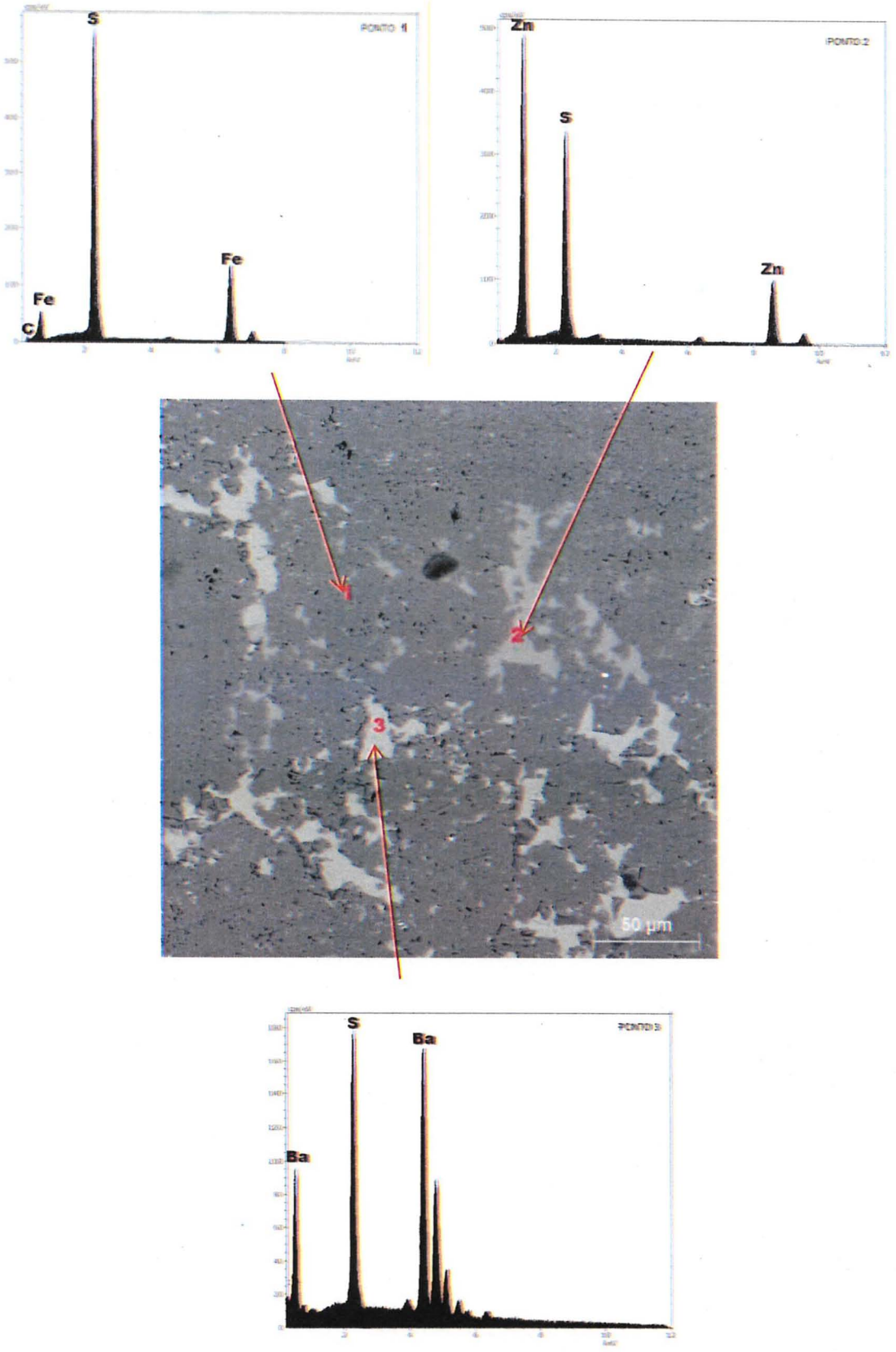

Figura 27. Imagem BSE da amostra LC-06, apresentando espectro de EDS na análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos C, Fe, S, Zn, Ba em pontos específicos da amostra. A análise do ponto 1 representa o mineral pirita. O ponto 2 representa a esfalerita. O ponto 3 representa a barita. Fonte: Laboratório de caracterização Tecnológica POLI

A figura 28 demonstra uma região da amostra LC – 06 que apresenta o mineral pirita (ponto 4) como predominante em tom de cinza escuro pela rocha. A barita (ponto 1) está representada pelo micro-veio que corta a pirita sendo que ocorre uma espécie de borda de reação em tom preto no contato entre os dois minerais. A esfalerita (ponto 3) e a galena (ponto 2) estão intimamente associadas ao preenchimento das microfraturas da pirita.

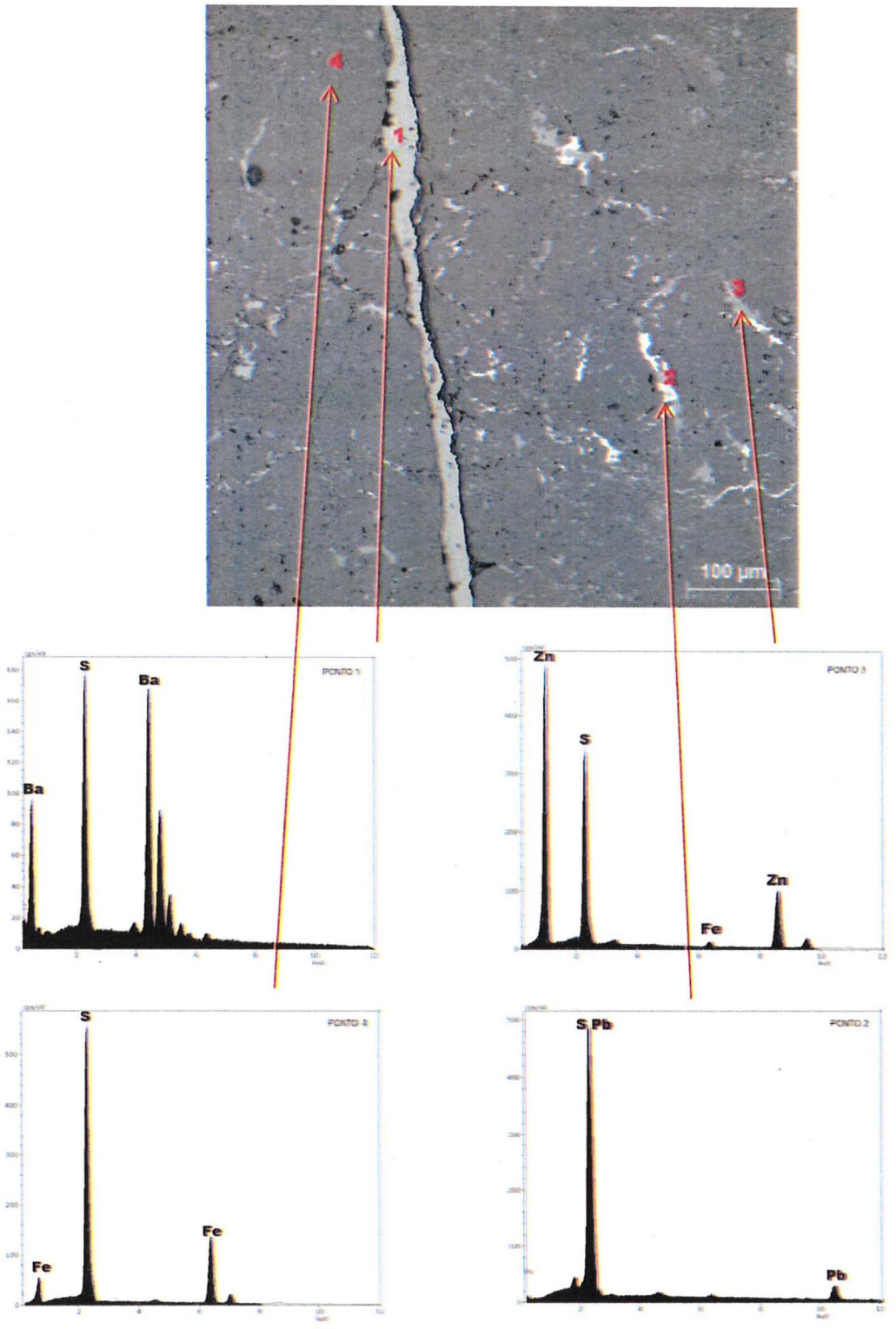

Figura 28. Imagem BSE da amostra LC-06, apresentando espectro de EDS na análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos Ba, S, Zn, Fe, Pb em pontos específicos da amostra. A análise do ponto 1 representa o mineral barita. O ponto 3 representa a esfalerita. O ponto 4 representa a pirita. O ponto 2 representa a galena. Fonte: Laboratório de caracterização Tecnológica POLI.

A figura 29 demonstra uma região da amostra LC – 06 que apresenta o mineral pirita (ponto 3) como predominante em tom de cinza escuro pela rocha. A barita (pontos 1 e 2) está concentrada em bolsões de preenchimento de fraturas que ocorre na pirita, além de um micro-veio também associado a uma fratura em pirita, mas não possui uma forma cristalina. A esfalerita (ponto 4) está como mineral acessório sem uma forma euédrica.

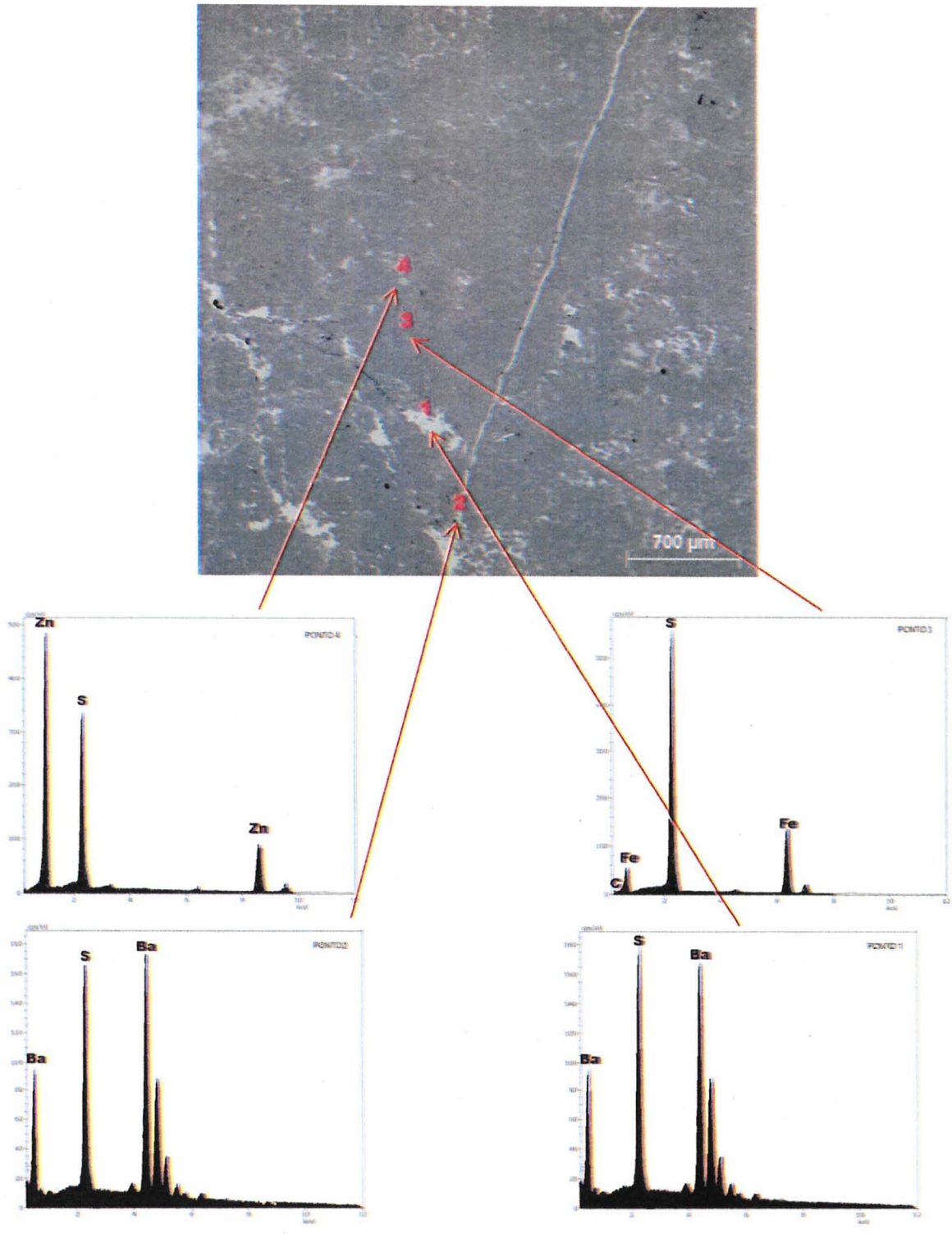

Figura 29. Imagem BSE da amostra LC-06, apresentando espectro de EDS na análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos Zn, S, Fe, Ba em pontos específicos da amostra. A análise do ponto 4 representa o mineral esfalerita. O ponto 3 representa a pirita. Os pontos 2 e 1 representam a barita. Fonte: Laboratório de caracterização Tecnológica POLI

O mapeamento de raio x (Fig. 30) da amostra LC-06 caracteriza elementos químicos como químicos o Fe, Zn, As, Ba.

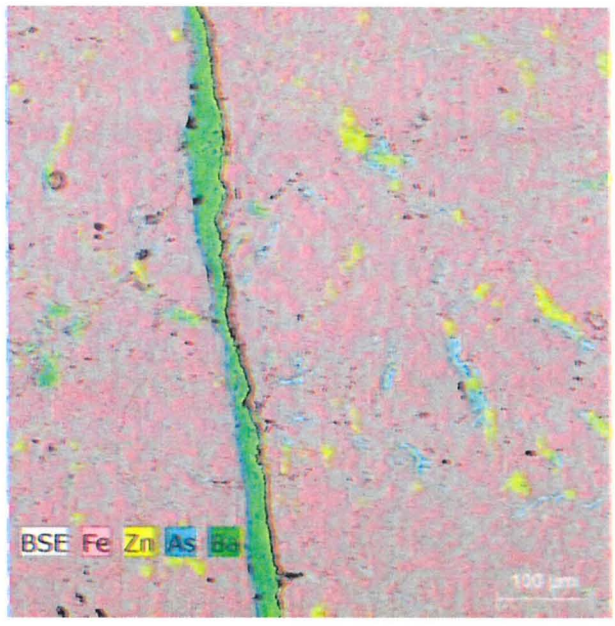

Figura 30. Amostra LC-06 (Ponto 1). Mapeamento de raio X característico por EDS dos elementos químicos Fe, Zn, As, Ba. O elemento bário (verde) se destaca no centro da imagem em forma de veio hidrotermal, possivelmente dando origem a barita (BaSO4). Fonte: Laboratório de caracterização Tecnológica POLI.

6.3. U-Pb (*SHRIMP)*

As amostras analisadas foram coletadas na localidade de Gerena (GR-01 e GR -02) além da mina de Las Cruces (LC – 07 e LC – 09). Os zircões selecionados foram montados em conjunto com o padrão TEMORA 2. As idades foram calculadas usando o programa Isoplot versão 4.0 (Ludwig, 2009).

Os 16 zircões extraídos do granodiorito (GR -01) possuem forma alongada variando de 150 a 400 com dimensões de aspecto variando de 5:1 - 2:1. Os zircões são euédricos e a grande maioria possui zoneamento oscilatório. Foram observados dois núcleos herdados e algumas pequenas inclusões como demonstrado na figura 31 de catodoluminiscência. O conteúdo de urânio está entre 1132 e 379 ppm e taxas de Th/U entre 0.91 e 0.14. A idade $^{238}U/^{206}Pb$ principal da população de zircão varia de 359 Ma e 321 Ma.

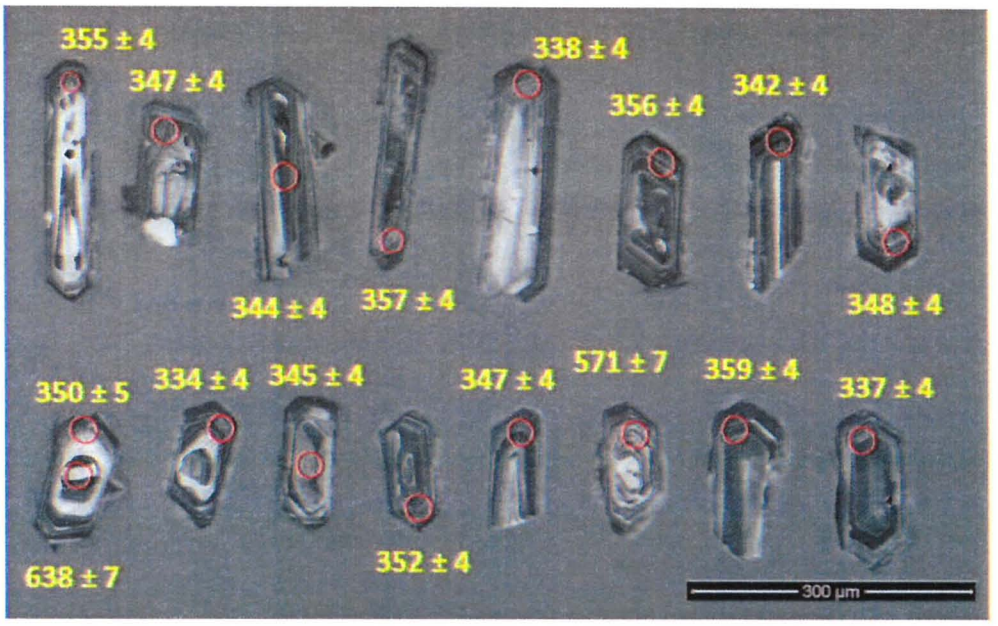

Figura 31. Imagem de catodoluminiscência da amostra GR-01.

Os 17 zircões extraídos da amostra GR-02 demonstram que a amostra possui duas populações muito distintas de zircões. Em imagens de catodoluminiscência (Fig. 32) os zircões podem ser diferenciados através do tom de cinza mais claro ou mais escuro conforme a composição quimica do zircão. Este raciocínio implica que a amostra GR-02 possui duas populações com características químicas distintas. A população de zircão mais clara foi a estudada em 14 zircões com comprimento de 100 a 200 µm, na proporção 3:1, e tem bordas arredondadas e zoneamento oscilatório ou caótico. Esses zircões contém conteúdo de U variando 170-590 ppm e a relação Th/U varia de 0,19-0,58. A população de zircão mais escura não demonstra zoneamento oscilatório ou caótico, e esses zircões são pretos ou cinzas. Eles tem conteúdo de U variando de 1840-2578 ppm e razão Th/U variando 0.59 a 0.97, valores típicos de zircão ígnea. Diversas análises de zircões da população mais escura tiveram que ser descartadas devido ao alto conteúdo de Pb comum. Os zircões restantes definiram uma idade concórdia de 348 ± 1.9 Ma

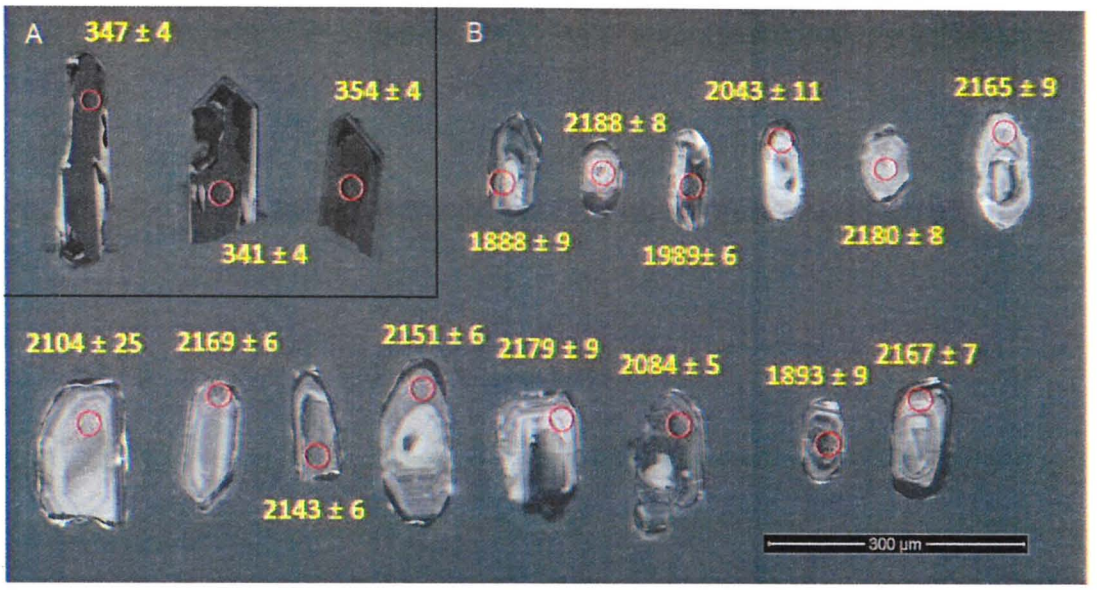

Figura 32. Imagem de catodoluminiscência da amostra GR-02 demonstrando duas populações de zircões com idades bem distintas.

A análise feita com os zircões da amostra GR-01 foi exibida no diagrama concordia U-Pb ($^{206}Pb/^{238}U$ – $^{207}Pb/^{235}U$) da figura 33a. A análise foi feita tanto na borda quanto no núcleo do zircão $^{238}U/^{206}Pb$ com intervalo de 359 Ma e 321 Ma. Eles definem uma idade Concordia 349 ± 2.4 Ma com MSWD valor de 0.071, que é interpretada como idade de cristalização do granodiorito. Foi observado diferentes idades de 2 zircões, sendo que um deles possui o conteúdo de 587 ppm e relação U/Th de 0,70, com idade 571 ± 7 Ma ($^{206}Pb/^{238}U$) e o outro é um núcleo herdado que apresentou 736 ppm de U e relação U/Th de 0,14. Este núcleo herdado produziu uma idade de concórdia de 638 ± 7 Ma (^{206}Pb / ^{238}U).

A análise feita com os zircões da amostra GR-02 foi exibida no diagrama concordia U-Pb ($^{206}Pb/^{238}U$ – $^{207}Pb/^{235}U$) da figure 33b. Os zircões com tom de cinza claro definem uma linha de discórdia quando plotada no diagrama concordia.. Nove desses zircões estão perto da intercepto superior e cinco zircões estão fortemente discordantes, definindo assim uma linha de discórdia com a idade de intercepto superior 2194 ± 7.4 Ma, e intercepto inferior de idade 587 ± 29 Ma, com MSWD de 1,3. A idade do intercepto superior é interpretada como a idade de cristalização desses zircões e o intercepto inferior é interpretado como perda de Pb devido a um evento metamórfico. A população de zircão com tom de cinza escuro possui alto conteúdo de Pb , o q impede seu encontro, entretanto foi definida uma concórdia de idade 348 ± 1,9 Ma com MSWD de 0,16 para os 3 zircões.

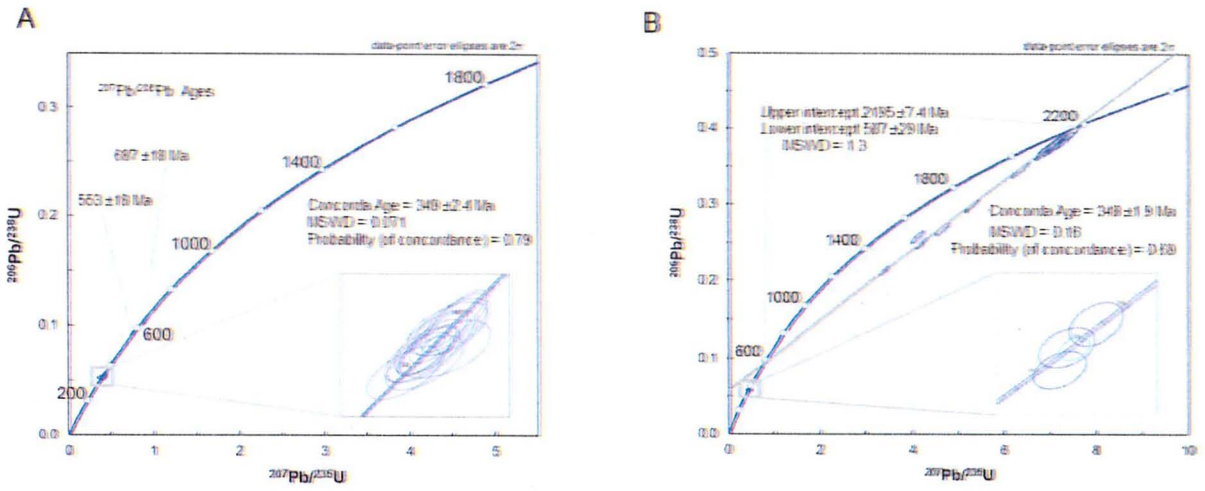

Figura 33. A) Idade obtida através da Concordia $^{207}Pb/^{206}Pb$ para amostra GR-01 e B) Idade obtida através da Concordia $^{207}Pb/^{206}Pb$ para amostra GR-02.

A amostra LC – 07 possui uma população de zircões que geralmente apresentam morfologia arredondada (Fig. 34) com a maioria fraturados (13 zircões), com comprimento variando de 189µm – 83 µm e proporção de largura 3:2. O conteúdo de urânio está entre 93 – 303 ppm e taxas de Th/U entre 0.60-0.28.

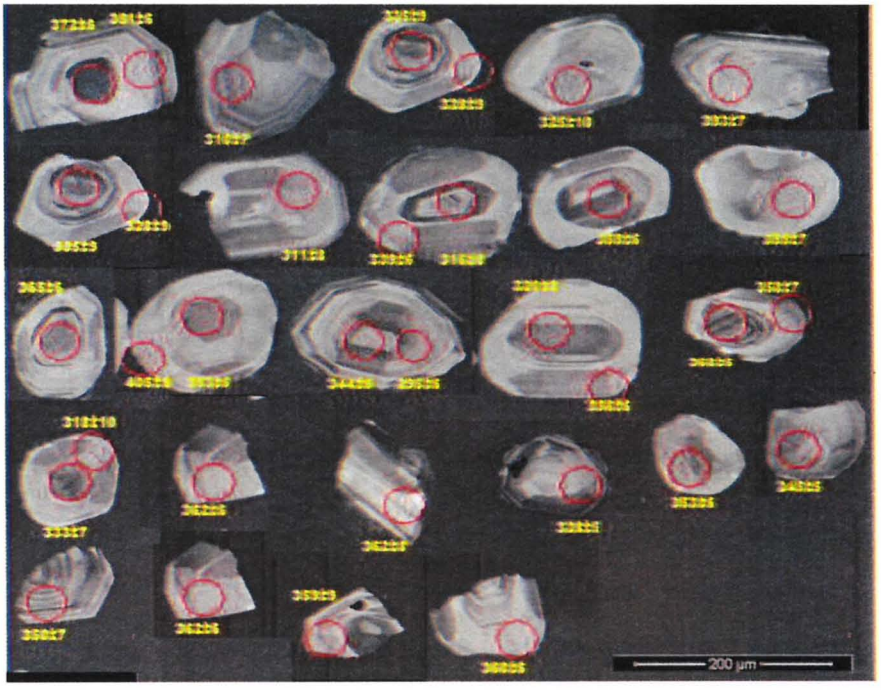

Figura 34. Imagem de catodoluminiscência dos zircões da amostra LC-07.

A análise completa dos 25 zircões (34 spots) das amostras LC - 07 foi exibida no diagrama Concordia U-Pb ($^{206}Pb/^{238}U$ – $^{207}Pb/^{235}U$) da figura 35 a, onde os dados analíticos estão

dispersos pelo gráfico devido a grande quantidade de Pb comum (^{204}Pb) que afetou tanto a precisão quanto a acurácia dos dados. A análise foi feita tanto na borda quanto no núcleo do zircão com ^{238}U/^{206}Pb com intervalo de data principal de 405 ± 9 Ma – 295 ± 6 Ma. Para um melhor tratamento dos dados, foi eliminado um total de 9 zircões que possuíam altos parâmetros de Pb comum e assim foram produzidas três novas concórdias para auxiliar no estudo geocronológico proposto. As concórdias da figura 35 b e 35 c apresentam valores de 350,2 ± 3 Ma e 362,6 ± 2,8 Ma com valores MSWD 0,036 e 0,13, respectivamente. A concórdia da figura 35d apresenta a idade de 322,8 ± 3,1 Ma com MSWD de 0,25.

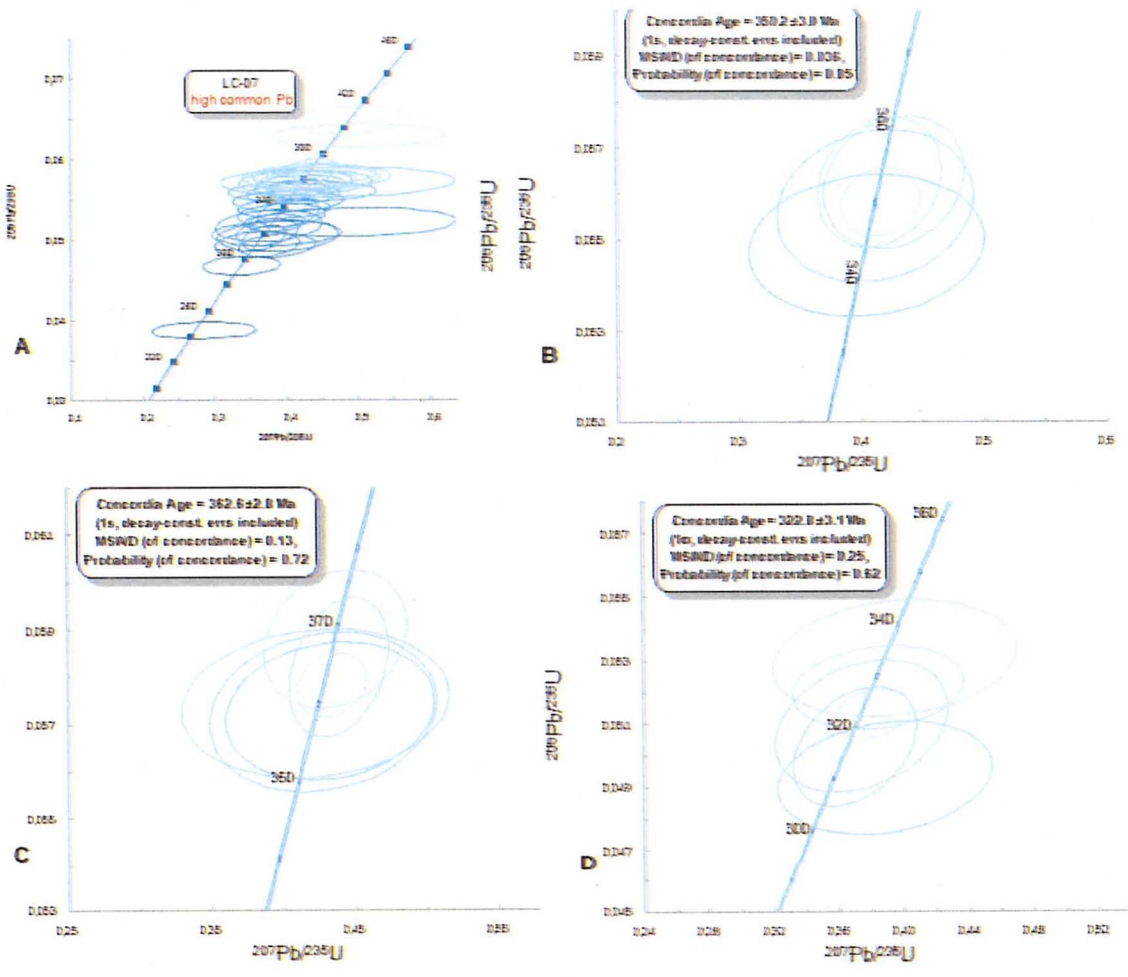

Figura 35. Demonstra uma concórdia com dados analíticos dispersos, fruto de quantidade incomum de ^{204}Pb. B, C e D) demonstram Idades obtidas através da Concordia ^{207}Pb/^{206}Pb após a eliminação de 9 zircões com alto teores de ^{204}Pb.

A amostra LC – 09 possui uma população de zircões comumente alongados (Fig. 36) com comprimento variando de 270 µm – 142 µm e proporção em largura de 4:1 e 2:1. O conteúdo de urânio está entre 567 – 231 ppm e taxas de Th/U entre 0,67-0,27.

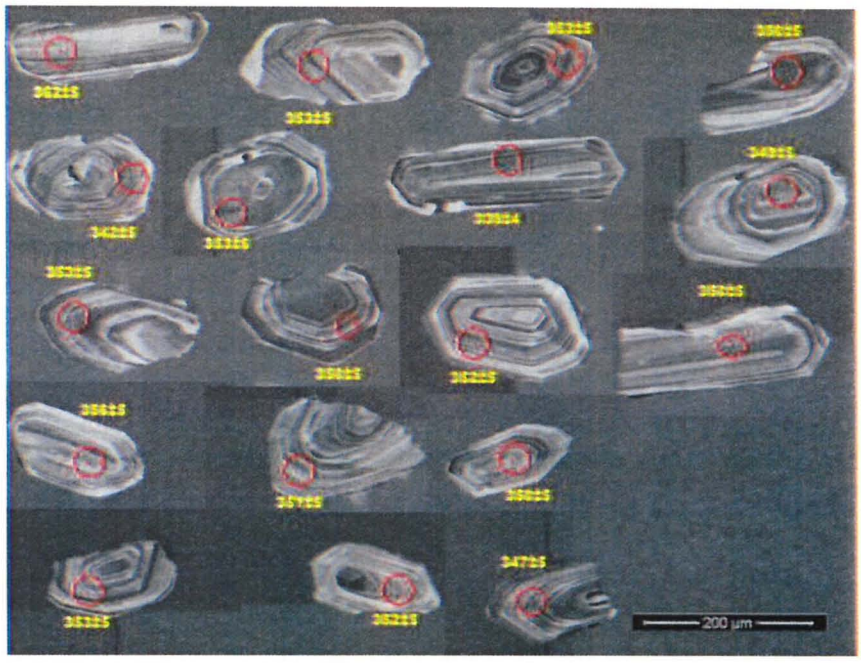

Figura 36. Imagem de Catodoluminiscência dos zircões analisado da amostra LC-09.

A análise de 18 zircões das amostras LC - 09 foi exibida no diagrama Concordia U-Pb ($^{206}Pb/^{238}U$ – $^{207}Pb/^{23}5U$) da figure 37. A análise foi feita tanto na borda quanto no núcleo do zircão com $^{238}U/^{206}Pb$ com intervalo de data 339 ± 4 - 362 ± 5 Ma que definiu uma idade Concórdia de 351,5 ± 2,6 Ma, com valores MSWD 0,27. Esta idade está de acordo com a cristalização das rochas hospedeiras de minérios da Faixa Piritosa Ibérica.

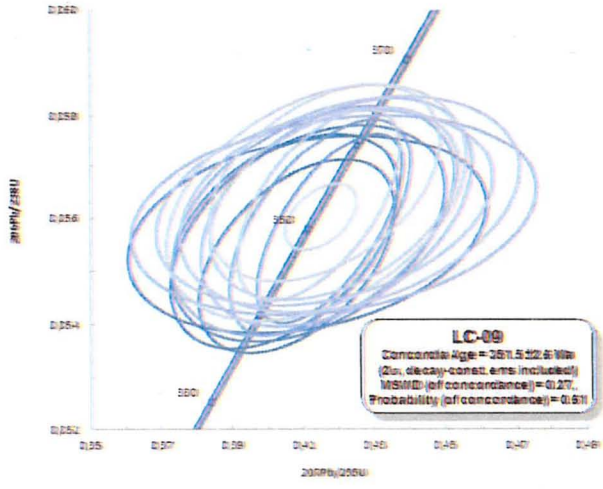

Figura 37. Demonstra a Idade obtida através da Concordia $^{207}Pb/^{206}Pb$ para amostra LC-09.

As amostras LC – 03 e LC – 04 não foram datadas porque não ficaram prontas até o presente momento de entrega deste trabalho final devido à quantidade significativa de sulfetos que inibiria o processo de separação do zircão. As mesmas foram atacadas com ácido para a eliminação dos sulfetos, entretanto tal processo atrasou o procedimento de datação U – Pb e as mesmas não ficaram prontas para este trabalho. Entretanto os dados não serão perdidos visto que serão utilizados na tese de doutoramento do geólogo Caio Mello. As amostra relativas aos processos Pb-Pb e Rb-Sr também não ficaram prontas a tempo devido a fila de espera do laboratório. Os dados de Pb-Pb e Rb-Sr também farão parte do doutoramento do geólogo Caio Mello. As amostras LC- 01 e LC – 06, apesar do cuidado e esforço na preparação, não apresentaram zircão para a datação.

7. INTERPRETAÇÕES E CONCLUSÕES

A microscopia eletrônica de varredura acoplada ao EDS permitiu identificar parte da composição mineralógica da lâmina LC – 01 que apresenta pirita, rutilo, covellita e quartzo. As interpretações relativas ao mapeamento químico demonstrou indícios de alteração, por exemplo, o elemento químico arsênio (As), pode estar associado a minerais acessórios como a tennantita ($Cu_{12}As_4S_{13}$) e a arsenopirita (FeAsS) descritos na literatura consultada. Neste trabalho essa amostra foi considerada como um possível representante da mineralização primária, visto que a mesma não possui indícios fortes de alteração. A covellita (CuS), pode ser interpretada com um mineral secundário pois é incipiente e praticamente imperceptível, entretanto a amostra apresenta pouquíssima alteração hidrotermal, sendo caracterizada como de fato uma mineralização primária.

A lâmina LC – 06 possui como mineral primário a pirita, além da esfarelita. Foi identificado também um veio de barita que corta a associação mineral primária, onde o mesmo possivelmente está relacionado com fontes que ajuda a caracterizar o veio como integrante de um evento secundário hidrotermal. A petrografia das amostras LC -04 e LC -09 também demonstram alteração hidrotermal do tipo cloritização e seritização, respectivamente. A provável fonte de calor segundo Tornos et al. (2017) para o evento epitermal é relacionada ao afinamento da crosta que ocorreu durante o Mioceno, produzindo magmatismo máfico na região da Bacia de Guadalquivir. O evento propiciou o rompimento de uma crosta fina provocando uma percolação de fluídos subterrâneos que propiciou o *boilling* episódico mais próximo a superfície, sendo propulsor para o desenvolvimento de pequenos veios epitermais.

Os dados geocronológicos obtidos da amostra GR – 02 pelo método U-Pb (*Shrimp*) em zircões, apresenta uma discórdia com idades no intercepto superior de 2194 ±7.4 Ma, e intercepto inferior de 587 ± 29 Ma. Segundo a datação encontrada pelo autor Rosa et al. (2008), a crosta continental mais antiga da região da Faixa Piritosa Ibérica foi gerada durante o Riaciano por volta de 2195 Ma, evento marcado com a idade do intercepto superior da concórdia da amostra GR-02, ao passo que a mesma foi afetada por outro evento metamórfico durante o Neoproterozoico por volta dos 590 Ma que corresponde à idade do intercepto inferior no diagrama concórdia dos grãos de zircão estudados.

O plutonismo, representado pelo granodiorito de granulação grosseira (GR-01) e em seus enclaves com composição tonalítica (GR-02) da localidade de Gerena, indicam em diagrama concordia U-Pb as idades de 349 ± 2.4 Ma e 348 ±9 Ma, respectivamente, que são contemporâneas com a idade do vulcanismo associado a mineralização VMS de Las Cruces, indicando que o pluton deve ser a raiz magmática da atividade vulcânica do Complexo Vulcânico Sedimentar, auxiliando na condução e sustentação da circulação hidrotermal de alta temperatura e longa duração, servindo como uma importante fonte de calor na região de Las Cruces.

Os dados obtidos da amostra LC-07 a partir da geocronologia pelo método U-Pb (*Shrimp*) em zircões, apresentaram altos valores de Pb comum (^{204}Pb) em pelo menos nove zircões. O critério utilizado para eliminar os zircões foi a não utilização de dados de Pb comum maiores que 4.00 (Anexo). As concórdias um e dois demonstram idades de 350.2 ± 3 Ma e 362.6 ±2.8 Ma, respectivamente. Estas idades correlacionam-se com eventos contemporâneos com o tempo do vulcanismo associado à mineralização VMS da região da Faixa Piritosa Ibérica. A terceira concórdia da amostra LC-07 demonstra uma idade de 322.8 ± 3.1 Ma a qual é incomum para a região. Esse último grupo de zircões tem a princípio duas interpretações possíveis: a primeira interpretação está diretamente relacionada a um possível erro analítico, como o efeito de matriz, que consiste em uma inclusão ou fratura dentro do zircão que é imperceptível na catodoluminiscência; ou a segunda interpretação consiste na formação de um terceiro evento magmático que ainda não foi abordado na atual literatura da Faixa Piritosa Ibérica.

A amostra LC-09 (dacito/*stockwork*) indica uma concórdia U-Pb com idade de 351.5 ±2.6 Ma. Esta idade correlacionam-se com eventos contemporâneos com o tempo do vulcanismo associado à mineralização VMS da região da Faixa Piritosa Ibérica.

Os resultados U-Pb obtidos nas amostras LC – 07 e LC- 09 também indicam uma formação contemporânea com as demais rochas hospedeiras de minérios datados por Barrie et al. (2002) na Faixa Piritosa Ibérica. O método empregado por Barrie et al. (2002) para datação das rochas hospedeiras de mineralização nas localidades de Rio Tinto, Aljustrel, Lagoa

Salgada e Las Cruces foi o U-Pb via TIMS. Abaixo temos uma tabela (Fig. 38) comparativa com as datações feitas por Barrie et al. (2002) e este trabalho.

LOCALIDADE	MÉTODO UTILIZADO	IDENTIFICAÇÃO	IDADE (Ma)
Rio Tinto	U-Pb (TIMS)	Dacito/riodacito	349,76 ± 0,90
Aljustrel	U-Pb (TIMS)	Tufos	352,9 ± 1,90
Lagoa Salgada	U-Pb (TIMS)	Base da mineralização	356,21 ± 0,73
Las Cruces	U-Pb (TIMS)	Tufos dacíticos	353,97 ± 0,69
Las Cruces	U-Pb (SHRIMP)	Dacito (LC-07)	350.2 ±3 Ma 362.6 ±2.8 Ma
Las Cruces	U-Pb (SHRIMP)	Dacito (LC-09)	351.5 ±2.6

Figura 38. Dados geocronológicos de U-Pb em diversas localidades da FPI.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Barrie, T. C., Amelin, Y., Pascual, E. (2002). U–Pb geochronology of VMS mineralization in the Iberian Pyrite Belt. Mineralium Deposita, 37(8), 684-703.

Blake, C. (2008). The mineralogical characterisation and interpretation of a precious metal-bearing fossil gossan, Las Cruces, Spain. Department of Earth, Ocean and Planetary Sciences, Cardiff University, PhD, 307.

Carvalho, D., Barriga. F.J.A.S., Munha, J. (1999). Bimodal siliciclastic systems - the case of the Iberian Pyrite Belt. In: Barrie, C.T. and Hannington, M. D. (Eds.), Volcanic-associated Massive Sulfide Deposits: Processes and Examples in Modern and Ancient Settings, Reviews in Economic Geology, vol. 8 , SEG, p. 375-408.

Chichorro, M. (2014). O ZIRCÃO. UM MINERAL MARCADOR DOS GRANDES CICLOS GEOLÓGICOS, Silves. VII Encontro de Professores de Geociências do Alentejo e Algarve.

De La Rosa J. D. (1992). Petrología de rocas básicas y granitoides del batolito de la sierra norte de Sevilla, zona surportuguesa, Macizo Ibérico. Departamento de Geologia, Universidade de Sevilla, Tese de Doutorado. 298

De la Rosa, J. D., Rogers, G., Castro, A. (1993). Relaciones 87Sr/86Sr de rocas básicas y granitoides del batolito de la Sierra Norte de Sevilla. Revista de la Sociedad Geológica de España, 6(1–2), setting. Economic Geology, 105(3), 571-591.

De Los Santos M. A. (2007). La transgresión tortoniense en el margen pasivo de la cuenca del Guadalquivir: respuesta estratigráfica e implicaciones paleontológicas. Departamento de Geologia, Universidade de Huelva, Tese de Dotorado. 587

Dickin A. P. (2005) Radiogenic Isotope Geology. 2° edição. Cambridge, UK: Cambridge University Press. 101-114, 472.

Doyle, M., Morrissey, C., Sharp, G. (2003). The Las Cruces Orebody, Seville province, Andalucia, Spain. The Geology and Genesis of Europe's Major Base Metal Deposits. Irish Association for Economic Geology, Dublin, 381-390.

García de Miguel, J. M. (1990). Mineralogía, paragénesis y sucesión de los sulfuros masivos de la Faja Pirítica en el suroeste de la Península Ibérica. Boletín Geológico y Minero, 101(1), 73-105.

Groen, J. C., Craig, J. R., Rimstidt, J. D. (1990). Gold-rich rim formation on electrum grains in placers. The Canadian Mineralogist, 28(2), 207-228.

Knight, F. C. (2000). The mineralogy, geochemistry and genesis of the secondary sulphide mineralisation of the Las Cruces deposit, Spain. University of Cardiff, PhD.120

Leistel, J. M., Marcoux, E., Thiéblemont, D., Quesada, C., Sánchez, A., Almodóvar, G. R., Sáez, R. (1997). The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt Review and preface to the Thematic Issue. Mineralium Deposita, 33 (1-2), 2-30.

Ludwig, K. R. (2009). Isoplot v. 4 for Excel 2007. Berkeley Geochronological Centre, Berkeley, California.

Mann, A. W., Deutscher, R. L. (1980). Solution geochemistry of lead and zinc in water containing carbonate, sulphate and chloride ions. Chemical Geology, 29(1-4), 293-311.

Mcintosh, J. M., Silver, M., Groat, L. A. (1998). Bacteria and the breakdown of sulfide minerals.Mineralogical Association of Canada Short course 25, pp. 63-92

Mello, C. R. D. (2015). Petrografia e características isotópicas de Pb da mineralização aurífera de Marmato, Colombia; implicações para identificação e caracterização de domínios transicionais entre sistemas epitermais e do tipo pórfiro. Instituto de Geociências, Universidade de São, Tese de Mestrado, 178.

Moreno, C., Sierra, S., Sáez, R. (1996). Evidence for catastrophism at the Famennian-Dinantian boundary in the Iberian Pyrite Belt. Geological Society, London, Special Publications, 107(1), 153-162.

Moreno, C., Capitán, M. A., Doyle, M., Nieto, J. M., Ruiz, F., Sáez, R. (2003). Edad mínima del gossan de Las Cruces: implicaciones sobre la edad del inicio de los ecosistemas extremos en la Faja Pirítica Ibérica. Geogaceta, (33), 67-70.

Nesbitt, R. W., Pascual, E., Fanning, C. M., Toscano, M., Saez, R., Almodovar, G. R. (1999). U–Pb dating of stockwork zircons from the eastern Iberian Pyrite Belt. Journal of the Geological Society, 156(1), 7-10.

Nieto, J. M., Almodóvar, G. R., Pascual, E., Sáez, R., Jagoutz, E. (2000). Evidencias isotópicas sobre el origen de los metales en los sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica. Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe. Coruña. Vol. 25, pp 139-142.

Oliveira, J. T. (1990). Part VI: South Portuguese Zone, stratigraphy and synsedimentary tectonism. Pre-Mesozoic Geology of Iberia, 334-347.

Ortiz, M. D. Y. (2016). El Gossan de Las Cruces: geología, mineralogía y mecanismos de concentración de metales preciosos. Departamento de Geología, Universidade de Huelva, Tese de Doutorado. 65

Pirajno, F., Burlow, R., Huston, D. (2010). The Magellan Pb deposit, Western Australia; a new category within the class of supergene non-sulphide mineral systems. Ore Geology Reviews, 37(2), 101-113..

Quesada, C. (1997). A reappraisal of the structure of the Spanish segment of the Iberian Pyrite Belt. Mineralium Deposita, 33 (1-2), 31-44.

Reed, S. J. B. (1996). Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. New York, Cambridge University Press. 201.

Schermerhorn, L. J. G. (1971). An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. Boletín Geológico y Minero, 82 (3-4), 239-268.

Tassinari, C. C. G. (1996). O Mapa Geocronológico do Cráton Amazônico no Brasil: revisão dos dados isotópicos. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado. 242.

Thiéblemont, D., Pascual, E., Stein, G. (1997). Magmatism in the Iberian Pyrite Belt: petrological constraints on a metallogenic model. Mineralium Deposita, 33(1-2), 98-110.

Tornos, F., Barriga, F. J. A. S., Marcoux, E., Pascual, E., Pons, J. M., Relvas, J. M. R. S., Velasco, F. (2000). The Iberian pyrite belt. GEODE database on global VMS districts: Hobart, Australia, Centre for Ore Deposit Research, University of Tasmania, 19-52.

Tornos, F., Chiaradia, M. (2004). Plumbotectonic evolution of the Ossa Morena Zone, Iberian Peninsula: tracing the influence of mantle-crust interaction in ore-forming processes. Economic Geology, 99(5), 965-985.

Tornos, F. (2006). Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: The Iberian Pyrite elt. Ore Geology Reviews, v. 28, p. 259-307

Tornos, F., Velasco, F., Menor-Salván, C., Delgado, A., Slack, J. F., Escobar, J. M. (2014). Formation of recent Pb-Ag-Au mineralization by potential sub-surface microbial activity. Nature communications, 5, 4600.

Tornos, F., Peter, J. M., Allen, R., Conde, C. (2017). Controls on the siting and style of volcanogenic massive sulphide deposits. Ore Geology Reviews, 68, 142-163.

Yesares, L., Sáez, R., Nieto, J. M., de Almodóvar, G. R., Cooper, S. (2014). Supergene enrichment of precious metals by natural amalgamation in the Las Cruces weathering profile (Iberian Pyrite Belt, SW Spain). Ore Geology Reviews, 58, 14-26.

Anexo: Tabela 1com zircões após ser retirados 9 amostras com alto teor de ^{204}Pb

SPOTS	7-corr %com 206
LCO7-21.2	2,32
LCO7-2.1	3,08
LCO7-24.1	1,90
LCO7-6.1	2,23
LCO7-12.1	2,04
LCO7-10.1	3,41
LCO7-21.1	3,02
LCO7-14.1	3,28
LCO7-22.1	3,12
LCO7-7.1	1,80
LCO7-19.1	2,81
LCO7-5.1	2,82
LCO7-17.1	3,68
LCO7-8.1	1,61
LCO7-9.1	1,82
LCO7-1.1	1,65