

## DEPÓSITOS DE SULFETOS SINSEDIMENTARES: UM PROCESSO EXALATIVO DE SALMOURAS CONATAS METALÍFERAS

JOÃO BECKEL\*

**ABSTRACT** Several stratiform sulphide deposits disseminated in argillaceous lithology rich in organic material, show primary structural features which suggest their formation at the time of deposition of host rock. The distribution of these deposits seems to be more noticeable in rift type basins or in structured sedimentary basins in a tectonic environment with geothermal gradient higher than normal, at least during the mineralization period. The unlink of the mineralization mechanism to direct volcanic events and the close relationship between these processes with geothermally anomalous zones of the basin, are widely discussed. The formation of these deposits require the coincidence of exhalative events of connate metalliferous brines at the bottom of a euxinic sapropelic basin in active process of biogenic generation of  $H_2S$ . Finally, the main parameters which determine mineralogic zoning (frequently present in this type of deposit) are postulated, and are discussed the mechanisms which regulate the distribution and grades of metal sulphides in black shales.

**INTRODUÇÃO** Nos últimos anos, vários trabalhos envolvendo aspectos genéticos de sulfetos metálicos de natureza estratiforme têm sido apresentados e amplamente discutidos na literatura geológica. A formulação dos diversos modelos de mineralização apresentados envolvem aspectos referentes à concentração dos metais, seus mecanismos de transporte e, finalmente, a sua deposição (*emplacement*) nas rochas hospedeiras. Muitas teorias genéticas de mineralização têm sido elaboradas a partir de características locais ou regionais apresentadas por determinadas jazidas minerais de natureza estratiforme e *stratabound* (White 1968, Renfro 1974, Dunham 1964, Ohle 1980, Wolf 1976). O consenso geral entre os especialistas é de que estes tipos de depósitos se formam a partir de soluções aquosas quentes de elevada salinidade, ricas em elementos mineralizantes. As principais divergências têm sido a maneira e a época em que o metal é colocado nas rochas hospedeiras e a origem do  $H_2S$  necessário à formação do sulfeto de metal. A origem dos metais formadores de minério também tem gerado importantes controvérsias entre os pesquisadores do assunto, em particular no que se refere aos processos que concorrem à sua concentração nas soluções mineralizantes e à maneira como os metais são transportados até os sítios de deposição.

Não obstante as diversas simulações de sistemas de mineralizações em laboratório (Bass Becking & Moore 1961), estudos de razões isotópicas (Wedepohl 1971, Smith & Croxford 1975), dados geoquímicos de inclusões fluídas (Roedder 1976, Stanton 1972), modelos termodinâmicos (Anderson 1975, Helgeson 1970), entre outros, certas particularidades parecem ainda não completamente esclarecidas, ou não ajustadas a um ou outro modelo genético proposto.

Os sistemas hidrotermais recentes existentes no fundo do mar [Wairakey, N.Z., East Pacific Rise e Galapagos (Oceano Pacífico), Salton Sea (USA), Mar Vermelho e Chelken (Rússia)], permitiram o entendimento dos processos de formação e deposição atuais de sulfetos de metais nestes sítios (Shanks III & Bischoff 1980, Gundlach & Marchig 1982, Lebedev 1972, White 1968, Skinner *et al.* 1967, Degens & Ross 1976, Hekinian *et al.* 1980).

Os depósitos de sulfetos de metais formados por estes mecanismos são conhecidos como depósitos de sulfetos maciços vulcanogênicos. A sua origem estaria relacionada à circulação convectiva de fluidos (água do mar) em níveis profundos da crosta e a consequente canalização e expulsão destes fluidos em zonas de descargas localizadas no fundo do mar, normalmente através de extensos e profundos sistemas de fraturamento (Hutchinson 1973, Mitchell & Garson 1981, Sangster 1976, Sillitoe 1972, Sawkins 1976, Degens & Ross 1976).

Um processo similar a estes sistemas exalativos vulcanogênicos é proposto para formação de depósitos de sulfetos sindeposicionais em bacias sedimentares. Consideramos como depósitos de sulfetos exalativos sinsedimentares aqueles formados ao tempo de deposição das rochas hospedeiras, através da exalação de salmouras conatas metalíferas no fundo de bacias euxínicas ricas em  $H_2S$  de origem essencialmente biogênica.

Estas exalações podem processar-se através de fraturas diretamente no fundo do mar, ou junto a paleoaltos do embasamento.

A diferença fundamental entre a formação dos depósitos de sulfetos maciços vulcanogênicos e depósitos de sulfetos sedimentares formados no fundo do mar (ambos são precipitados a partir de fluidos exalativos), envolve principalmente a origem dos metais básicos incorporados na salmoura, a natureza do sulfeto de hidrogênio e a temperatura de formação dos fluidos mineralizantes.

Neste trabalho, procuramos discutir certas feições consideradas relevantes na elucidação de questões como fonte e concentração dos metais nos fluidos formadores de depósitos de sulfetos, seus principais mecanismos de transporte até o local de *emplacement*, bem como os processos envolvidos na formação de sulfetos de hidrogênio necessários à precipitação dos metais de afinidades calcófilas.

A inter-relação entre os diversos fatores que concorrem para a formação de mineralizações em folhelhos negros, tendo em mente conceituações hipotéticas fundamentadas em realidades geológicas, será discutida e analisada no presente trabalho, visando à obtenção de subsídios válidos que comportem a sua aplicação no prognóstico de novas áreas mine-

\* Petrobrás Mineração S.A. Petromisa, Av. Presidente Vargas, 583, 19º andar, CEP 20071, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

realizadas no âmbito da mesma ou em outras bacias sedimentares.

**SULFETOS ESTRATIFORMES TIPO FOLHELHO NEGRO** Os depósitos de sulfetos de Cu, Pb e Zn do tipo folhelho negro (*black shale*) se caracterizam pela uniformidade espacial de sua distribuição, regularidade de teores de metais horizontalmente (Strakhov 1970) e feições texturais e estruturais que sugerem uma origem sindeposicional com as rochas hospedeiras (Schneider 1964).

A associação de jazimentos de sulfetos em folhelhos negros de ambientes pré-evaporíticos é bem conhecida (Brongersma-Sanders 1968, Schmalz 1969). A época de mineralização, dentro do ciclo evolutivo da bacia, parece ser mais conspícua na fase inicial, coincidindo com a deposição dos primeiros folhelhos marinhos transgressivos sobre uma sequência clástica continental de *red beds*. A estreita correlação dos grandes depósitos de metais básicos com litologias ricas em matéria orgânica (Love 1967), formados em ambientes euxínicos, é constatada em várias regiões do mundo, onde os depósitos de *McArthur* e *Mt. Isa* (Trudinger & Cloud 1981, Williams 1978), *Kupferschiefer* (Strakhov 1970, Wedepohl 1971, Brongersma-Sanders 1965), *Mufutira* (Garlick 1967) e *White Pine* (White 1960, Brown & Trammell 1966) constituem os exemplos mais notáveis. Estes depósitos incluem principalmente sulfetos de metais de Cu, Pb e Zn, associados ou não, incluindo freqüentemente Ag como acessório mais importante.

A despeito do grande número de exemplos deste tipo de jazimento, muitos dos quais com um relacionamento estreito com depósitos de Pb-Zn (Ag) tipo *Mississippi Valley*, a grande parte deles parece mostrar evidências de deposição em bacias com gradiente térmico mais elevado que o normal, como parecem indicar os depósitos de *Meggen* na Alemanha, *McArthur* (Austrália), *Sullivan* (Canadá), entre outros.

**ASPECTOS GENÉTICOS** A deposição dos sulfetos de metais em rochas argilosas ricas em matéria orgânica se realiza em zonas localizadas da bacia, onde o aporte de metais até estes sítios é controlado por uma série de fatores relacionados que determinam o tipo, teores, forma e paragênese do depósito de minério sulfetado.

A formação dos sulfetos de metais em baixas temperaturas depende, fundamentalmente, da pressão parcial do enxofre e da atividade do íon metálico considerado (Bass Becking *et al.* 1960, Rickard 1973, Erlich 1981, Perel'Man 1967).

Os metais calcófilos, expelidos em zonas de descargas em bacias com águas de fundo enriquecidas em  $H_2S$  e  $HS^-$ , são precipitados pela sua interação com os radicais sulfídricos aí existentes (Rickard 1973). A deposição dos sulfetos de metais obedece uma ordem de precipitação, governada pelo índice de solubilidade dos compostos sulfetados, começando pelo mais insolúvel (Perel'Man 1967). Para os sulfetos mais comuns em ambientes sedimentares, esta ordem é:  $Cu > Pb > Zn$  (Strakhov 1970), o que significa que do Cu para o Zn estes metais apresentam uma reatividade decrescente com o S. Para o *Kupferschiefer*, a ordem de precipitação  $Cu/Ag \rightarrow Pb \rightarrow Zn$  é coincidente com o decréscimo de solubilidade dos sulfetos (Brongersma-Sanders 1965).

Junto às áreas exalativas, os fluidos de natureza poli-

metálica exalados tenderão a formar uma série de sulfetos dos diversos metais calcófilos presentes. Certos compostos aí formados serão instáveis em face da maior atividade de outros metais com o S, sendo eventualmente substituídos, prevalecendo a formação do sulfeto do metal mais estável ou menos solúvel (Strakhov 1970). O processo conferido em tal ambiente será uma série de combinações e dissociações dos metais com o enxofre até a formação final de compostos em equilíbrio termodinâmico com as condições físico-químicas reinantes localmente (Erlich 1981, Rickard 1973). O resultado de tal mecanismo será a configuração, no âmbito das áreas mineralizadas, de um zoneamento mineralógico dos sulfetos de metais, ou seja, a sua repartição no ambiente deposicional representada por espécies mineralógicas bem posicionadas espacialmente. A Figura 1, abaixo, mostra de forma esquemática o modelo de mineralização proposto.

A atividade dos íons metálicos que exalam nas zonas de descargas, tende a decrescer a partir das zonas de estabilidade de seus sulfetos para as zonas mais afastadas dos pontos exalativos, em virtude da progressiva remoção do metal da solução por precipitação, desde que suficiente  $H_2S$  seja disponível.

#### FATORES CONDICIONANTES NA FORMAÇÃO DE SULFETOS SINSEDIMENTARES

A forma, a dimensão, o teor e o tipo de um corpo de minério sulfetado de natureza sinsedimentar envolvem a concorrência de vários fatores que atuam conjuntamente no ambiente sedimentar. Dentre os fatores influenciadores nos processos de mineralização, merecem destaque os seguintes:

- natureza da bacia;
- localização e tipos de zonas exalativas;
- razão de fluxo e tempo de duração dos processos exalativos;
- teor e natureza dos metais nos fluidos mineralizantes;
- taxa deposicional da bacia e geração de  $H_2S$ ;
- fisiografia do fundo da bacia e densidade do fluido mineralizante.

Muitos desses fatores estão condicionados, direta ou indiretamente, à evolução tectônica da bacia, à paleogeografia e à paleoclimatologia.

**Natureza da bacia** A caracterização de um determinado tipo de bacia sedimentar é ditada, principalmente, pela natureza do ambiente tectônico no qual a bacia é estruturada.

A configuração, subsidência, deformações, vulcanismos, grau geotérmico e regime hidrodinâmico de uma bacia são comandados principalmente pela atividade tectônica do ambiente.

O regime hidrodinâmico dos fluidos contidos em um pacote sedimentar assume grande importância nos processos de transferência de massa e energia. Durante esta transferência, muitas modificações físico-químicas são configuradas, tanto na fase sólida da rocha sedimentar por onde se processa a migração, como nos próprios fluidos circulantes. O resultado deste mecanismo pode conduzir à progressiva concentração em metais formadores de minério nos fluidos circulantes, sua mobilização através das unidades sedimentares e finalmente a sua deposição na forma de minerais de minério em locais específicos da bacia sedimentar.

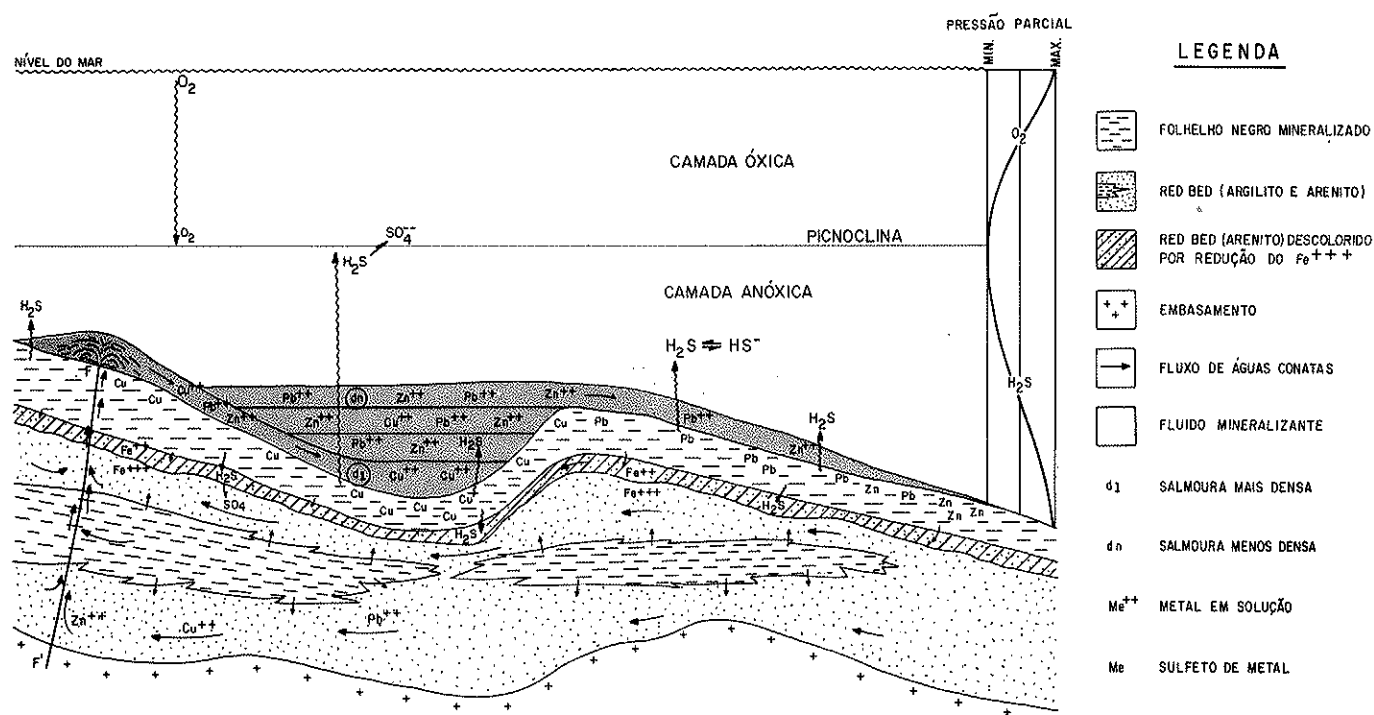


Figura 1 – Modelo de mineralização sinsedimentar em folhelhos negros – processo exalativo de salmoura conata metalífera.

A deposição de lamias orgânicas sapropélicas em ambientes anóxicos ocorre, atualmente, em diferentes ambientes tectônicos e, aparentemente, parece não depender da latitude na qual se verifica o fenômeno. Exemplos atuais de lagos ou mares interiores anóxicos incluem: Lago Kivu e Tanganika (Este Africano), Mar Negro, Fjord da Noruega, Margem Continental sudoeste, da África, Bacia de Orca no Golfo do México etc. (Demaison & Moore 1980).

Em termos de mineralizações sinsedimentares, supomos que a condição mais crítica é não somente a presença de ambientes anóxicos como, principalmente, a instalação de um sistema efetivo dentro da bacia.

O fenômeno exalativo, em si, envolve fundamentalmente a criação dentro do aquífero de um gradiente hidráulico adequado e condutos suficientemente permeáveis para que seja estabelecida uma condutividade hidráulica eficaz. Os parâmetros que podem causar variações no comportamento hidrodinâmico dos aquíferos incluem basicamente a pressão hidrostática e a temperatura (Sharp 1978).

Em zonas geotermicamente anômalas, o fluxo dos fluidos tende a ser acelerado, podendo, localmente, ser configurada uma célula de convecção (Cathles 1981), que pode se manter em atividade por centenas de milhares de anos (Henley & Ellis 1983). O gradiente geotérmico constitui um parâmetro muito importante nos processos exalativos, seja por criar um momento adequado para que não só se processe a exalação de quantidades suficientes de fluido mineralizante, como também assegurar uma atividade do sistema exalativo (conservação de momento) compatível com o tempo de formação de um depósito mineral.

Ambientes com aquíferos geopressurizados e com gradientes geotérmicos elevados (ambientes tectônicos ativos) constituem os sítios mais prováveis para a ocorrência de

exalações de fluidos conatos. Um exemplo atual de uma célula convectiva com exalação de fluidos é apreciada em *Salton Sea* na Califórnia (White 1968), onde a salmoura metalífera confinada nos arenitos contém altos teores em Cu, Pb e Zn dissolvidos e temperaturas da ordem de 300°C (Doe *et al.* 1966).

Ambientes tectônicos com gradientes geotérmicos anormalmente elevados são aqueles encontrados em zonas marginais de placas tectônicas (acrecionária – *rift*, e de consumo – *arcos magmáticos* e *arcos de ilha*). As bacias sedimentares desenvolvidas nestas regiões apresentam também uma elevada taxa deposicional e rápida sedimentação clástica, fatores estes que favorecem a formação de zonas geopressurizadas. Em vista da instabilidade crustal nestas áreas, as movimentações tectônicas são de certa forma particularmente acentuadas, induzindo o desenvolvimento de extensas fraturas, movimentações de blocos, vulcanismos, compressões, dobramentos etc. (Meyer 1981).

A rápida sedimentação e o grande volume de sedimentos depositados nestas áreas, tectonicamente ativas, resulta também na expulsão de grandes volumes de fluidos da pilha sedimentar em compactação.

As bacias intracratônicas de interior remoto (Tipo I, de Klemme) apresentam normalmente uma sedimentação clástica fina de águas rasas, cuja duração do processo de sedimentação pode se estender por centenas de milhões de anos em um ambiente tectonicamente calmo e com gradiente geotérmico aparentemente normal. O vulcanismo neste ambiente é raro e muito limitado (Meyer *op. cit.*). A sedimentação calma nestas bacias, com um tempo suficientemente grande para que haja a dissipação gradual do excesso de pressão nos fluidos, o gradiente geotérmico normal, a escassez de vulcanismo e a baixa atividade tectônica, parecem constituir os parâmetros críticos que faltam nestes ambien-

tes para que sejam configuradas exalações com potencial para formação de depósito de sulfetos sinsedimentares.

No entanto, admite-se que a fase inicial de estruturação destas bacias parece passar por um estágio de *rift* incipiente, durante o qual o gradiente geotérmico deve ter sido mais elevado. As bacias de Michigan – USA e Amazonas – Brasil, mostram evidências desse estágio em seus substratos. Estes tipos de bacias apresentam maior potencialidade de ocorrências de mineralizações sinsedimentares na base do pacote sedimentar onde é maior o fluxo térmico.

**Localização e tipos de zonas exalativas** A localização e tipo de zonas exalativas são fatores que condicionam a formação dos sulfetos de metais, influenciando de modo direto na distribuição e arranjo dos compostos sulfetados no fundo da bacia.

Para que se configure a precipitação de sulfetos metálicos sindeposicionais, é necessário que os eventos exalativos se realizem em uma bacia de natureza anóxica em processo ativo de geração de  $H_2S$  de origem biogênica.

Quanto mais extensa for a zona de exalação maior será a pluma metálfera exalada, propiciando que as salmouras tenham maior área de espalhamento. A zona de exalação pode ser constituída por uma única ou por várias aberturas. A presença de vários pontos exalativos, não obstante a grande área de distribuição dos fluidos exalados, implica na formação de depósitos com grande distribuição horizontal, porém com mais baixo teor em sulfetos metálicos, uma vez que a razão de fluxo tende a ser diminuída à medida em que aumentam em número os canais terminais de exalação e por conseguinte o aumento na condutividade hidráulica (Sharp 1978).

Os metais contidos nas salmouras, quando exalados em ambientes óxicos, tenderão a ser dispersos pelas águas oxidantes comumente movimentadas por correntes. À medida em que se realiza a interação dos fluidos exalados com as águas oxidantes da bacia, certos metais-base podem eventualmente formar compostos oxidados insolúveis como carbonatos, sulfatos ou óxidos que se precipitam, se dispersando no ambiente deposicional. O processo de interação do fluido mineralizante com as águas da bacia, por ser um mecanismo lento (Turner & Gustafson 1978) juntamente com as correntes atuantes, constitui o principal agente de dispersão dos metais na bacia. Alguns metais podem, ainda, ser retirados da solução através da adsorção nos argilo-minerais, óxidos de ferro e manganês, e nos colóides orgânicos em deposição. Este mecanismo atua, também, no sentido de promover a dispersão destes metais. Ao redor de um ponto exalativo em águas oxidantes, pode ser formada uma zona mais enriquecida em metais, causada pela maior taxa de precipitação de minerais oxidados neste local, em virtude de a interação local entre os fluidos se realizar mais rapidamente (Solomon & Walshe 1979). Os minerais oxidados de metais-base precipitados tenderão a ser substituídos por sulfetos nos processos diagenéticos posteriores (Strakhov 1970), caso haja disponibilidade de  $H_2S$  no ambiente.

**Razão de fluxo e tempo de duração dos processos exalativos** A quantidade de metal que pode ser colocada no fundo de bacias anóxicas, em presença dos radicais sulfídricos aí gerados, é função, entre outros fatores, da razão de fluxo do fluido exalante. Uma razão de fluxo mais ele-

vada implica um correspondente aumento da taxa de precipitação de sulfetos de metais.

As oscilações na razão de fluxo durante o processo de mineralização podem conduzir à formação de níveis mineralizados com conteúdos variáveis de sulfetos metálicos, representados por diferentes espessuras nas lâminas dos sulfetos de metais depositados. A paragênese mineralógica dentro de cada nível de deposição de sulfetos (lâmina) é função da pressão parcial do enxofre e da concentração dos íons metálicos na solução exalante (Rickard 1973, Barnes 1975).

A variação na taxa de geração de  $H_2S$  e mudanças na concentração dos metais nas soluções exalantes constituem fatores que promovem o zoneamento mineralógico dos sulfetos metálicos. Porém, a oscilação na razão do fluxo exalativo constitui o principal mecanismo na configuração da paragênese mineralógica dos sulfetos de metais. Na verdade, a variação na paragênese mineral representa o resultado físico-químico que registra as oscilações no fluxo do fluido mineralizante em uma região em processo de mineralização. Fases mineralógicas sulfetadas mais insolúveis em recobrimento às mais solúveis (variação paragenética vertical) podem significar episódios exalativos posteriores de maior intensidade.

A duração dos eventos exalativos, ou seja, o tempo envolvido nos processos mineralizantes, ditará a grandeza em termos de espessura e volume de um depósito de minério sulfetado de natureza sinsedimentar.

A atividade de um sistema exalativo é condicionada a uma série de fatores, sendo relevante a natureza tectônica do ambiente, em particular nas porções marginais da bacia, onde as movimentações tectônicas são especialmente mais ativas. Adicionalmente, a razão de subsidência da bacia deposicional (Chapman 1981) e o seu fluxo térmico constituem fatores importantes neste contexto.

Aquíferos anormalmente geopressurizados são comuns em bacias sedimentares e, aparentemente, independem da profundidade e tempo geológico (Rieke & Chilingarian 1974). De acordo com Dickinson (1951), a sua origem estaria relacionada à compressão dos fluidos pela compactação e a dificuldade de expulsão destes fluidos dentro do pacote sedimentar. Segundo este autor, mudanças faciológicas regionais controlariam a localização de fluidos com pressões anormalmente elevadas em uma bacia sedimentar.

Assim, devemos admitir que a eficácia nos processos exalativos tenderá a ser mantida durante os períodos de subsidência de uma bacia deposicional, especialmente em bacias intracratônicas do tipo *rift* e marginais, onde é mais freqüente a ocorrência de aquíferos pressurizados (Chapman 1981) e gradientes geotérmicos mais elevados.

O grande volume de fluidos produzido pela compactação de sedimentos argilosos e silíticos, que migram para as unidades mais permeáveis arenosas, encontra-se com maior freqüência nas seqüências mais jovens da bacia, enquanto estes materiais se encontram, ainda, inconsolidados e sem muita cimentação (Rieke & Chilingarian 1974).

A compactação diferencial observada em diversos locais de uma bacia poderá estar relacionada à presença de aquíferos confinados sobrepressurizados, onde as áreas estruturalmente elevadas podem ser expressões da existência de corpos sedimentares não compactados. As condições de permeabilidade destes sítios poderão ser mudadas durante a evolução da bacia quando falhas ou fraturas interceptarem

estas áreas liberando os fluidos sobreprensionados. Estes fluidos tenderão a migrar para as unidades sedimentares mais permeáveis e de menor pressão, continuando o fluxo para cima até aflorarem, nas áreas de *seepage* junto às margens da bacia. Entretanto, o fluxo pode ser modificado por estruturas apropriadas, como fraturas ou paleoaltos do embasamento, que podem direcionar este fluxo para zonas de descargas localizadas no fundo do mar.

**Teor e natureza dos metais nos fluidos mineralizantes** A captação dos metais calcófilos pelas águas conatas, ou seja, a origem da solução metalífera, começa com as primeiras reações diagenéticas estabelecidas no interior de corpos sedimentares ainda inconsolidados (Fig. 2).

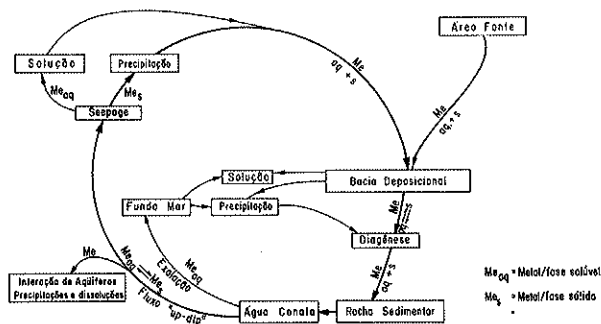


Figura 2 - Ciclo geoquímico dos elementos nos ambientes sedimentares

Sabe-se que as águas conatas apresentam, normalmente, uma salinidade crescente com a profundidade (Rieke & Chilingarian 1974) e, portanto, com a idade dos sedimentos. As causas desta salinidade têm sido amplamente discutidas. Três origens são admitidas como mais prováveis: (1) dissolução de evaporitos pelas águas de formação; (2) alteração diagenética de argilo-minerais, e (3) filtração por membranas semipermeáveis (Hitchon 1977). A discussão deste assunto foge dos nossos objetivos. Apenas aceitamos como um fato a existência de tais salmouras e a sua grande gama de variações físico-químicas, mesmo dentro de uma mesma unidade estratigráfica.

A importância da composição das salmouras na captação seletiva de determinados tipos de metais calcófilos é discutida por Long & Angino 1982, Hitchon 1977. Segundo Long & Angino (*op. cit.*), o Ca é efetivo na lixiviação de Pb e Zn, enquanto o K é um importante mobilizador de Cu. Ainda mais, a efetividade nos processos de lixiviação aumenta com a elevação da temperatura e força iônica da solução, ou seja, de sua concentração. Estudos experimentais, realizados por Temple & Le Roux (1964), mostram que o Na desloca muitos metais básicos adsorvidos em hidróxidos férricos.

Quanto maior o estoque de metal nos sedimentos, maior será a tendência de sua mobilização para as soluções. Long & Angino (*op. cit.*), contudo, conduziram seus estudos experimentais unicamente em folhelhos. As formações de *red beds*, normalmente, apresentam elevados conteúdos em metais-traços adsorvidos nos óxidos de ferro e manganês, sili-

catos e argilo-minerais (Jenne 1968, Zielinski *et al.* 1983). A grande variedade de facies comumente verificadas em suas unidades (Dunham 1970), onde se intercalam facies arenosas e argilosas, conferem, a tal arranjo, uma permeabilidade geralmente boa. Admite-se que o estoque de metais adsorvidos durante os processos deposicionais pode ser parcial e gradativamente transferido para as soluções envolventes (águas conatas) à medida em que estas águas se tornam mais salinas e quentes (Hitchon 1977, Dunham 1970). Os óxidos de Fe, principalmente, e de Mn são pigmentos importantes dos *red beds*, tornando estas formações especialmente enriquecidas em metais-traços, em virtude do grande poder de adsorção de cátions e ao efeito de co-precipitação destes óxidos com metais (Jenne 1968). Assim, estas formações constituem importantes reservatórios de metais de fácil transferência para as águas conatas (Hirst 1971). Temple & Le Roux (1964) admitem que a ordem de liberação de metais dos hidróxidos férricos seria Cu → Zn → Pb.

Os metais calcófilos podem ser liberados da fase sólida das rochas sedimentares, por: (1) dissolução por redução dos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês; (2) liberação dos metais adsorvidos nos argilo-minerais durante a diagenese; (3) oxidação da matéria orgânica, liberando tanto os metais constituintes dos complexos orgânicos, como os adsorvidos nos seus colóides, e (4) dissolução ou recristalização de minerais (Love 1967).

Os óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, e os argilo-minerais são os componentes dominantes dos folhelhos. Estes materiais constituem uma fase muito eficaz na captação de metais fracamente adsorvidos (Förstner 1981, Love 1967, Jenne 1968). A maioria dos metais contidos nestas fases mineralógicas é facilmente transferida às soluções circundantes, quando diferenças físico-químicas se estabelecem entre as fases sólida e líquida das rochas sedimentares no transcurso da diagenese.

Förstner (*op. cit.*), estabelece uma seqüência geral na capacidade dos sólidos em adsorver metais pesados, como sendo: óxidos de manganês > substâncias húmicas > óxidos de ferro hidratado > argilo minerais.

Os folhelhos orgânicos ou carbonosos, entretanto, podem não apresentar muita facilidade na transferência de certos metais, não obstante conterem, normalmente, elevados teores em metais-traço. Neste tipo de litologia, os metais de afinidades com o enxofre tendem a ser insolubilizados na forma de sulfetos, tão logo sejam liberados para as soluções dos poros, normalmente já enriquecidos em H<sub>2</sub>S ou HS<sup>-</sup>, especialmente durante a fase inicial de deposição, onde é mais ativa a biodegradação da matéria orgânica por bactérias anaeróbicas (Love 1964, Trudinger 1979) e quando grandes quantidades de fluidos são expelidas por estas rochas nos processos de compactação inicial (Rieke & Chilingarian 1974). O resultado mais provável deste processo será a formação de sulfetos de metais dentro da solução dos poros e sua conseqüente deposição nos espaços intergranulares. Esta forma de deposição de sulfetos se processa, normalmente, durante a diagenese inicial (Love 1967, Krouse & McCready 1979b, Taylor 1982). Como a concentração de metais-traço transferidos às soluções dos poros é baixa, este tipo especial de formação de sulfetos metálicos não oferece possibilidades de concentrações significativas em termos de minério. Por ser o ferro um metal abundante e facilmente mobilizado em ambiente redutor, o seu sulfeto será amplamente

dominante sobre os demais sulfetos de metais, constituindo um mineral comum neste tipo específico de rocha (folhelhos negros).

Com o avanço da diagênese, as soluções dos poros serão gradativamente empobrecidas em  $S_{red}$  dissolvido, seja pelo consumo na formação de pirita (Tradinger 1979) ou outros sulfetos de metais, seja pela própria diminuição na geração de  $H_2S$  pelos microorganismos, em decorrência da progressiva remoção de sulfato do meio (Demaison & Moore 1980), ou pela própria expulsão do  $H_2S$  em virtude da compactação. Os metais calcófilos tardiamente liberados poderão, ainda, ser insolubilizados através de reações de substituições com o ferro na pirita previamente depositada (Love 1964, White 1960, Brown & Trammell 1966). A quantidade de metal contido nas salmouras conatas tem influência direta no teor de sulfeto de metal que pode ser precipitado conjuntamente com os sedimentos na bacia. Salmouras com elevados conteúdos em metais calcófilos tenderão a formar depósitos com uma maior razão sulfeto/sedimento.

Os complexos de cloretos constituem importantes agentes no transporte de metais em forma solúvel (Helgeson 1964, Carpenter *et al.* 1974, Hitchon 1977, Dunham 1970, Barnes 1975), onde as salmouras de campos de óleo podem constituir importantes soluções mineralizantes (Sverjensky 1984). A eficácia na capacidade de mobilização e complexação dos metais-base com os cloretos é aumentada com a salinidade e temperatura da água conata. Large (1977) indica que em baixas temperaturas (< 50°C) o transporte dos metais pode ser realizado, também, por carbonatos, sulfatos, ligantes orgânicos, ou mesmo em estado coloidal. Hitchon (1977) reporta que algum transporte pode ser efetuado por complexos organo-metálicos.

**Taxa deposicional da bacia e geração de  $H_2S$**  Em geral, a taxa deposicional em bacias anóxicas é normalmente baixa, uma vez que a grande maioria dos sedimentos é constituída por materiais de granulometria muito fina depositados sob condições de águas calmas. Esta taxa, embora baixa, é muito variável de bacia para bacia, e mesmo em regiões e épocas diferentes dentro de uma mesma bacia (Love 1967, Strakhov 1970). Em bacias confinadas, esta taxa diminui consideravelmente em um mesmo ambiente fisiográfico e climático. Degens *et al.* (1978) estimaram uma razão de sedimentação na zona profunda do Mar Negro de 10 a 30 cm/1 000 anos.

A diluição dos sulfetos sindeposicionais em uma seqüência sedimentar é incrementada, entre outros fatores, pelo aumento da taxa deposicional da bacia durante o tempo em que se realiza a mineralização.

A taxa deposicional depende, basicamente, do ambiente tectônico e das condições climáticas reinantes à época de instalação dos processos sedimentares. Em climas semi-áridos a áridos, esta taxa diminui substancialmente. O ambiente tectônico assume grande importância neste processo, uma vez que ele condiciona tanto as feições fisiográficas da área fonte, como do próprio ambiente deposicional.

A formação de um ambiente anóxico envolve, basicamente, dois fatores principais: (1) grande produtividade orgânica que irá enriquecer com matéria orgânica os sedimentos, criando, por conseguinte, uma maior demanda de  $O_2$  nos processos de biodegradação desta matéria orgânica, e (2) condições de estagnação de águas de fundo (Demaison & Moore 1980).

Ambientes que apresentam grande produtividade orgânica são aqueles nos quais as águas são enriquecidas em nutrientes, especialmente em fósforo e nitrogênio, e limitados à zona eufótica. Áreas particularmente ricas nestes nutrientes são as encontradas próximas das regiões deltáicas e em zonas costeiras onde ocorrem fenômenos de ressurgências (*up-welling*) (Brongersma-Sanders 1965). O clima, em especial a temperatura, tem efeito significativo na produção de matéria orgânica nos mares. O máximo de produtividade é constatado em regiões com clima temperado (Ferreira 1979).

As zonas de concentrações mínimas de oxigênio nos oceanos (< 0,5 ml/l) encontram-se, geralmente, entre 250 e 1 200 m de profundidade no declive continental, onde podem ser instaladas extensas áreas anóxicas. Abaixo destes limites, as águas se tornam novamente enriquecidas em  $O_2$  devido às correntes profundas de origem polar serem normalmente enriquecidas em oxigênio (Dietrich 1963, Demaison & Moore 1980). Esta porção do talude continental pode acumular sedimentos ricos em matéria orgânica.

A camada de água acima do interface do sedimento, quando estabelecidas condições de estagnação, será gradativamente empobrecida em  $O_2$  em virtude da contínua decomposição aeróbica da matéria orgânica aí depositada e a não reposição do  $O_2$  consumido (Fig. 3). Com a remoção do  $O_2$ , serão instaladas neste ambiente condições anóxicas, onde os processos de decomposição da matéria orgânica passam a ser realizados por organismos anaeróbicos. Estes organismos (bactérias) retiram o  $O_2$ , necessário para oxidação da matéria orgânica, através da redução biogênica do sulfato disponível, gerando como subproduto o gás sulfídrico ( $H_2S$ ) (Trudinger 1979). Este mecanismo dará origem à formação de uma camada de água de fundo permanentemente enriquecida em  $H_2S$ , garantida pelo contínuo suprimento deste gás nos processos biodegradativos da matéria orgânica nos sedimentos.

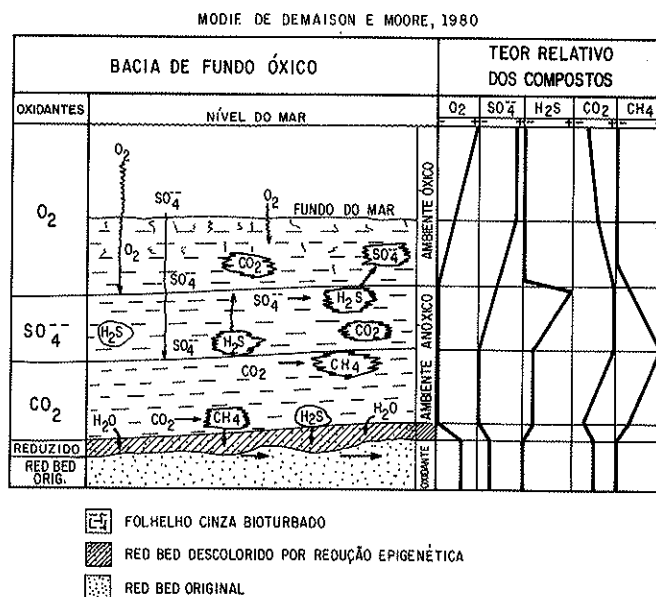


Figura 3 - Evolução da matéria orgânica em bacias óxicas

A pressão parcial de  $S_{red}$  dentro de uma camada de água anóxica varia progressivamente de um nível mínimo, na zona do interface entre a camada oxidante e redutora, até um máximo na região do interface sedimento/água (Krouse & McCready 1979a). O  $H_2S$  produzido e que escapa dos sedimentos, se difunde continuamente para as águas mais superficiais, onde será oxidado a sulfato ao atingir a zona oxidante, situada logo acima da picnoclina (Routhier 1963, Trudinger 1979, Love 1967) – Fig. 4.

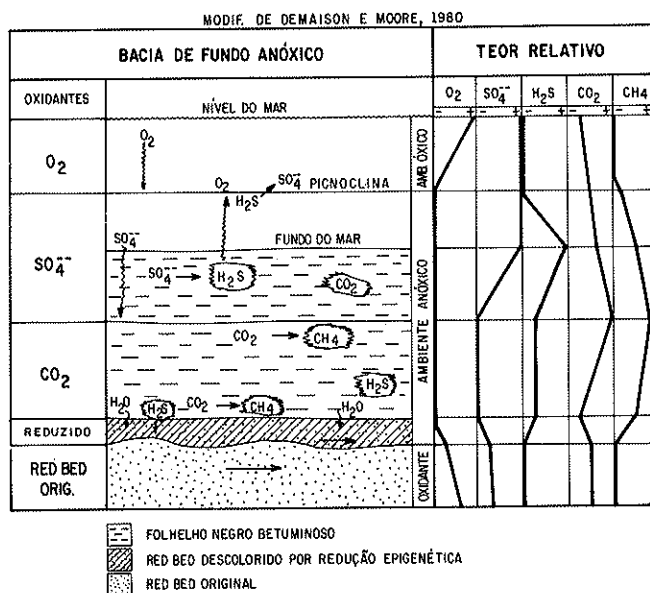


Figura 4 – Evolução da matéria orgânica em bacias anóxicas

O gás sulfídrico constitui um subproduto das reações de biodegradação da matéria orgânica, sendo originado pela atividade de bactérias redutoras de sulfato, principalmente as do gênero *Desulfovibrio* e *Desulfotomaculum* (Baas Becking & Moore 1961, Love 1967, Krouse & McCready 1979b). A produção biogênica deste gás é dependente das condições físico-químicas do meio ambiente, como a temperatura, pressão, salinidade, pH e Eh (Trudinger *et al.* 1972) e disponibilidade de suficiente matéria orgânica e sulfato receptor de elétrons (Demaison & Moore 1980, Trudinger 1979), ou seja, condições que sejam favoráveis ao desenvolvimento destes organismos.

A formação de sedimentos sapropélicos ocorre quando a matéria orgânica é depositada em águas de fundo com deficiência substancial em oxigênio (Love 1967). Em virtude da inexistência de organismos bentônicos nestas regiões, causada pela toxicidade do  $H_2S$  e ausência de  $O_2$ , a preservação de estruturas sedimentares primárias é normalmente mantida. A falta de bioturbação, por outro lado, age como um fator limitante à difusão dos sulfatos dissolvidos na água do mar para dentro dos sedimentos argilosos, restringindo progressivamente a atividade das bactérias redutoras do sulfato progressivamente de acordo com a profundidade nestes sedimentos (Demaison & Moore 1980).

Em virtude da preferência das bactérias redutoras do sulfato pelo isótopo do S mais leve ( $S^{32}$ ), é criado no ambiente o fracionamento isotópico deste elemento. O isótopo

mais leve do enxofre ( $S^{32}$ ) é enriquecido no  $H_2S$  gerado por estas bactérias, enquanto que as soluções de sulfato residual do meio, onde se realizam estas reações, se enriquecem em  $S^{34}$  (Love 1967, Krouse & McCready 1979b). Wedepohl (1981) reporta um enriquecimento em  $S^{32}$  ( $\delta S^{34} - 30$  a  $- 35\%$ ) nos sulfetos de metais do Kupferschiefer, bem como sulfato residual com elevado teor em  $S^{34}$  ( $\delta S^{34} + 11$  a  $+ 26\%$ ).

A camada anóxica no sedimento orgânico, onde efetivamente é produzido  $H_2S$  por organismos, é limitada em sub-superfície não pela falta de nutrientes e matéria orgânica, mas pela exaustão gradativa com a profundidade do sulfato receptor de elétrons. A partir de um nível de concentração mínima de sulfato na coluna sedimentar, os processos fermentativos passam a dominar amplamente na biodegradação da matéria orgânica, cujas bactérias produtoras do metano passam a desempenhar um importante papel (Baas Becking *et al.* 1960). Nesta região, os grupos carboxílicos ( $CO_2$ ) e ácidos orgânicos desempenham a função de receptores de elétrons (Demaison & Moore 1980, Rice & Claypool 1981), gerando como subproduto o  $CH_4$  (metano).

O  $H_2S$  residual contido nos poros pode ser consumido gradualmente nas reações diagenéticas à medida em que os metais calcófilos forem sendo liberados da fase sólida para as soluções envolventes. O Fe, por ser o metal mais abundante, reage de imediato com o radical sulfídrico (Bailey 1977), precipitando-se entre os grãos sob a forma de *FeS-troilita* ou *mackinawita* (Taylor 1982, Love 1967, Trudinger 1981), que no decorrer da diagênese será enriquecido em S à medida em que evolui a sua recristalização final para a forma de  $FeS_2$  (Sweeney & Kaplan 1973).

**Fisiografia do fundo da bacia e densidade do fluido mineralizante** O comportamento dinâmico dos fluidos exalantes no fundo do mar é detalhadamente discutido por Sato (1972), Turner & Gustafson (1978) e Solomon & Walshe (1979).

Os fluidos exalantes de fontes lineares é a mais provável forma de ocorrência em ambientes naturais (Turner & Gustafson 1978), seja através de fraturas ou zonas de intersecção das camadas sedimentares contra paleoaltos do embasamento.

As águas conatas apresentam salinidades muito variáveis, sendo normalmente crescentes com a profundidade (Bailey 1977, Dunham 1970, Hitchon 1977). Em campos de óleo, têm sido registradas salinidades de águas conatas de até 350.000 ppm (Dunham 1970). Estas águas de formação, por serem mais densas do que as águas da bacia, são expelidas graças ao momento inicial criado por um gradiente hidráulico estabelecido nos aquíferos (Turner & Gustafson 1978).

Em um processo exalativo, duas situações distintas poderão ocorrer, tendo em vista as diferenças de densidades entre os fluidos exalados e as águas da bacia (Fig. 5). Em situações onde o fluido exalado for mais denso, a fisiografia de fundo da bacia é importante do ponto de vista de espalhamento ou acúmulo destas salmouras (Taylor 1982). A presença de depressões ou de declividades de fundo pode condicionar um maior ou menor grau de espalhamento das salmouras, determinando, por conseguinte, a extensão da área mineralizada. As depressões agem no sentido de acumular as salmouras densas metálicas impedindo o seu espa-

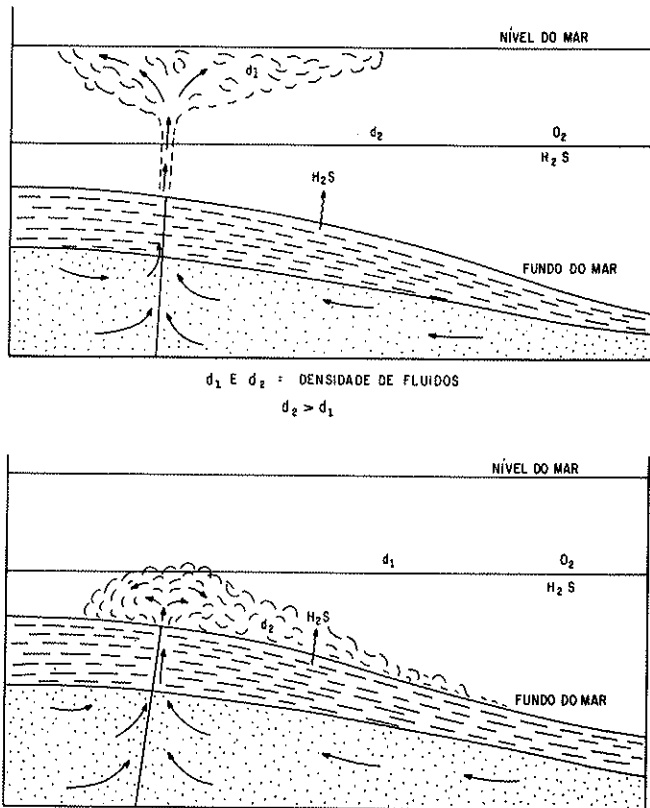


Figura 5 - Comportamento hidrodinâmico de fluidos em função de suas densidades

lhamento generalizado. Esta situação favorece um maior acúmulo de sulfatos de metais nos sedimentos, em virtude do aumento na taxa de precipitação de sulfetos de metais, proporcionado pelo incremento local na coluna do fluido mineralizante acumulado nas depressões.

As salmouras densas metalíferas depositam a sua carga de metais calcófilos através da interação dos metais com o  $H_2S$  gerado nos sedimentos sapropélicos, que se difunde continuamente através destas salmouras. A taxa de precipitação de sulfetos aumenta com o incremento na coluna do fluido metalífero. Neste caso, o tempo de difusão dos radicais sulfídricos através destas salmouras é também proporcionalmente aumentado, induzindo, desta forma, uma maior probabilidade de ocorrência da reação com os metais calcófilos presentes na solução por onde se processa a difusão do  $H_2S$ .

Uma fase sulfetada inicialmente formada só permanecerá estável em zonas onde os íons mais calcófilos já tiverem sido removidos ou diminuída sua atividade na solução (Barnes 1975, Perel'Man 1967).

A fisiografia de fundo desempenha, neste sentido, um importante papel na configuração dos depósitos de sulfetos de natureza sindeposicional, onde as depressões constituem os locais mais favoráveis ao acúmulo de depósitos com mais alto teor em sulfetos de metais (maior razão sulfetos/sedimentos).

A deposição de sulfetos de metais nas depressões, em termos econômicos expressivos, requer que as salmouras nestes sítios sejam continuamente renovadas, assegurando desta forma a manutenção do teor de metal que está sendo con-

tinuamente retirado da solução por precipitação. Caso o período de quiescência exalativa seja suficientemente longo que permita a precipitação de toda a carga de metais calcófilos contida nas salmouras das depressões, um pequeno zoneamento vertical será configurado em virtude da precipitação seletiva dos sulfetos de metais nesta situação particular. Este zoneamento mineral inicia pela deposição dos sulfetos menos solúveis (metal de maior afinidade com o S), culminando com a deposição dos mais solúveis (Strakhov 1970) nos níveis mais superiores do pacote sedimentar.

As salmouras metalíferas nas depressões tendem a assumir um caráter estratificado onde a densidade e temperatura dos fluidos são decrescentes para o topo do reservatório (Turner & Gustafson 1978). A retirada contínua do sulfeto menos solúvel (Cu) por precipitação promove um decréscimo proporcional deste metal em direção ao topo da coluna de salmoura, onde os metais menos calcófilos (Pb e Zn) ainda se encontram dissolvidos. Com a continuidade do processo exalativo, as salmouras preencherão e extravasarão a depressão, continuando a fluir declive abaixo onde depositarão progressivamente os metais restantes sob a forma de sulfetos, obedecendo uma ordem crescente de suas solubilidades. Este mecanismo daria origem, assim, a uma configuração zonada dentro de cada horizonte mineralizado (vide fig. 1).

A diferença de densidade entre o fluido mineralizante e as águas da bacia condiciona o comportamento hidrodinâmico entre os fluidos (Sato 1972). Fluidos exalantes com densidades menores que a densidade das águas de uma bacia, tenderão a flutuar no corpo d'água, misturando-se rapidamente com as águas mais superficiais e oxidantes, dispersando sua carga de metais neste ambiente à medida em que a interação entre os fluidos se completa (vide fig. 5). Na zona de mistura entre as soluções (ambientes superficiais oxidantes), os metais básicos tenderão a formar compostos oxidados insolúveis (carbonatos, hidróxidos, sulfatos e óxidos) que precipitam de maneira dispersa nos sedimentos sapropélicos de fundo. Processos diagenéticos posteriores tenderão a substituir estes compostos pelos sulfetos correspondentes. Este mecanismo pode conduzir à formação de uma extensa área localizada ao redor do ponto exalativo com teores mais altos em metais sem, entretanto, conduzir à formação de depósitos em níveis econômicos.

As irregularidades de fundo, com desenvolvimento de inúmeras depressões, são particularmente comuns em bacias tipo *rift* e marginais, onde o controle destas feições é quase inteiramente tectônico. As feições fisiográficas do fundo da bacia podem condicionar também as áreas ou regiões onde são estruturados os pontos exalativos. Particularmente importantes são os paleoaltos do embasamento (White 1971, Tarling 1973) que constituem elevações ao tempo de deposição dos sedimentos em processo de mineralização.

As mineralizações do *Kupferschiefer* parecem ter sido controladas por este tipo específico de estrutura. As regiões do Harz, de Thüringer Wald e de Flechtinger Höhenzug constituíam paleoaltos ao tempo de deposição dos folhelhos negros mineralizados do *Kupferschiefer* (Brongersma-Sanders 1965, Jung & Kinitzschke 1976). A disposição dos *trends* mineralizados mostra um arranjo em torno destes altos, nos quais o zoneamento mineral dos sulfetos metálicos se faz a partir dos sulfetos menos solúveis, nas partes marginais, até os mais solúveis em direção às porções distais destas estruturas.



**CONCLUSÕES** Os depósitos de sulfetos de metais base, tipo folhelho negro, são formados ao tempo de deposição da rocha encaixante (*sinsedimentares*).

A salmoura conata constitui o principal fluido mineralizante. Os metais calcófilos incorporados nestas soluções são retirados da fase sólida das unidades sedimentares e transportados principalmente sob a forma de cloretos complexos até as zonas de descarga em fundo de bacias euxínicas (anóxicas) enriquecidas em H<sub>2</sub>S.

A energia necessária para que seja processada a exalação das salmouras conatas é predominantemente térmica. Em áreas geopressurizadas, o acréscimo na pressão hidrostática pode acelerar o processo de expulsão dos fluidos conatos, induzindo uma maior razão de fluxo nos terminais exalativos.

A temperatura de formação do fluido mineralizante não atinge a faixa de redução térmica do enxofre ( $\cong 200^{\circ}\text{C}$ ), ou seja, o sulfato porventura contido nas água conatas é mantido como tal durante todo o processo de formação do fluido mineralizante.

As bacias sedimentares com maiores potencialidades de conterem mineralizações sulfetadas *sinsedimentares* são aquelas formadas em ambientes tectônicos de acreção ou de consumo de placas tectônicas (bacias do tipo *rift* e bacias de *arcos magmáticos* e *arcos de ilha*) onde a ocorrência de fluxos térmicos anormais é particularmente acentuada.

Muitas mineralizações de sulfetos do tipo *Mississippi-Valley* apresentam estreita relação com depósitos estratiformes de sulfetos do tipo folhelhos negros. Estes depósitos mostram feições que sugerem vinculações comuns a um mesmo evento mineralizante.

Ao contrário do que acontece normalmente com os depósitos de sulfetos vulcanogênicos, nos depósitos de sulfetos *sinsedimentares* os canais terminais de exalação não são preenchidos com sulfetos (*stock-work*) e nem apresentam alterações hidrotermais significativas.

As feições estruturais mais importantes no condicionamento de sítios mineralizados são os grandes lineamentos de fraturas ou falhas localizadas em zonas marginais e os arcos estruturais ou paleoaltos do embasamento. Os folhelhos negros adjacentes a estas feições tornam-se áreas potencialmente favoráveis à ocorrência de mineralizações sulfetadas.

Os *red beds* constituem as melhores fontes de metais básicos. Os metais contidos nestas seqüências são de fácil transferência às soluções envolventes, favorecendo a formação de fluidos conatos com elevados teores em metais. Neste particular, é de grande importância a constituição litológica e, portanto, química das áreas fontes que alimentam com seus sedimentos as bacias onde são depositadas as seqüências de *red beds*, controlando, por conseguinte, o conteúdo e tipos de metais distribuídos nestas formações.

**Agradecimentos** O autor deseja expressar os seus agradecimentos à Petrobrás Mineração S.A. — Petromisa pela permissão concedida à publicação deste trabalho, bem como o seu reconhecimento de apreço a seus colegas que contribuíram com idéias e informações a este estudo.

O autor deseja também registrar o seu agradecimento a Sra. Hilda Saldanha Pinto pelo paciente e dedicado trabalho de datilografia e ao Sr. Elcio Rosa de Lima pelo esmero na elaboração dos desenhos apresentados.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, G.M. — 1975 — Precipitation of Mississippi Valley-Type Ores. *Econ. Geol.*, 70: 937-942.
- BASS BECKING, L.G.M., KAPLAN, I.R. & MOORE, D. — 1960 — Limits of the natural environment in terms of pH and oxidations — reductions potentials. *Jour. Geol.*, 68: 243-284.
- BASS BECKING, L.G.M. & MOORE, D. — 1961 — Biogenic Sulfides. *Econ. Geol.*, 56: 259-272.
- BAILEY, N.J.L. — 1977 — Hydrocarbon and hydrogen sulphide generation in early diagenesis and by thermal maturation. In: Forum on Oil and Ore in Sediments, 1977. *Proceedings*. . London, Imperial College, p. 93-107.
- BARNES, H.L. — 1975 — Zoning of Ore Deposits: Types and Causes. *Trans. Royal Soc. Edinburgh*, 69: p. 295-311.
- BRONGERSMA-SANDERS, M. — 1965 — Metals of Kupferschiefer supplied by normal sea water. *Geologische Rundschau*, 55: p. 365-375.
- BRONGERSMA-SANDERS, M. — 1968 — On the Geographical Association of Strata-Bound Ore Deposits with Evaporites. *Minerallium Deposita* (Berlin), 3: 286-291.
- BROWN, A.C. & TRAMMELL, J.W. — 1966 — Zoning of the White Pine copper deposit, Ontogonon Co., Michigan. *Econ. Geol.*, 61: 1308-1332.
- CARPENTER, A.B.; TROUT, L. & PICKETT, E.E. — 1974 — Preliminary Report on the origin and chemical evolution of lead and zinc-rich oil field brines in Central Mississippi. *Econ. Geol.*, 69: 1191-1206.
- CATHLES, L.M. — 1981 — Fluid Flow and Genesis of Hydrothermal Ore Deposits. *Econ. Geol.*, 75th Ann. Vol., p. 424-457.
- CHAPMAN, R.E. — 1981 — Geology and water: an introduction to fluid mechanics for geologists. *Develop. App. Earth Sci.*, The Hague, 228 p.
- DEGENS, E.T., *et al.* — 1978 — Varve chronology: estimated rates of sedimentations in Black Sea deep basin. *Deep. Sea Drilling Project*, Initial Report, 42: p. 499-508.
- DEGENS, E.T. & ROSS, D.A. — 1976 — Strata-bound metalliferous deposits found in or near active rifts. In: WOLF, K.H. Ed. *Handbook of Strata-bound and stratiform ore deposits*. 4, p. 165-202, Amsterdam, Elsevier.
- DEMAISON, G.J. & MOORE, G.T. — 1980 — Anoxic environments and oil source bed genesis. *AAPG Bull.*, 64: 1179-1209.
- DICKINSON, G. — 1951 — Geological aspects of abnormal reservoir pressures in the Gulf Coast region of Louisiana, USA. *AAPG Bull.*, 37: 410-432.
- DIETRICH, G. — 1963 — *General Oceanography*. New York, John Wiley, 588 p.
- DOE, B.R.; HEDGE, C.E. & WHITE, D.E. — 1966 — Preliminary investigation of the source of lead and strontium in deep geothermal brines underlying the Salton Sea geothermal area. *Econ. Geol.*, 61: 462-483.
- DUNHAM, K.C. — 1964 — Neptunist concepts in ore genesis. *Econ. Geol.*, 59: p. 1-21.
- DUNHAM, K.C. — 1970 — Mineralization by deep formation waters: a review. *Inst. Min. Metall.*, 76: B127-B136.
- ERLICH, H.L. — 1981 — *Geomicrobiology*. New York, Marcel Dekker, 393 p.
- FERREIRA, J.C. — 1979 — A geoquímica orgânica na exploração do petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 1., Rio de Janeiro, 1978 — *Anais*. Rio de Janeiro, IBP, 2, p. 1-27 — 1-41.
- FÖRSTNER, U. — 1982 — Chemical forms of metal enrichment in recent sediment. In: AMSTUTZ, G.C. (Ed.) — *Ore genesis; the state of the art*. Berlin, Springer-Verlag. p. 191-199. (Special

- Pub. 2 - Soc. Geol. Appl. Min. Explor.)
- GARLICK, W.G. - 1967 - Special features and sedimentary facies of stratiform sulphide deposits in arenites. In: INTER-UNIVERSITY GEOLOGICAL CONGRESS. 15., England, 1967 - *Proceedings*. . . London, p. 107-169.
- GUNDLACH, H. & MARCHIG, V. - 1982 - Ocean Floor "Metaliferous Sediments" - Two Possibilities for Genesis - In: AMSTUTZ, G.C. ed. *ore genesis; the state of the art*. Berlin, Springer-Verlag, p. 200-210.
- HEKINIÄN, R.; FEVRIER, M.; BISCHOFF, J.L.; PICOT, P. & SHANKS, W.C. - 1980 - Sulfide Deposits from the East Pacific Rise Near 21° N. *Science*, 207, p. 1433-1444.
- HELGESON, H.C. - 1964 - *Complexing and hydrothermal ore deposition*. New York, the Mac Millan. 128 p.
- HELGESON, H.C. - 1970 - A chemical and thermodynamic model of ore deposition in hydrothermal systems. In: Morgan B.A. (Ed.), *50th Anniv. Symposium - Min. Soc. America, Spec. Paper*, vol. 3, p. 155-186.
- HENLEY, R.W. & ELLIS, A.J. - 1983 - Geothermal Systems Ancient and Modern: A Geochemical Review. *Earth-Sci Rev.*, 19: 1-50.
- HIRST, D.M. - 1971 - Consideration of a sedimentary source for the heavy metal content of ore-forming fluids. *Trans. Inst. Min. Metall.*, 80: B1-3.
- HITCHON, B. - 1977 - Geochemical links between oil fields and ore deposits in sedimentary rocks. In: P. Garrard (Ed), *Forum on Oil and Ore in Sediments, 1977. proceedings*. . . London, Imperial College' p. 1-37.
- HUTCHINSON, R.W. - 1973 - Volcanogenic sulfide deposits and their metallogenic significance. *Econ. Geol.*, 68: 1223-1246.
- JENNE, E.A. - 1968 - Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In: Gould, R.F. (Ed.) *Trace Inorganics in Water*. Amer. Chem. Soc. Washington, p. 337-387.
- JUNG, W. & KNITZSCHKE, G. - 1976 - Kupferschiefer in the German Democratic Republic (GDR) with special reference to the Kupferschiefer. Deposit in the Southeastern Harz Forland. In: WOLF, K.H. (Ed) - *Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits*. Amsterdam, Elsevier, v. 6, p. 353-406.
- KROUSE, H.R. & McCREADY, R.G.L. - 1979a - Reductive reactions in the sulfur cycle. In: TRUDINGER, P.A. & SWAINE, D.I. (Ed) - *Biogeochemical cycling of mineral; forming elements*. Amsterdam, Elsevier, p. 315-368.
- KROUSE, H.R. & McCREADY, R.G.L. - 1979b - Biogeochemical Cycling of Sulfur. In: TRUDINGER, P.A. & SWAINE, D.I. (ed) - *Biogeochemical Cycling of Mineral; forming elements*. Amsterdam, Elsevier, p. 401-430.
- LARGE, R.R. - 1977 - Chemical evolution and zonation of massive sulfide deposits in volcanic terrains. *Econ. Geol.* 72: 549-572.
- LEBEDEV, L.M. - 1972 - Minerals of contemporary hydrotherms of Chelekem. *Geochem. Intern.*, 9: 485-504.
- LONG, D.T. & ANGINO, E.E. - 1982 - The mobilization of selected trace metals from shales by aqueous solutions: effects of temperature and ionic strength. *Econ. Geol.*, 77: 646-652.
- LOVE, L.G. - 1964 - Early diagenetic pyrite in fine-grained sediments and the genesis of sulphide ores. In: AMSTUTZ, G.C. - *Sedimentology and ore genesis*. Amsterdam, Elsevier, p. 11-17.
- LOVE, L.G. - 1967 - Sulphides of metals in Recent Sediments. In: INTER-UNIV. GEOL. CONGR., 15, Leicester, 1967. Univ. of Leicester, England. *Proceeding*. . . p. 31-52.
- MEYER, C. - 1981 - Ore - Forming Processes in Geologic History. *Econ. Geol.*, 75th Ann., p. 6-41.
- MITCHELL, A.H.G. & GARSON, M.S. - 1981 - *Mineral deposits and global tectonic settings*. London, Acad. Press. 405 p.
- OHLE, E.L. - 1980 - Some Considerations in Determining the Origin of Ore Deposits of the Mississippi Valley - Type - Part II. *Econ. Geol.*, 75: 161-172.
- PEREL'MAN, A.I. - 1967 - *Geochemistry of Epigenesis*. New York, Plenum Press. 266 p.
- RENFRO, A.R. - 1974 - Genesis of evaporite - associated stratiform metaliferous deposits: A sabkha process. *Econ. Geol.*, 69: p. 33-45.
- RICE, D.D. & CLAYPOOL, G.E. - 1981 - Generation, Accumulations, and Resource Potential of Biogenic Gas. *AAPG Bull.*, 65: 5-25.
- RICKARD, D.T. - 1973 - Limiting Conditions for Synsedimentary Sulfide Ore Formation. *Econ. Geol.*, 68: p. 605-617.
- RIEKE III, H.H. & CHILINGARIAN, G.V. - 1974 - *Compaction of argillaceous sediments*. Amsterdam, Elsevier. 424 p. (Developments in Sedimentology 16)
- ROEDDER, E.H. - 1976 - Fluid inclusion evidence in the genesis of ores in sedimentary and volcanic rocks. In: WOLF, K.H. (ed.) *Handbook of stratabound and stratiform ore deposits*. Amsterdam, Elsevier. 4: 67-110.
- ROUTHIER, P. - 1963 - *Les gisements métallifères; géologie et principes de recherche*. Paris, Masson et Cie. v. 2.
- SADLER, P.M. - 1981 - Sediment accumulation rates and the completeness of stratigraphic sections. *Jour. Geol.*, 89: 569-584.
- SANGSTER, D.F. - 1976 - Possible origins of lead in volcanogenic massive sulfide deposits of calc-alkaline affiliation. In: STRONG, D.F. (ed.) - *Metallogeny and plate tectonics*. s.l., Geol. Assoc. Can. p. 103-104. (Spec. Paper 14)
- SATO, T. - 1972 - Behaviour of ore-forming solutions in esewa-ter. *Mining Geology*, 22: 31-42.
- SAWKINS, F.J. - 1976 - Massive sulfide deposits in relation to tectonics. In: STRONG, D.F. (ed.) - *Metallogeny and Plate Tectonics*. Geol. Assoc. Can. p. 221-242. (Spec. Paper 14)
- SCHNEIDER, H.J. - 1964 - Facies differentiations and controlling factors for the depositional lead-zinc concentration in the Ladinian Geosyncline of the Eastern Alps. In: AMSTUTZ, G.C. (ed.) *Sedimentology and Ore Genesis*. Amsterdam, Elsevier, p. 29-45.
- SHANKS III, W.C. & BISCHOFF, J. - 1980 - Geochemistry, Sulfur Isotope Composition, and Accumulation Rates of Red Sea Geothermal Deposits. *Econ. Geol.*, 75: 445-459.
- SHARP, J.M. - 1978 - Energy and Momentum Transport Model of the Ouachita Basin and its Possible Impact on Formation of Economic Mineral Deposits. *Econ. Geol.*, 73: 1057-1068.
- SILLITOE, R.H. - 1972 - Formation of certain massive sulfide deposits at sites of sea-floor spreadings. *Inst. Ming. Metall. Trans.*, 81B: 141-148.
- SKINNER, B.J.; WHITE, D.F.; ROSE, H.H. & MAYS, P.E. - 1967 - Sulfides associated with the Salton Sea geothermal brine. *Econ. Geol.*, 62: 316-330.
- SMITH, J.W. & CROXFORD, N.J.W. - 1973 - Sulphur isotope ratios in McArthur lead-zinc-silver deposit. *Nature*, 245: 10-12.
- SOLOMON, M. & WALSHE, J.L. - 1979 - The formation of massive sulfide deposits on the sea floor. *Econ. Geol.*, 74: 797-813.
- STANTON, R.L. - 1972 - *Ore petrology*. New York, McGraw Hill. 713 p.
- STRAKHOV, N.M. - 1970 - *Principles of Lithogenesis*. New York, Plenum Pub. v. 3.
- SVERJENSKY, D.A. - 1984 - Oil Field Brines as Ore - Forming Solutions. *Econ. Geol.*, 79: 23-37.
- SWEENEY, R.E. & KAPLAN, I.R. - 1973 - Pyrite framboid formation: Laboratory Synthesis and marine sediments. *Econ. Geol.*, 68: 618-634.
- TARLING, D.H. - 1973 - Metallic Ore Deposits and Continental Drift. *Nature*, 243: 193-196.
- TAYLOR, G.R. - 1982 - A mechanism for framboid formation as illustrated by a volcanic exhalative sediment. *Mineralium Deposta*, (Berlin) 17: 23-36.
- TEMPLE, K.L. & LE ROUX, N.W. - 1964 - Syngeneses of sulfide ores: desorption of adsorbed metal ions and their precipitation as sulfides. *Econ. Geol.*, 59: 647-655.
- TRUDINGER, P.A. - 1979 - The biological sulfur cycle. In: TRUDINGER, P.A. & SWAINE, D.J. (ed.) - *Biogeochemical cycling of mineral, forming elements*. Amsterdam, Elsevier, p. 293-313. (Studies in Environmental Sci., 3)
- TRUDINGER, P.A. - 1981 - Origins of sulphide in sediments. *BRM Jour. Austr. Geol. Geoph.*, 6: 279-285.
- TRUDINGER, P. & CLOUD, P. - 1981 - Sedimentary sulphides. *Nature*, 292: 494-495.
- TRUDINGER, P.A.; LAMBERT, I.B. & SKYRING, G.W. - 1972 - Biogenic Sulfide Ores: A feasibility Study. *Econ. Geol.*, 67: 1114-1127.
- TURNER, J.S. & GUSTAFSON, L.B. - 1978 - The flow of hot saline solutions from vents in the sea floor - Some implications for exhalative massive sulfide and other deposit. *Econ. Geol.*, 73: 1082-1100.
- WEDEPOHL, K.H. - 1971 - "Kupferschiefer" as a Prototype of Syngenetic Ore deposits. In: IAGOD Volume, Meetings IMA

- IAGOD, 1970. Proceedings. . . Tokyo. p. 268-273 (Soc. Min. Geol. Japan, Spec. Issue 3)
- WHITE, D.E. – 1968 – Environments of generation of some base metal ore deposits. *Econ. Geol.*, 63: 301-335.
- WHITE, W.S. – 1960 – The White Pine copper deposit. *Econ. Geol.*, 55: 402-409.
- WHITE, W.S. – 1971 – A Paleohydrologic model for mineralization of the White Pine Copper Deposit, Northern Michigan. *Econ. Geol.*, 66: 1-13.
- WILLIAMS, N. – 1978 – Studies of the base metal sulfide deposits at McArthur River, Northern Territory, Australia. I: The Cooley and Ridge Deposits. *Econ. Geol.*, 73: 1005-1035.

- WOLF, K.H. – 1976 – Ore genesis influenced by compaction. In: CHILINGARIAN, G.V. & WOLF, K.H. (ed.) – *Compaction of coarse, grained sediments*. Amsterdam, Elsevier. v. 2, p. 467-675.
- ZIELINSKY, R.A.; BLOCH, S. & WALKER, T.R. – 1983 – The Mobility and Distribution of Heavy Metals during the Formations of First Cycle Red Beds. *Econ. Geol.*, 78: 1574-1589.

MANUSCRITO

Recebido em 13 de julho de 1984

Revisão aceita em 18 de dezembro de 1984

Tínhamos lá em cima o céu pontilhado de estrelas e costumávamos deitar de costas e contemplá-las, e discutir a respeito de terem sido feitas ou simplesmente acontecido.

*Mark Twain, Huckleberry Finn*