

## **MEYRE JÉSSICA JAMES**

# O depósito de Au-Ag-barita Zacarias, Orógeno Brasília, Brasil Central: mineralização vulcanogênica Toniana associada ao Arco Magmático Goiás

Dissertação de Mestrado Nº 487

Brasília-DF 2022



# O depósito de Au-Ag-barita Zacarias, Orógeno Brasília, Brasil Central: mineralização vulcanogênica Toniana associada ao Arco Magmático Goiás

## **MEYRE JÉSSICA JAMES**

Dissertação apresentada à Universidade de Brasília, como requisito parcial do Programa de Pós-Graduação em Geologia para a obtenção do título de Mestre em Geologia.

Área de Concentração: Prospecção e Geologia Econômica

Orientador: Prof. Dr. Claudinei Gouveia de Oliveira

### **Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Claudinei Gouveia de Oliveira - Orientador (IG/UNB)

Profa. Dra. Maria Emília Schutesky - Membro interno (IG/UNB)

Prof. Dr. Pedro Maciel de Paula Garcia - Membro externo (UFMT)

## Brasília-DF 2022

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

JJ28d JJ28d O depósito de Au-Ag-barita Zacarias, Orógeno Brasília, Brasil Central: mineralização vulcanogênica Toniana associada ao Arco Magmático Goiás / Meyre Jéssica James; orientador Claudinei Gouveia de Oliveira. -- Brasília, 2022 80 p. 1. Depósito de sulfeto maciço vulcanogênico rico em ouro. 2. Orógeno Brasília. 3. Arco Magmático Goiás. 4. Neoproterozoico. I. Gouveia de Oliveira, Claudinei, orient. II. Título.

#### AGRADECIMENTOS

À minha mãe Maria Elizabeth e meus irmãos por todo o amor, apoio e incentivo em todas as etapas da minha vida.

À Universidade de Brasília (UnB) junto ao Programa de Pós-Graduação em Geologia do Instituto de Geociências (IG) pela infraestrutura e ensino.

Aos coordenadores e técnicos do laboratório de laminação, microscopia, microssonda, isótopos estáveis e geocronologia da UnB.

Ao Prof. Dr. Claudinei Gouveia de Oliveira pela orientação, paciência e confiança durante esse período de muito aprendizado para mim.

Ao Igor Praxedes que me acompanhou e auxiliou em todas as etapas deste trabalho.

À empresa Amarillo Gold pelo apoio durante a fase de campo.

Aos companheiros da pós-graduação Adriana, Tayla, Luís (Sput), Julia, Pedro Victor, Gabriel Moizinho e Yuri que me ajudaram de alguma forma na construção desta pesquisa.

Ao Ítalo pelo companheirismo no período em que morei em Brasília.

Aos amigos Ellen, João, Josue, Daniel pelas palavras de incentivo.

Ao Eduardo Brentano que me auxiliou nos momentos de ansiedade durante a pandemia.

Aos professores do PPG Geologia da UnB que tive contato ao longo das disciplinas, que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos meus professores e amigos Aderson e Valéria pelo incentivo aos estudos e apoio na chegada em Brasília.

Ao Mateus pela disponibilidade na preparação das amostras para datação.

À UNIFESSPA, em especial o professor Ari por ter disponibilizado o microscópio para descrição em Marabá durante a pandemia.

À CPRM-Belém pelas imagens de catodoluminescência produzidas no Laboratório MEV da CPRM-Belém.

*O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001* 

#### **RESUMO**

O depósito de Au-Ag-barita Zacarias (com reserva total em 650.000 t a 4,4 g/t Au, 48 g/t Ag e 10% de barita) é definido por mineralização de sulfetos vulcanogênica rica em ouro (Au-VMS) hospedada em rochas neoproterozoicas da sequência meta-vulcanossedimentar Mara Rosa, Arco Magmático Goiás, Brasil Central. Esse depósito faz parte de um importante orógeno acrescionário com evolução tectônica entre ca. 900 e 600 Ma durante a orogenia Brasiliana-Pan Africana. Neste trabalho, apresentamos um quadro detalhado da geologia do depósito bem como informações da química mineral de filossilicatos e da geoquímica isotópica de enxofre, além da geocronologia U-P em zircão. O depósito de Au-Ag-barita Zacarias possui geometria lenticular concordante com encaixantes representadas por anfibolitos, metavulcânicas félsicas, gnaisses tonalíticos, gonditos e pegmatitos. A zona mineralizada é caracterizada por lentes de barita quartzito e barita-muscovita quartzito com sulfetos disseminados representados por pirita, esfalerita, calcopirita e galena. Texturas identificadas nos sulfetos são caracterizadas por recristalização/annealing, incluindo crescimento dos grãos de cristais euédricos, formadas em resposta aos processos deformacionais dúcteis-rúpteis no metamorfismo regional. Apesar do depósito ter sofrido intensa deformação e metamorfismo de fácies anfibolito, sobreposto do retrometamorfismo de fácies xisto verde, foram definidas as seguintes assembleias de alteração: (i) quartzo-biotita com a presença de pirita disseminada; (ii) cianita-muscovita-flogopitaquartzo com pirita ± calcopirita disseminada; (iii) clorita-flogopita-quartzo com pirita ± calcopirita disseminada e agregados (blebs) de pirita; (iv) flogopita-clorita-quartzo com gahnita +pirita  $\pm$  calcopirita-pirrotita-esfalerita disseminadas. Nesse contexto, essas assembleias foram interpretadas como produtos de alteração hidrotermal ricos em Al2O3 e MgO, similares a alterações sinvulcânicas fílica-clorítica e, possivelmente, argílica. Os dados de U-Pb LA-ICP-MS em zircão fornecem idade de 908,3±7,4 para metavulcânica félsica (granada-biotita gnaisse de granulação fina), sugerindo que a mineralização está associada ao magmatismo Toniano do estágio Intra-Oceânico do Arco Magmático Goiás. Zircões obtidos em amostra de intrusiva félsica (quartzo-diorito gnaisse) no depósito apresentou idade de cristalização de  $634,2 \pm 5,4$ Ma. Esta idade é associada aos últimos eventos deformacionais e metamórficos ocorridos no Orógeno Brasília. Além da presenca de barita, informações da química das micas do depósito Zacarias exibem concentrações elevadas de bário em muscovita (5,75-6,96 % BaO) e flogopita (2,20-3,36 % BaO), comuns em ambientes hidrotermais de assoalho oceânico. As composições isotópicas de enxofre ( $\delta^{34}$ S) da pirita em barita quartzito (2,8-3,3%) e barita-muscovita quartzito (4,4-7,2‰) são consistentes com enxofre derivados da redução termoquímica do sulfato (RST) e lixiviados de rochas magmáticas e/ou fluidos magmático-hidrotermal. Ao combinar esses novos dados com estudos anteriores, propomos que a mineralização do depósito Zacarias provavelmente ocorreu durante o período extensional nos estágios iniciais de sinsubducção que formou o Sistema Arco Intra-Oceânico Mara Rosa, parte do Arco magmático Goiás. O depósito de Au-Ag-barita Zacarias passou por processos de deformação e metamorfismo similares a vários depósitos VMS mundiais. Nesse sentido, os resultados apresentados aqui são relevantes não apenas para o depósito Au-Ag-barita Zacarias, mas também para outros depósitos Au-VMS globalmente.

Palavras-chave: VMS rico em ouro; Neoproterozoico; Arco Magmático Goiás; Orógeno Brasília

#### ABSTRACT

The Zacarias Au-Ag-barite deposit (with total reserve of 650,000 t at 4.4 g/t Au, 48 g/t Ag and 10% barite) is gold-rich volcanogenic sulfide mineralization (Au-VMS) hosted in Neoproterozoic rocks of the Mara Rosa metavolcano-sedimentary sequence, Goiás Magmatic Arc, central Brazil. This arc is part of Brasília accretionary Orogen, with a tectonic evolution between ca. 900 and 600 Ma during the Brasiliano Orogeny. In this study, we combine mineral chemistry, zircon U-Pb geochronology, and sulfur isotopes geochemistry to constraints the nature and evolution of the Zacarias deposit. The Zacarias Au-Ag-barite deposit has a lenticular geometry, concordant with the country rocks represented by amphibolites, felsic metavolcanics, tonalitic gneisses, gondites, and pegmatites. The orebodies comprise barite-quartzite and baritemuscovite quartzite lenses with fine-grained sulfides disseminations (pyrite, sphalerite, chalcopyrite, and galena). The sulfides textures are results of recrystallization/annealing, including increase in grain size growth of euhedral crystals, probably formed in response to ductile-brittle deformation processes associated with regional metamorphism. Despite deformation and metamorphism under amphibolite and superimposed by greenschist facies, the following hydrothermal assemblages are identified in the deposit: (i) quartz-biotite assemblage with disseminated pyrite, (ii) kyanite-muscovite-phlogopite-quartz with disseminated pyrite  $\pm$ chalcopyrite, (iii) chlorite-phlogopite-quartz with disseminated pyrite  $\pm$  chalcopyrite and blebs of pyrite, and (iv) garnet-phlogopite-chlorite-quartz with disseminated pyrite  $\pm$  chalcopyritepyrrhotite-sphalerite. In this context, these mineral assemblages are interpreted as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO-rich hydrothermal alterations, analogous to the phyllic-chloritic and, possibly argillic, in synvolcanic alterations. Zircons from a felsic metavolcanic rock (fine-grained garnet-biotite gneiss) yielded a U-Pb crystallization age of 908.3±7.4 Ma, suggesting that mineralization is associated with the Tonian Intra-Oceanic Arc magmatism. A felsic intrusive rock (quartzdiorite gneiss) yielded a crystallization age of  $634.2 \pm 5.4$  Ma, associated with the last deformational and metamorphic events that took place in the Brasília Orogen. In addition to barite, mineral chemistry analyses of micas reveal significant concentrations of barium in muscovite (5.75-6.96 wt.% BaO) and phlogopite (2.20-3.36 wt.% BaO), common in seafloor hydrothermal environments. The  $\delta^{34}$ S sulfur isotopic compositions of pyrite from barite quartzite (2.8-3.3‰) and barite-muscovite quartzite (4.4-7.2‰) are consistent with sulfur derived from thermochemical sulfate reduction (TSR) and sulfur leached from igneous wall rock and/or derived from magmatic-hydrothermal fluids. By combining these new insights with those of previous studies, we propose that the Au-Ag-barite Zacarias deposit mineralization developed during the extensional period in the initial stages of syn-subduction (possible forearc basin) that formed the Mara Rosa Intra-Oceanic Arc System, Goiás Magmatic Arc. The Zacarias Au-Ag-barite deposit underwent deformation and metamorphism processes similar to several VMS deposits worldwide. In this context, the results are not only relevant for the Zacarias Au-Ag-barite deposit but also other Au-VMS deposits globally.

Keywords: Au-rich VMS; Neoproterozoic; Goiás Magmatic Arc; Brasília Orogen

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
RESUMO	5
ABSTRACT	00
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE TABELAS - ARTIGO	11
LISTA DE SIMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIAÇÕES	12
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	
1. INTRODUÇÃO	
1.1 Apresentação e objetivos	
1.2 História do depósito	12
1.3 Localização e vias de acesso	
1.4 Depósitos de sulfetos maciços vulcanogênicos (VMS)	15
1.4.1 Classificação	15
1.4.2 Ambiente de formação e geometria do depósito	17
1.4.3 Modelos genéticos e implicações para a fonte e enriquecimento do ouro	20
1.5 Atividades desenvolvidas	
1.5.1 Pesquisa bibliográfica	22
1.5.2 Trabalhos de campo	
1.5.3 Petrografia	
1.5.4 Química mineral	
1.5.5 Geocronologia U-Pb em zircão	23
1.5.6 Isótopos estáveis	23
1.6. Contexto geológico regional	
1.6.1 O Arco Magmático Goiás	25

**CAPÍTULO II - ARTIGO** "O depósito de Au-Ag-barita Zacarias, Arco Magmático Goiás, Brasil Central: Mineralização vulcanogênica Neoproterozoica no contexto do Gondwana Ocidental "

1. Introdução	
2. Contexto geológico regional	
2.1 Arco Magmático Goiás	
3. Procedimentos analíticos	
3.1 Química mineral	
3.2 Geocronologia U-Pb em zircão	

3.3 Isótopos estáveis	37
4. Geologia do depósito Au-Ag-barita Zacarias	
5. Mineralização de Au-Ag-barita Zacarias	42
5.1 Zona mineralizada	43
5.2 Alteração hidrotermal e metamorfismo	46
6. Geocronologia U-Pb	48
7. Química mineral de filossilicatos	53
8. Isótopos estáveis	
9. Discussão	59
9.1 Mineralização vulcanogênica metamorfizada	59
9.2 Significado dos minerais ricos em bário	61
9.3 Origem do reservatório de enxofre	62
9.4 Classificação e contexto geotectônico do depósito Au-Ag-barita Zacarias	65

# CAPÍTULO III - CONCLUSÃO

CONSIDERAÇÕES FINAIS	
REFERÊNCIAS	70

#### LISTA DE FIGURAS

Fig. 1. Mapa de Localização da área de estudo com as principais cidades, vias de acesso e depósito Fig. 2. *Pit* a céu aberto inundado da mina Zacarias......14 Fig. 3. Pit a céu aberto inundado da mina Zacarias, com vista de cima do "Lago Azul de Mara Rosa". Fig. 4. Diagrama de classificação para o depósito Au-Ag-barita Zacarias, comparado com depósitos VMS mundiais. Círculo vermelho representa o depósito Zacarias, com base no teor de ouro e tonelagem. Modificado de Mercier-Langevin et al. (2011); dados do depósito Zacarias de Poll (1994)......16 Fig. 5. Depósitos VMS em ambientes tectônicos divergentes (dorsais mesoceânicas e bacias de backarc) e convergente (subducção relacionada a arcos de ilha e arco de margem continental) (Schulz, 2010). Fig. 6. Modelo esquemático do depósito de sulfeto de TAG moderno na Dorsal Mesoatlântica representando seção transversal clássica de um depósito VMS, com lentes concordantes de sulfeto semimaciço a maciço, sustentadas por um sistema discordante de veios stockworks e halos de alterações Fig. 7. Ambiente geológico e alterações hidrotermais associadas ao Au-VMS de alta sulfetação em Fig. 8. a) Localização do Orógeno Brasília na porção central da Província Tocantins; b) Mapa geológico regional com as divisões do Orógeno Brasília (Fuck et al., 1994)......25 Fig. 9. Mapa geológico do Arco Magmático Mara Rosa mostrando as sequências metavulcânicasmetassedimentares Mara Rosa (900-800 Ma) e Santa Teresinha (670-600 Ma) e os depósitos de ouro 

#### LISTA DE FIGURAS - ARTIGO

Fig. 1. a) Localização do Orógeno Brasília na porção central da Província Tocantins; b) Mapa geológico Fig. 2. Mapa geológico do Arco Magmático Mara Rosa mostrando as sequências metavulcânicasmetassedimentares Mara Rosa (900-800 Ma) e Santa Teresinha (670-600 Ma) e os depósitos de ouro Fig. 3. Mapa Geológico do depósito Au-Ag-barita Zacarias, incluindo unidades litológicas, principais estruturas e antiga mina a céu aberto do corpo de minério sul. Modificado de Poll (1994) e Western Fig. 4. Mapa geológico interpretativo dos corpos de minério central e sul, exibindo uma fina lente concordante de 1,0 metro de espessura de sulfeto maciço (MS) no depósito de Au-Ag-barita Zacarias. Fig. 5. As principais rochas encaixantes do depósito Au-Ag-barita Zacarias: a) metavulcânica máfica representada por anfibolito; b) fotomicrografia do anfiolito exibindo porfiroblastos de anfibólio com ~8mm e plagioclásio levemente alterado para sericita, em XPL; c) metavulcânica félsica constituída por granada-biotita gnaisse fino exibindo bandamento dispostos paralelos à foliação regional; d) fotomicrografia do granada-biotita gnaisse fino mostrando granadas euédricas a subédricas com inclusões de quartzo, em PPL; e) afloramento de gonditos próximo à área do depósito; f) aspectos microscópicos do gondito, exibindo leve bandamento composicional de agregados de cristais individuais de granada, magnetita e quartzo, em PPL; g) ortognaisse com bandamento composicional característico; e h) fotomicrografia do gnaisse quartzo-diorítico exibindo anfibólio poiquiloblásticos com inclusões de quartzo e clorita como pseudomorfos de biotita, em XPL;. Amp - anfibólio, Bt - biotita, Fig. 6. Aspectos macroscópicos e variações das rochas que compõem a zona mineralizada do depósito Au-Ag-barita Zacarias. a) barita-muscovita quartzito de cor verde brilhante, exibindo bandas ricas em muscovita e barita, quartzo e pirita; b) fotomicrografia da barita-muscovita quartzito com destaque para as lamelas de muscovitas orientadas em meio a matriz de quartzo e barita, em XPL; c) barita quartzito com predominância de barita e sulfetos disseminados; d) fotomicrografia da barita quartzito destacando a predominância de barita anédrica, em PPL. e) barita-muscovita quartzito em contato com o quartzobiotita xisto; e f) barita quartzito com predominância de quartzo e sulfetos abundantes. Amp - anfibólio, 

Fig. 7. Fotomicrografias em luz refletida em barita quartzito e barita-muscovita quartzito destacando aspectos petrográficos dos sulfetos da zona mineralizada: a) e b) Associação de pirita cúbicas e triangulares levemente deformadas, calcopirita e esfalerita incorporada em barita; c) Pirita com microfraturas e textura do tipo annealing com junções tríplices a 120º (círculos contornam pontos de junção tríplice); d) grãos de pirita subédricos com coexistência de esfalerita e calcopirita em contato com barita em uma matriz de quartzo; e) Pirita coexistente com esfalerita e calcopirita em uma matriz quartzosa; e f) textura de exsolução de calcopirita em esfalerita (doença da calcopirita). Brt - barita, Ccp Fig. 8. Aspectos macroscópicos gerais dos xistos aluminosos, com destaque para as assembleias de alteração com sulfetos disseminados: a) quartzo-biotita-pirita; b) cianita-muscovita-flogopita-quartzo (pirita  $\pm$  calcopirita); c) clorita-flogopita-quartzo com pirita  $\pm$  calcopirita disseminada e agregados (*blebs*) de pirita; e d) flogopita-clorita-quartzo com (gahnita + pirita  $\pm$  calcopirita-pirrotita-esfalerita) disseminadas. Em geral, essas rochas exibem micas lepidoblásticas anastomosadas onde os sulfetos em sua maioria seguem a foliação da rocha e exibem domínios granoblásticos ricos em quartzo. Amp anfibólio, Bt - biotita, Ccp -calcopirita, Chl - clorita, Grt - granada, Ky - cianita, Ms - muscovita, Phl -Fig. 9. Mapa geológico do corpo de minério sul do depósito de Au-Ag-barita Zacarias, exibindo assembleia quartzo-biotita (contendo até 0,8 g/t Au) em contato com barita quartzito. Os contatos do barita-quartzito estão sempre associados a pelo menos uma fina camada de xisto aluminoso. Modificado Fig. 10. Diagrama de Concordia por análises de U-Pb LA-ICP-MS da metavulcânica félsica (ZAC-08) Fig. 11. Diagrama de Concordia por análises de U-Pb LA-ICP-MS da intrusiva félsica (ZAC-02) e imagens em CL representativas dos cristais de zircão exibindo os pontos analíticos (círculos vermelhos). Fig. 12. Diagrama de classificação de Tischendorf et al. (2007) para micas potássicas para cianita-Fig. 13. Fotomicrografia do cianita-muscovita-flogopita-quartzo xisto (ZAC 10) com destaque para a muscovita e flogopita rica em bário, em XPL. Ms - muscovita, Phl - flogopita, Qz - quartzo e Ky -Fig. 14. Diagrama binário exibindo a relação inversa entre os principais cátions nas micas do depósito Zacarias. a) e b) mostrando a correlação negativa entre Ba versus Na+K, ilustrando a substituição de Ba Fig. 15. Seção geológica do corpo de minério sul do depósito Au-Ag-barita Zacarias. Modificado de Fig. 16. Composição dos isótopos de enxofre ( $\delta^{34}$ S) da pirita do depósito Au-Ag-barita Zacarias, comparado com os valores de  $\delta^{34}$ S de depósitos VMS antigos e modernos associados com ouro e barita. Fonte dos dados: 1 - este estudo; 2 - Ohmoto (1996); 3 e 4 - Scotney et al. (2005); 5 - Tajeddin et al. (2019); 6 - Green et al. (1981); 7 - Seal et al. (2001); 8 - Gill et al. (2019); 9 - Herzig et al. (1990); 10 -Halbach et al. (1989); 11 - Lein et al. (1993); 12 - Kusakabe et al. (1990) e 13 - de Ronde et al. (2005). Depósitos minerais de Shanks (2014); campo do enxofre magmático de Ohmoto e Goldhabe (1997) e Fig. 17. Variação dos valores de  $\delta^{34}$ S para pirita do depósito de Au-Ag-barita Zacarias com a curva de sulfetos e sulfato da água do mar. Modificado de Chang et al. (2008) e Claypool et al. (1980). Fonte dos dados: 1 - este estudo; 2 - Seal et al. (2001); 3 - Gill et al. (2019); 4 - Green et al. (1981); 5 - Tajeddin 

### LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Síntese dos dados geocronológicos da Sequência Mara Rosa, Arco Magmático Mara Rosa e depósitos associados. Referências: 1-Viana et al.(1995)/ Pimentel et al. (1997); 2-Oliveira et al. (2006);
3-Matteini et al (2010); 4-Diener (2015); 5-Frasca (2015); 6-Oliveira et al (2016); 7- Ferreira (2020).

### LISTA DE TABELAS - ARTIGO

Tabela 1. Resumo dos dados U-Pb LA-ICP-MS para a amostra ZAC-08	51
Tabela 2. Resumo dos dados U-Pb LA-ICP-MS para a amostra ZAC-02.	52
Tabela 3. Análises químicas representativas de muscovita do depósito Au-Ag-barita Zacarias	56
Tabela 4. Análises químicas representativas de flogopita do depósito Au-Ag-barita Zacarias	57
<b>Tabela 5</b> . Valores de isótopos de enxofre ( $\delta^{34}$ S V-CDT‰) da pirita de barita quartzito e	barita-
muscovita quartzito em Au-Ag-barita Zacarias.	58

# LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIAÇÕES

Abreviação instrumentação analítica	Nomenclatura
CL	Catodoluminescência
EDS	Energy Dispersive Spectrometry
EPMA	Electron Probe Microanalyzer
LA-ICP-MS	Laser ablation inductively couple plasma-mass spectrometer
LASON	Laboratório de Microssonda Eletrônica
RF	Radiofrequência
V-CDT	Viena-Canyon Diablo Troilite
WDS	Wavelength Dispersive Spectrometer

Abreviação unidades	Nomenclatura	Abreviação dos minerais	Minerais
a.p.f.u	Átomos por fórmula unitária	Amp	Anfibólio
g/t	Gramas por tonelada	Ag	Prata
Hz	Hertz	Au	Ouro
J/cm <sup>2</sup>	Joules por centímetro quadrado	Brt	Barita
kV	Kilovolts	Bt	Biotita
l/min	Litro por minuto	Сср	Calcopirita
nV	Nanovolts	Chl	Clorita
per mil ou ‰	Partes por mil	Ghn	Gahnita
ppm	Partes por milhão	Grt	Granada
W	Watt	Hbl	Hornblenda
wt. %	Porcentagem em peso	Ку	Cianita
μm	Micrometro	Mag	Magnetita
θ	Teta	Ms	Muscovita
σ	Sigma	Phl	Flogopita
$\delta^{34}S$	Delta <sup>34</sup> S	Pl	Plagioclásio
°C	Graus Celsius	Pyh	Pirrotita
		Ру	Pirita
		Qz	Quartzo
		Sp	Esfalerita

Outras abreviações e nomenclaturas		
BABB	Back-arc basin basalt	
e. g.	Exemplo	
Fig.	Figura	
GO	Goiás	
IG	Instituto de Geociências	
IAT	Island arc tholeiite	
LOTI	Baixo-Ti	
MORB	Middle ocean ridge basalt	
S	Enxofre	
UnB	Universidade de Brasília	
VMS	Volcanogenic massive sulfide	
XPL	Crossed polarized light	
PPL	Plane polarized light	

## CAPÍTULO I

### 1. INTRODUÇÃO

#### 1.1 Apresentação e objetivos

O depósito de Au-Ag-barita Zacarias está localizado no noroeste do estado de Goiás entre as cidades de Mara Rosa e Amaralina. Essa região tem sido uma área importante para as atividades de exploração mineral desde o início dos anos 1970, com consideráveis avanços na pesquisa de depósitos minerais. No contexto geológico, a sequência meta-vulcanossedimentar Mara Rosa associada a intrusões plutônicas tonalíticas a granodioríticas hospedam mineralizações de ouro e cobre de notável relevância econômica, em várias posições estratigráficas, cujos principais depósitos são representados por Au-Ag-barita Zacarias, Cu-Au Chapada e Au Posse (Lacerda, 1986; Arantes et al., 1991; Poll, 1994; Palermo et al., 2000; Oliveira et al., 2004, 2016; Ferreira, 2020), além da presença de pequenos garimpos e prospectos de ouro.

Poll (1994) e empresas privadas, tais como Mineração Colorado Ltd. (BHP Utah) e Western Mining Corporation Ltd. (WMC), realizaram trabalhos a fim de caracterizar a geologia do depósito de Au-Ag-barita Zacarias. No entanto, nenhuma pesquisa até o momento aplicou o estudo integrado à compreensão dos processos que envolve a gênese do depósito.

O presente projeto de mestrado tem como propósito entender a gênese e o controle da mineralização do depósito, através da caracterização geológica, química mineral, geoquímica isotópica e geocronológica do depósito Au-Ag-barita Zacarias. Como objetivos específicos incluem: (i) caracterizar a petrografia e mineralogia das rochas encaixantes e horizonte mineralizado do depósito; (ii) caracterizar a composição da química mineral dos halos de alteração hidrotermal; iii) datar as rochas encaixantes pelo método U-Pb em zircão (iv) definir a geoquímica isotópica de enxofre em pirita e (v) discutir e sugerir, com base nos dados obtidos, os mecanismos geradores da mineralização do depósito de Au-Ag-barita Zacarias, dentro do quadro evolutivo do Arco Magmático Goiás.

Nesse contexto, este estudo é relevante para o entendimento dos principais processos e eventos metalogenéticos que contribuíram para a gênese da mineralização do deposito Au-Agbarita Zacarias. Além disso, a presença de rochas mineralizadas com lentes ricas em Bamuscovita, compõem as únicas ocorrências dessa natureza na sequência metavulcanossedimentardo Arco Magmático Goiás.

Há poucos depósitos VMS desta natureza conhecidos na literatura científica. Diante disso, as descrições e conclusões deste estudo podem auxiliar na interpretação de outros

depósitos Au-Ag-barita VMS metamorfizados, bem como futuros trabalhos exploratórios/ prospectivos.

Este trabalho está organizado em 3 capítulos. O capítulo 1 contém a introdução do trabalho desenvolvido, o estado da arte do conhecimento sobre os depósitos VMS, atividades desenvolvidas e uma revisão da geologia regional. O Capítulo 2 é constituído pelo artigo "*O depósito de Au-Ag-barita Zacarias, Arco Magmático Goiás, Brasil Central: Metalogênese do depósito vulcanogênico Neoproterozoico rico em ouro e barita*". E por fim, o Capítulo 3 compreende as considerações finais da pesquisa.

## 1.2 História do depósito

O depósito de Au-Ag-barita Zacarias foi descoberto em 1987, durante campanha de exploração regional no distrito de Chapada e Mara Rosa, realizada pela Mineração Colorado Limitada (BHP Utah). No início dos anos 1980, a Mineração Colorado havia iniciado atividades de pesquisa mineral na área que incluía os distritos de Chapada e Mara Rosa, nos quais eventualmente conduziu a descoberta dos depósitos de Au-Ag-barita Zacarias e Au Posse. A partir de 1988, a Mineração Jenipapo SA (WMC Mineração Limitada) continuou com os trabalhos exploratórios na área, que culminaram em 1991 com o início da explotação dos corpos de minério Sul e Central no depósito Zacarias. Fatores como o baixo preço do ouro, esgotamento das reservas de alto teor e falta de reservas adicionais próximas à superfície, contribuíram para o fim das operações na mina de Zacarias em 1995 (Amarillo Gold, 2020).

## 1.3 Localização e vias de acesso

O depósito Au-Ag-barita Zacarias está inserido na porção noroeste do estado de Goiás, localizado a 11 km a oeste da cidade de Mara Rosa (Fig. 2 e 3). O acesso principal, a partir de Goiânia, é realizado pela rodovia BR-153, passando por Campinorte GO-239 até Mara Rosa (Fig.1). A partir de Brasília, o acesso à área se dá através das rodovias BR-070, BR-080, BR-153 e GO-239 até Mara Rosa. Cartograficamente, a área se encontra entre os paralelos 13°58''S e 14°60''S e os meridianos 49°15''W e 49°17''W e insere-se na porção sul da carta topográfica 1:100.000 de Muntunópolis SD-22-X-D-IV.



Fig. 1. Mapa de Localização da área de estudo com as principais cidades, vias de acesso e depósito minerais da região.



Fig. 2. Pit a céu aberto inundado da mina Zacarias.



Fig. 3. Pit a céu aberto inundado da mina Zacarias, com vista de cima do "Lago Azul de Mara Rosa".

#### 1.4 Depósitos de sulfetos maciços vulcanogênicos (VMS)

Depósitos de sulfetos maciços vulcanogênicos (VMS), também definidos como sulfetos maciços hospedados por vulcânicas (VHMS), ocorrem em sucessões estratigráficas vulcanosedimentares e são as principais fontes de Zn, Pb, Cu, Ag e Au (Barrie e Hannington, 1999; Franklin et al., 2005; Galley et al., 2007). Esses depósitos são tipicamente caracterizados por acumulações ou lentes de sulfetos semi-maciças a maciças, concordantes, que se formam sobre ou logo abaixo do assoalho oceânico, em ambientes de vulcanismo submarino, por meio de focos de descargas de fluidos hidrotermais ricos em metais *black smokers* ou *white smokers* (Barrie e Hannington 1999; Franklin et al., 2005; Galley et al., 2005; Galley et al., 2007; Hannington, 2014).

Geralmente, o conteúdo médio de ouro nos depósitos VMS convencionais (Zn, Pb e Cu) é baixo (<1 ppm; Mercier-Langevin et al., 2011), entretanto ocorrem depósitos de VMS ricos em ouro que constituem um grupo nesta classe de jazidas polimetálicas (e.g., Mount Morgan, Arnold e Sillitoe, 1989; Lerokis e Kali Kuning, Sewell e Wheatley, 1994; Eskay Creek, Sherlock et al., 1999; Rosebery, Zaw et al., 1999; Horne, Dubé et al., 2007a; La Plata, Chiaradia et al., 2008; Boliden, Mercier-Langevin et al., 2013; distrito de Doyon-Bousquet-LaRonde, Dubé et al., 2014, 2007b; distrito de Flin Flon/Snow Lake, Alexandre et al., 2019). Depósitos como esses são alvos importantes para a exploração mineral, uma vez que seu conteúdo de ouro contribui significativamente para seu valor total, e sua natureza polimetálica os torna menos suscetíveis às flutuações dos preços dos metais (Mercier-Langevin et al., 2011).

A descoberta de fontes hidrotermais no assoalho oceânico que expelem as famosas *black smokers* e *white smokers*, associadas às precipitações de metais preciosos na base no assoalho oceânico, estão entre os avanços científicos mais relevantes do século XX (Corliss et al., 1979). Além disso, a presença de ouro em depósitos de sulfeto maciço do fundo oceânico (SMS), formando-se ativamente através de fontes hidrotermais, sustenta a origem hidrotermal do ouro nesse contexto em muitos depósitos VMS antigos (Hannington et al., 2005, 1993). Os depósitos SMS correspondem aos melhores análogos para compreensão dos processos que envolvem a formação de VMS de diferentes idades. Exemplos de ambientes em que esses depósitos SMS modernos ricos em ouro ocorrem, incluem: o arco intraoceânico de Kermadec, a bacia de Lau, o arco Izu-Bonin, a bacia de *back-arc* Mariana e Manus (Hannington et al., 2005; de Ronde et al., 2011; Fuchs et al., 2019).

#### 1.4.1 Classificação

Os depósitos VMS podem ser divididos de acordo com o conteúdo de metais base, conteúdo de ouro, localidade e natureza das rochas hospedeiras. Poulsen e Hannington (1996)

criaram a definição de VMS "convencionais" vs. VMS "ricos em Au", onde o último apresenta concentração de ouro (em g/t Au) maior que os teores combinados de Cu, Pb e Zn (wt%).

Para Mercier-Langevin et al. (2011), depósitos com >3,46 g/t Au são classificados como "auríferos", independente do conteúdo de metais base, enquanto aqueles com  $\geq$ 31 t de Au são "anômalos" e aqueles com grande tonelagem ( $\geq$ 31 t Au) e alto teor de ouro (> 3,46 g / t Au) são considerados "rico em ouro". Nessa classificação, baseado no teor e tonelagem do minério, o depósito Au-Ag-barita Zacarias pode ser classificado como VMS rico em Au, denominado "aurífero", com mais de 3,46 g/t Au (Fig. 4). Os mesmos autores destacam que muitos depósitos VMS (e.g., Rosebery, Green et al., 1981 e Lerokis e Kali Kuning, Scotney et al., 2005). são caracterizados por zonas de sulfetos disseminados e/ou semi-maciços que podem ser economicamente mais importantes do que as zonas de sulfetos maciços ou ainda em lentes ricas em barita como no depósito de Au-Ag-barita Zacarias.



**Fig. 4.** Diagrama de classificação para o depósito Au-Ag-barita Zacarias, comparado com depósitos VMS mundiais. Círculo vermelho representa o depósito Zacarias, com base no teor de ouro e tonelagem. Modificado de Mercier-Langevin et al. (2011); dados do depósito Zacarias de Poll (1994).

A classificação baseada na composição das rochas hospedeiras proposta por Barrie e Hannington (1999) e refinada posteriormente por Franklin et al. (2005) e Galley et al. (2007) é a mais utilizada para depósitos VMS e são separadas em cinco tipos: (1) *Máfico* - tipo Chipre ou tipo MORB: depósitos do ofiolito de Troodos (e.g., Hannington et al., 1998); (2) *Máficosiliciclástico* ou *pelítico-máfico* - tipo Besshi: distritos de Besshi e Windy Craggy (e.g., Peter e Scott, 1999); (3) *Bimodal-máfico* - tipo Noranda: distritos de Noranda (e.g., Monecke et al., 2017) e Flin Flon (e.g., Alexandre et al., 2019); (4) *Bimodal-félsico* - tipo Kuroko: distrito de Kuroko (e.g., Ohmoto, 1996) e Boliden (e.g., Mercier-Langevin et al., 2013) e (5) *Félsicosiliciclástico* ou *bimodal-siliciclástico* - tipo Bathurst: comumente ricos em folhelhos, distritos de Bathurst (e.g., Carvalho et al., 1999) e Iberian Pyrite Belt (e.g., McClenaghan et al., 2009).

Os primeiros três grupos são hospedados por sequências dominadas por rochas máficas, variando na quantidade de siliciclásticas, sedimentares químicas e félsicas, em ambientes com rochas bimodais-máficas e máficas a ultramáficas essas sequências são comumente juvenis e possuem pouca influência da crosta continental (Piercey, 2011). Em contraste com a ocorrência de rochas félsicas e sedimentares dominantes, dos últimos grupos litoestratigráficos. A variação no substrato (ou seja, crosta juvenil *versus* evoluída) exerce forte influência na petrologia e litogeoquímica do magmatismo félsico e máfico associado com depósitos VMS e seus ambientes de formação (Piercey, 2010, 2011).

## 1.4.2 Ambiente de formação e geometria dos depósitos

Os depósitos de sulfetos maciços vulcanogênicos (VMS) ocorrem associados a rochas vulcânicas, formadas em ambientes tectônicos marinhos, incluindo ambientes extensionais de espalhamento de assoalho oceânico, arcos vulcânicos (oceânico e margem continental) e ambientes relacionados às bacias de *back-arc* (Fig. 5) (Poulsen e Hannington 1996; Schulz 2010). Em escala regional, os depósitos VMS ricos em ouro ocorrem nas mesmas unidades litológicas que os depósitos VMS convencionais (Poulsen e Hannington, 1996).

Os ambientes geotectônicos em que esses depósitos ocorrem, são atribuídos e descritos no contexto de regime de tectônica de placas modernas, no entanto em terrenos arqueanos, não se sabe exatamente como a tectônica de placas se comportava nos estágios inicias da história da Terra (Schulz, 2010). De acordo com Huston et al. (2010), a formação dos depósitos VMS ao longo da história da Terra foi episódica, sendo os depósitos do Arqueano e Proterozoico mais dispersos ou menos preservados. A não preservação desses depósitos provavelmente ocorre em consequência da atividade tectônica impulsionada pela subducção, em que grande parte do antigo assoalho oceânico é subductado, deixando apenas algumas porções remanescentes do fundo do oceânico (Galley et al., 2007).



**Fig. 5.** Depósitos VMS em ambientes tectônicos divergentes (dorsais mesoceânicas e bacias de back-arc) e convergente (subducção relacionada a arcos de ilha e arco de margem continental) (Schulz, 2010).

A geometria dos depósitos VMS pode variar de acordo com os tipos e permeabilidade das rochas hospedeiras e intensidade de fraturamento. Esses depósitos comumente apresentamse em forma vertical, quanto mais pontual for o local de exalação, e são horizontais ou estratiformes quando a exalação tem caráter difusivo ou disseminado. Um exemplo típico e que está sempre associado às características principais dos depósitos VMS é o TAG-26°N (*Trans-Atlantic Geotransverse, site 26°N*), situado na dorsal Mesoatlântica (Fig. 6) (Petersen et al., 2000; Hannington et al., 2005).

Os sistemas de sulfetos maciços vulcanogênicos formam-se na crosta oceânica e/ou continental que contém falhas e fissuras, com calor fornecido por câmaras magmáticas profundas e/ou intrusões subvulcânicas (Barrie e Hannington, 1999; Galley et al., 2007). De maneira geral, esse processo ocorre com a circulação da água do mar provocada pelo calor subjacente, que segue em direção a profundidade da crosta onde há a separação dos metais do substrato das rochas hospedeiras (Ohmoto, 1996; Franklin et al., 2005). Em seguida, a mistura da água do mar/fluido hidrotermal, ricos em metais, ascendem em direção ao assoalho oceânico, através de falhas sinvulcânicas, esses fluidos quentes são descarregados ao longo de chaminés (*black smokers* ou *white smokers*), com temperaturas que variam de ~200-300 °C, podendo atingir ~400 °C (Hannington et al., 1991, 2005; Petersen et al., 2000). A interação dos fluidos enriquecidos em metais com a água do mar e as rochas encaixantes provocam mudanças não apenas na temperatura, mas também no pH e estado de oxidação desses fluidos, contribuindo para a precipitação de sulfetos e ganga (Hannington et al., 1999; Galley et al., 2007; Hannington, 2014). As lentes de sulfetos formadas nesses processos são normalmente sustentadas por uma zona de *stockswork* discordante rica em sulfeto, que caracterizam uma

estrutura *pipe-like* com halos de alterações hidrotermais distintas (Galley et al., 2007; Hannington, 2014). Pressupõe-se ainda, em alguns casos, que soleiras vulcânicas se comportam como motores térmicos que conduzem o fluxo de convecção dos fluidos, sendo alguns depósitos afetados pela entrada de fluido magmático-hidrotermal (Franklin et al., 2005).



**Fig. 6.** Modelo esquemático do depósito de sulfeto de TAG moderno na Dorsal Mesoatlântica representando seção transversal clássica de um depósito VMS, com lentes concordantes de sulfeto semi-maciço a maciço, sustentadas por um sistema discordante de veios stockworks e halos de alterações associados ou "*pipe*" de alteração (Hannington et al., 1995; Galley et al., 2007).

Alguns depósitos VMS ricos em ouro são interpretados como transicionais entre VMS convencionais e depósitos Au-VMS com características epitermais (Fig. 7). Os depósitos de Eskay Creek, Canadá e Mount Lyell, Tasmânia são exemplos clássicos de depósitos de alto teor de ouro em sulfetos polimetálicos, caracterizados por assembleias mineralógicas comuns em depósitos VMS típicos e Au-Ag epitermais (Sherlock et al., 1999; Hannington et al., 1999; Huston e Kamprad, 2001). Essas características são marcadas por alteração argílica avançada metamorfizadas e sílica maciça, indicando fluidos hidrotermais oxidados com pH baixo, que



diferem dos fluidos reduzidos, próximo a neutros a fracamente ácidos (condições de baixa sulfetação), típicos dos depósitos VMS convencionais antigos e modernos (Dubé et al., 2007a).

Fig. 7. Ambiente geológico e alterações hidrotermais associadas ao Au-VMS de alta sulfetação em ambientes hidrotermais (Hannington et al., 1999).

## 1.4.3 Modelos genéticos e implicações para a fonte e enriquecimento do ouro

A origem dos depósitos VMS ricos em ouro tem sido um tema debatido por muitos pesquisadores durante as últimas duas ou três décadas. Os debates incluem, sobretudo, questões ligadas ao tempo de precipitação do ouro, o caráter sinvulcânico ou sintectônico, principalmente em terrenos pré-cambrianos deformados e metamorfizados (Sillitoe et al., 1996; Poulsen e Hannington, 1996; Dubé et al., 2007a; Huston et al., 2010).

Enquanto zinco, chumbo, prata e cobre tendem a se concentrar em partes específicas nesses depósitos, o ouro pode ocorrer de diversas formas em diferentes tipos de minérios, em consequência dos processos de precipitação primária ou remobilização posterior (Huston e Large, 1989). Dois fatores podem explicar a quantidade anômala de metais preciosos primários em depósitos VMS: o primeiro diz respeito a rochas e fluidos enriquecidos em Au e/ou Ag devido a um cenário geodinâmico específico ou herança e/ou entrada de fluido magmático.: enquanto o segundo está associado ao transporte eficiente (ligantes favoráveis) e precipitação e.g, *boiling*/separação de fases e *zone refining* (Sillitoe et al., 1996; Poulsen e Hannington 1996). Processos de enriquecimento tardio ou secundário de Au e/ou Ag em depósitos VMS

também se dão através da sobreposição de sistemas mineralizantes de estilo diferentes, e.g, epitermais, relacionado a intrusão, orogênico etc (Poulsen e Hannington, 1996).

Para depósitos de Zn-Pb-Cu, fluidos hidrotermais podem transportar o ouro em solução como Au(HS)<sub>2</sub><sup>-</sup> em baixas temperaturas (150-300°C), pH próximo a neutro e altas concentrações de H<sub>2</sub>S. Em depósitos VMS de Cu-Zn, o transporte do ouro ocorre comumente pela complexação de íons como cloreto AuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> em altas temperaturas (>300°C), pH baixo e salinidade elevada (Hannington et al., 1999; Huston e Large, 1989; Poulsen e Hannington, 1996). A quantidade de precipitação de ouro por ambos os complexos requer mudança drástica de temperatura, pH e estado de oxidação, que pode envolver resfriamento dos fluidos, mistura com água do mar, diluição ou "*boiling*". A eficiência desses processos será o controle mais importante no local e na extensão da precipitação de ouro (Huston e Large 1989; Sillitoe et al., 1996).

## 1.5 Atividades desenvolvidas

A fim de alcançar os objetivos propostos nesta pesquisa, organizou-se as atividades a serem realizadas nas seguintes etapas:

## 1.5.1 Pesquisa bibliográfica

Foi realizado o levantamento bibliográfico referente ao tema de pesquisa, envolvendo a geologia regional do Arco Magmático Goiás, com ênfase na geocronologia. Além disso, foram feitas pesquisas com foco na geoquímica de isótopos estáveis e química mineral associadas aos processos de formação de depósitos minerais. Esta etapa esteve presente em todo o período do desenvolvimento da pesquisa.

## 1.5.2 Trabalhos de campo

Foram realizadas 2 etapas de campo para o reconhecimento da área onde está inserida o depósito de Au-Ag-barita Zacarias, que possibilitou as observações das relações litológicas e estruturais. Foram coletadas dezenas de amostras de afloramento e testemunhos por sondagem fornecidos pela Amarillo Gold.

## 1.5.3 Petrografia

A caracterização petrográfica do minério, rochas encaixantes, zona mineralizada e alterações hidrotermais foi realizada em microscópio petrográfico de luz transmitida e refletida no laboratório de Microscopia do Instituto de Geociências - UnB. Foram confeccionadas 24 lâminas delgadas de amostras coletadas na mina e testemunhos por sondagem, que somadas as 29 previamente existentes, incluíram amostras das rochas encaixantes, zona mineralizada e halos de alterações hidrotermais.

## 1.5.4 Química mineral

Para a obtenção de dados de química mineral, as amostras selecionadas a partir de análise petrográfica, foram levadas a microssonda eletrônica buscando-se a realização de pelo menos duas análises pontuais em cada mineral, uma na borda e outra no núcleo. Os equipamentos para a realização destas análises estão disponíveis no Laboratório de Microssonda Eletrônica (LASON) do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília (IG-UnB). Os procedimentos analíticos para a obtenção dos dados estão descritos em detalhe no capítulo II.

## 1.5.5 Geocronologia U-Pb em zircão

Geocronologia U-Pb em zircão das rochas encaixantes foi realizada no Laboratório de Geocronologia do IG-UnB, com o objetivo de identificar a idade de cristalização desses protólitos e correlacionar com o contexto geológico regional e idade da mineralização do depósito Au-Ag-barita Zacarias.

As análises foram realizadas com o equipamento de ablação a laser acoplado ao ICPMS multi-coletor Thermo Finnigan Neptune do Laboratório de Geocronologia (UnB). As imagens de catodoluminescência (CL) dos cristais de zircão foram obtidas no Laboratório de Análises do Serviço Geológico Brasileiro (SGB-CPRM) superintendência Belém-PA, com o microscópio eletrônico de varredura (MEV). Os dados U/Pb foram calculados e plotados usando o software ISOPLOT v.3 (Ludwig, 2003). Os procedimentos analíticos para a obtenção dos dados estão descritos em detalhe no capítulo II.

## 1.5.6 Isótopos de enxofre

Análises de isótopos de enxofre em pirita *in situ* foram realizadas no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília, por LA-MC-ICP-MS (Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente Associado a Ablação a Laser com Analisador de Massas Multi-coletor). Utilizando o Thermo Neptune multi-collector ICP–MS acoplado a um sistema New Wave Laser ablation de 213  $\mu$ m. Para as medições dos isótopos de enxofre, foi utilizado o padrão interno de pirita BSB-py previamente calibrado para IAEA-S1 (sulfeto de prata), IAEA-S3 (sulfeto de prata) nos padrões internacionais da IAEA (Vienna) e NBS 123 (esfalerita ZnS)(Bühn et al., 2012). Os resultados analíticos são apresentados em per mil (‰), na notação delta ( $\delta^{34}$ S) relativa ao padrão V-CDT. Os procedimentos analíticos para a obtenção dos dados estão descritos em detalhe no capítulo II.

#### 1.6. Contexto geológico regional

O depósito de Au-Ag-barita Zacarias está inserido no contexto geológico do seguimento norte do Arco Magmático Goiás (Arantes et al., 1991; Poll, 1994; Oliveira et al., 2014), Província Tocantins, localizado na porção interna do Orógeno Brasília (Pimentel e Fuck, 1992; Pimentel et al., 1997; Kuyumjian et al., 2004).

A Província Tocantins representa uma grande zona orogênica neoproterozoica decorrente da convergência e colisão de três grandes blocos continentais: o continente Amazônico, a oeste, o continente São Francisco-Congo, a leste, e o bloco Paranapanema, a sul, atualmente coberto por rochas fanerozoicas da Bacia do Paraná (Almeida et al., 1981; Fuck et al., 2014). Processos esses que geraram o amalgamento do supercontinente Gondwana Ocidental, durante a orogenia Brasiliana-Pan Africana (Pimentel e Fuck, 1992; Pimentel et al., 1997). Três cinturões Neoproterozoicos são reconhecidos como principais constituintes da Província Tocantins: os Orógenos Araguaia e Paraguai, que se estendem ao longo das margens leste e sudeste do Cráton Amazônico, respectivamente, e o Orógeno Brasília, exposto ao longo da borda oeste do Cráton São Francisco (Fuck et al., 1994; Pimentel et al., 2004).

Inserido na porção leste da Província Tocantins (Fig. 8a), o Orógeno Brasília aflora por aproximadamente 1.000 km na direção N-S, nos estados de Goiás e Tocantins, encoberto pela bacia do Parnaíba e bacia do Paraná. Constitui um dos Orógenos Brasilianos mais bem preservados e completos da América do Sul (Fuck et al., 1994; Pimentel et al., 2004). Esse Orógeno exibe vergência estrutural para o Cráton São Francisco e condições metamórficas P e T que aumentam progressivamente em direção ao oeste (Fuck et al., 1994; Dardenne 2000).

O Orógeno Brasília se dispõe de leste a oeste, em zonas tectônicas externa e interna (Fig. 8b). A zona externa é caracterizada por cinturões de dobras e empurrões de espessa pilha de sequências sedimentares de margem passiva verde (grupos Arai, Natividade, Paranoá, Canastra e Bambuí), deformadas e metamorfizadas sob fácies xisto verde (Fuck et al., 1994; Dardenne, 2000; Valeriano et al., 2008). A zona interna, compreende a porção oeste do orógeno representada por: (i) um núcleo metamórfico, formado por rochas de alto grau e granulitos de temperatura ultra alta do Complexo Anápolis-Itauçu, separados por rochas metassedimentares do Grupo Araxá que agregam características de *mélange* ofiolítica (Della Giustina et al., 2009); (ii) o Maciço de Goiás, caracterizado por terrenos granito-greenstones arqueanos e ortognaisses paleoproterozoicos recobertos por sequências metassedimentares; interpretados como a margem oeste pericratônica do São Francisco (Cordeiro e Oliveira, 2017); e (iii) o Arco Magmático Goiás, que consiste um arco intraoceânico a continental composto por sequências meta-vulcanossedimentares associadas a gnaisses dioritos/granodioritos a tonalitos cálcico a



cálcico-alcalino, exposto ao norte (Segmento Mara Rosa) e ao sul (Segmento Arenópolis) do Orógeno Brasília (Pimentel et al., 2000; Oliveira et al., 2006, 2016; Ferreira, 2020).

Fig. 8. a) Localização do Orógeno Brasília na porção central da Província Tocantins; b) Mapa geológico regional com as divisões do Orógeno Brasília (Fuck et al., 1994).

## 1.6.1 O Arco Magmático Goiás

O Arco Magmático Goiás (AMG; Fig. 9) se estende desde a região de Arenópolis e Bom Jardim de Goiás até Mara Rosa-Porangatu, no estado de Goiás e sul de Tocantins, e ocupa a parte mais ocidental do Orógeno Brasília. Esse arco faz parte de um dos segmentos mais importantes do Orógeno Brasília, com evidências claras do fechamento do extenso oceano Goiás-Farusiano (900 - 630 Ma), entre os paleocontinentes Amazônico e São Francisco-Congo, e corresponde a uma das maiores e mais bem preservadas porções dos orógenos



neoproterozoicos do oeste do Gondwana (Pimentel e Fuck, 1992; Pimentel et al., 1997; 2000; Cordani et al., 2013; Oliveira et al., 2014).

**Fig. 9.** Mapa geológico do Arco Magmático Mara Rosa mostrando as sequências metavulcânicasmetassedimentares Mara Rosa (900-800 Ma) e Santa Teresinha (670-600 Ma) e os depósitos de ouro e/ou cobre. Modificado de Oliveira et al. (2016).

Dois seguimentos dessa crosta juvenil neoproterozoica integram o Arco Magmático Goiás: O Seguimento Mara Rosa, ao norte, e o Segmento Arenópolis, ao sul, onde ambos são representados por corpos alongados de ortognaisses tonalíticos a dioríticos expostos entre faixas de rochas meta-vulcanossedimentares com orientação NNE (Arantes et al., 1991; Pimentel e Fuck, 1992; Pimentel et al., 1997; Oliveira et al., 2014).

Episódios distintos são mencionados para a evolução tectônica do Arco Magmático Goiás: O primeiro, entre 900 e 800 Ma, se desenvolveu em ambiente de arcos de ilha intraoceânicos, evento este associado com a sequência meta-vulcanossedimentar Mara Rosa (Pimentel et al., 2000; Laux et al., 2005; Oliveira et al., 2006, 2016; Ferreira, 2020). O segundo, entre 700 e 600 Ma, se desenvolveu possivelmente em ambiente de arcos magmáticos continentais, correlacionado com a formação da sequência meta-vulcanossedimentar Santa Teresinha (Dantas et al., 2001; Junges et al., 2002; Laux et al., 2005), seguidos por intrusões bimodais de gabros, dioritos, tonalitos a granitos, acompanhados de deformação e metamorfismo (Laux et al., 2005).

De acordo com Arantes et al. (1991), as rochas da sequência meta-vulcanossedimentar Mara Rosa se distribuem por três faixas estreitas (2 a 7 km de largura) anastomosados (leste, central e oeste) com disposição geral NNE, mergulho moderado a forte para NW, separados por metatonalitos/metadioritos alongados que apresentam direção NE (Tabela 1). A Sequência Mara Rosa é composta um grupo de rochas meta-vulcanossedimentares que engloba anfibolitos, metandesitos, metariolitos, metatufos, quartzitos, metagrauvacas, metacherts, formações ferríferas, gonditos, bem como metadioritos e ortognaisses dioríticos a tonalíticos de diferentes idades (Arantes et al., 1991; Oliveira et al., 2006, 2016; Ferreira, 2020). Essas rochas estão comumente metamorfizadas sob condições de fácies anfibolito (650° C e pressão de 9 Kbar) e retrometamorfizadas em fácies xisto verde (462° C e pressão de 5 Kbar)(Richardson et al., 1986; Kuyumjian, 1989). Pimentel et al. (1997), dataram esse evento metamórfico em 632±4 Ma (idade U-Pb em titanita) de uma amostra de ortognaisse granodiorítico da região de Mara Rosa.

As faixas leste e central definidos por Arantes et al. (1991) como sequência metavulcanossedimentar Mara Rosa (900 a 800 Ma) foram nomeadas por Oliveira et al. (2006) como subunidade meta-vulcanossedimentar e subunidade metavulcânicas básicas, respectivamente. A faixa oeste é representado por sequências meta-vulcanossedimentares mais jovens (670 a 600 Ma) definidas como Santa Teresinha, denominada pelos mesmos autores como subunidade metassedimentar. Magmatismo pós-colisional mais jovem (~600Ma), marcado pela intrusão de rochas graníticas e gabro-dioríticas pouco e não deformadas, também esteve presente na área (Junges et al., 2002; Oliveira et al., 2006, 2016).

As *metavulcânicas máficas* (metabasaltos) são caracterizadas por anfibolitos finos constituídos essencialmente de hornblenda e plagioclásio (Oliveira et al., 2006). As metaplutônicas máficas (metagabro-dioritos) são representadas por variações de anfibolito, quartzo anfibolito, quartzo-biotita-granada anfibolito que exibem foliação difusa, bandamento incipiente a intenso, granulação média e compõem-se essencialmente de hornblenda e plagioclásio, com a presença de minerais subordinados como quartzo, granada, epidoto e clorita (Oliveira et al., 2006). As composições geoquímicas incluem basaltos e basaltos andesíticos, e assinatura cálcio-alcalina predominante (Poll, 1994; Palermo et al., 2000). Anfibolitos toleíticos, ocorrem de forma subordinada e podem apresentar estruturas almofadadas reliquiares (Kuyumjian, 1989). Para o mesmo autor, granada e epidoto anfibolitos toleitícos apresentam

afinidade geoquímica com basaltos de arcos vulcânicos modernos, enquanto clinopiroxênio anfibolitos toleitícos assemelham-se a basaltos do tipo MORB (*Mid Ocean Ridge Basalts*) oriundos de bacia de retro arco. Segundo Ferreira (2020), os anfibolitos da sequência Mara Rosa são distribuídos em: anfibolitos com afinidade MORB, anfibolitos boniníticos e anfibolitos de arco. Os anfibolitos com afinidade MORB representam mais antiga idade U-Pb em zircão de 915±8 Ma.

É comum também a presença de pequenos corpos de metatonalitos, metadioritos e hornblenditos pouco deformados intrusivos nessa unidade (Oliveira et al., 2006; Ferreira, 2020). Os anfibolitos são comumente encontrados associados e intercalados com rochas metassedimentares químicas (cherts, gonditos e formações ferríferas), metavulcânicas félsicas e pelíticas (Poll, 1994; Oliveira et al., 2006; Ferreira, 2020). Essas rochas foram afetadas por metamorfismo regional de fácies anfibolito e retrometamorfismo de fácies xisto verde, marcados pela presença de actinoilta, clorita, epidoto e carbonato (Kuyumjian 1989; Poll, 1994; Ferreira, 2020). Embora texturas e assembleias minerais dessas rochas tenham sido modificadas e reequilibradas com a deformação e metamorfismo, alguns desses anfibolitos preservam ainda geoquímicas de seus protólitos. Essas assinaturas indicam protólitos ígneos gerados nos diferentes estágios de formação e evolução de um ambiente intra-oceânico compressional desenvolvido durante a aproximação das placas do cráton Amazônico e São Francisco e a aglutinação do Gondwana Ocidental (Ferreira, 2020). Sobrepondo-se à unidade metavulcânica máfica, está um pacote sedimentar representado por biotita plagioclásio gnaisse interpretado como metagrauvacas, considerado por Palermo et al. (2000) a essência da Sequência Mara Rosa.

A unidade constituída por *ortognaisses tonalíticos é* representada por uma extensa ocorrência de ortognaisses tonalíticos, com orientação NE-SW e mergulho em alto ângulo para NW, possuem composições quartzo dioríticas e tonalíticas dominante e com menor frequência granodioríticas (Viana et al., 1995; Pimentel et al., 2000; Ferreira, 2020). Ortognaisses tonalíticos possuem granulação média, tonalidade cinza claro a médio e constituídos essencialmente de plagioclásio, quartzo, biotita, feldspato potássico e, por vezes, hornblenda, com arranjo granoblástico. Os gnaisses exibem foliação difusa ou bandamento gnáissico mais ou menos desenvolvido, com bandas de espessuras milimétricas ou centimétricas, realçada pela alternância de bandas quartzo feldspáticas (Poll, 1994; Oliveira et al., 2006; Ferreira, 2020).

Esses ortognaisses constituem rochas intermediárias a félsicas com idades U-Pb em zircão de 890 Ma a 848 Ma,  $\mathcal{E}_{Nd}$  positivo entre +2.3 e +6.9 e TDM<sub>Nd</sub> variando entre +0.81 e +1.12 Ga (Ferreira, 2020). Datação (U-Pb em zircão) obtida de gnaisse tonalítico do depósito Au-Ag-barita Zacarias mostra idade de 845 ± 5 Ma, similar as idades 856 +13/-7 e 862 ± 8

obtidas para metatonalito e metagranito de Posse e  $862.4 \pm 3.7$  Ma a  $897 \pm 15$  Ma de ortognaisse quartzo diorito (Pimentel et al., 1997; Oliveira et al., 2006; Ferreira, 2020). Na região de Mara Rosa, foram reconhecidos dois grupos de ortognaisses, diferenciados também com base em idades U-Pb em zircão, onde um mais antigo, com idades entre 900 e 800Ma, foram agrupados no Seguimento Mara Rosa, e um grupo mais jovem, com idades entre 670 e 600Ma, dispostos no Seguimento Santa Terezinha (Oliveira et al., 2006, 2016). Segundo Ferreira (2020), essas rochas apresentam similaridades petrográficas entre si e estão inseridas na unidade Ortognaisse Mara Rosa, onde a geoquímica dessas rochas permite a individualização em dois grupos: os ortognaisses associados ao ambiente tectônico de arco magmático normal; e os ortognaisses relacionados às séries adakíticas. A mesma autora sugere que os ortognaisses de arco magmático normal são associados a anfibolitos que ocorrem como lentes concordantes de espessuras métricas ou centimétricas, podendo apresentar enclaves arrendados ou subangulosos de textura porfirítica e clusters de anfibólio. Os ortognaisses relacionados a series adakíticas ocorrem associados a anfibolitos e englobam partes do anfibolito indicando serem posteriores a esse.

Tabela 1. Síntese dos dados geocronológicos da Sequência Mara Rosa, Arco Magmático Mara Rosa e depósitos associados. Referências: 1-Viana et al. (1995)/ Pimentel et al. (1997); 2-Oliveira et al. (2006); 3-Matteini et al, (2010); 4-Diener (2015); 5-Frasca (2015); 6-Oliveira et al (2016); 7-Ferreira (2020).

	Amostra	Idade: U-Pb (Ma)	
Meta-vulcanossedimentares			
Anfibolito	TCC 06a	$915 \pm 8$ <sup>7</sup>	
Metassedimentar	MR 214 (Faixa Leste)	$916\pm5^{3}$	
Metavulcanoclástica	Chap-FR 08	930-890 (média 908) <sup>6</sup>	
Ortognaisse quartzo-diorítico	TCC 08	$897\pm15\ ^{7}$	
Ortognaisse quartzo-diorítico	TCC 03	$880 \pm 16$ <sup>7</sup>	
Ortognaisse quartzo-diorítico	TCC 05	$874\pm2.9~^7$	
Ortognaisse quartzo-diorítico	TCC 30	$862.4 \pm 3$ <sup>7</sup>	
Gnaisse milonítico	PMPB 25	$890\pm14$ <sup>7</sup>	
Metadiorito porfirítico	CS 99	$884\pm15$ <sup>6</sup>	
Metadiorito equigranular	Chap-FR 14	$867\pm8$ <sup>6</sup>	
Metagranodiorito	MR 65 (depósito Au Posse)	$862\pm 8$ <sup>1</sup>	
Metagranodiorito leucocrático	HP 190	$860\pm13~^{4}$	
Ortognaisse tonalítico	MR 3	856 +13/-7 1	
Gnaisse granodiorítico a tonalítico	TA 36B	$848\pm4~{}^{5}$	
Ortognaisse tonalítico	(depósito Au-Ag-barita Zacarias)	$845\pm5$ <sup>2</sup>	
Intrusivas félsicas mais novas			
Metadiorito Chapada	CHAP DIOR	$634.8\pm6.8~^{6}$	
Metagranodiorito	MR 65 (depósito Au Posse)	$632 \pm 4$ (titanita) <sup>1</sup>	

# CAPÍTULO II

## O depósito de Au-Ag-barita Zacarias, Orógeno Brasília, Brasil Central: mineralização vulcanogênica Toniana associada ao Arco Magmático Goiás

Meyre Jéssica James <sup>a</sup>, Claudinei Gouveia de Oliveira <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Universidade de Brasília, Brasil

## ABSTRACT

The Zacarias Au-Ag-barite deposit is gold-rich volcanogenic sulfide mineralization (Au-VMS) hosted in Neoproterozoic rocks of the Mara Rosa metavolcano-sedimentary sequence, Goiás Magmatic Arc, central Brazil. This deposit is part of Brasília accretionary Orogen, with a tectonic evolution between ca. 900 and 600 Ma during the Brasiliano Orogeny. In this paper, we combine mineral chemistry, zircon U-Pb geochronology, and sulfur isotopes geochemistry to constraints the nature and evolution of the deposit. The Au-Ag-barite VMS mineralization occurs as sulfides disseminations in barite quartzite and barite-muscovite quartzite lenses, hosted by mafic metavolcanics and associated with felsic and chemical metasedimentary rocks. Despite deformation and metamorphism under amphibolite and superimposed by greenschist facies, the following hydrothermal assemblages are identified in the deposit: (i) quartz-biotite assemblage with disseminated pyrite, (ii) kyanite-muscovite-phlogopite-quartz with disseminated pyrite  $\pm$  chalcopyrite, (iii) chlorite-phlogopite-quartz with disseminated pyrite  $\pm$ chalcopyrite and blebs of pyrite, and (iv) garnet-phlogopite-chlorite-quartz with disseminated pyrite  $\pm$  chalcopyrite-pyrrhotite-sphalerite. In this context, these mineral assemblages are interpreted as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO-rich hydrothermal alterations, analogous to the phyllic-chloritic and, possibly argillic, in synvolcanic alterations. Zircons from a felsic metavolcanic rock yielded a U-Pb crystallization age of 908.3±7.4 Ma, suggesting that mineralization is associated with the Tonian magmatism of the Mara Rosa Intra-Oceanic Arc System. A felsic intrusive rock yielded a crystallization age of  $634.2 \pm 5.4$  Ma, associated with the last deformational and metamorphic events that took place in the Brasília Orogen. Mineral chemistry analyses of micas reveal significant concentrations of barium in muscovite (5.75-6.96 wt.% BaO) and phlogopite (2.20-3.36 wt.% BaO) which imply anomalous proportions of Ba, common in seafloor hydrothermal environments. The  $\delta^{34}S$  sulfur isotopic compositions of pyrite from barite quartzite (2.81-3.89‰) and barite-muscovite quartzite (4.41-7.24‰) are consistent with sulfur derived from thermochemical sulfate reduction (TSR) and sulfur leached from igneous wall rock and/or derived from magmatic-hydrothermal fluids. By combining these new insights with those of previous studies, we propose that the Au-Ag-barite Zacarias deposit mineralization developed during the extensional period in the initial stages of syn-subduction (possible forearc basin) that formed the Mara Rosa Intra-Oceanic Arc System, Goiás Magmatic Arc. The Zacarias Au-Ag-barite deposit underwent deformation and metamorphism processes similar to several VMS deposits worldwide. In this context, the results are not only relevant for the Zacarias Au-Ag-barite deposit but also other Au-VMS deposits globally.

Keywords: Au-rich VMS, Neoproterozoic, Goiás Magmatic Arc, Brasília Orogen

#### 1. Introdução

Depósitos VMS (Volcanogenic Massive Sulfide) ricos em ouro, em geral, são definidos com teor de ouro (em g/t) que excede o teor total de metais base em porcentagem (Poulsen e Hannington, 1996; Hannington, et al., 1999; Dubé, et al., 2007a). Mercier-Langevin et al. (2011) refinaram essa definição ao basear a classificação desses depósitos no desvio das médias mundiais em termos de teor de ouro e tonelagem. Independentemente da classificação utilizada, é o conteúdo de ouro que define este subgrupo de depósitos VMS ricos em ouro, à parte de outros tipos de depósitos VMS convencionais. A idade desses depósitos não parece ser um fator limitante, pois eles ocorrem em diferentes períodos do tempo geológico (Hannington et al., 1999; Huston et al., 2010; Mercier-Langevin et al., 2011) em um contexto de arco extensional (Mercier-Langevin et al., 2011). Além disso, depósitos VMS antigos podem ter suas relações estratigráficas primárias e assembleias de alteração hidrotermal singenéticas significativamente modificadas por diagênese, deformação polifásica, metamorfismo e intemperismo (Herrington et al., 2005; Dusel-Bacon et al., 2012; Shanks, 2012; Corriveau e Spry, 2014).

Depósitos VMS ricos em ouro e associados a barita são relativamente raros, sendo que a maioria deles foi submetido a processos de deformação e metamorfismo (e.g., Rosebery, Green et al., 1981; Huston e Large, 1989; Barite Hill, Clark et al., 1999; Balta Tau, Mercier-Langevin et al., 2011; Barika, Tajeddin et al., 2019 e Lemarchant, Lajoie et al., 2020). Além dessas ocorrências, o depósito arqueano de classe mundial Hemlo, no Canadá, é um dos exemplos clássicos da complexidade que envolve a definição e o enquadramento de um depósito VMS rico em ouro. Esse depósito foi superimposto por intensa deformação e metamorfismo, o que propiciou, em parte, a proposição de vários modelos para sua gênese (sinvulcânico, epitermal, pórfiro, *shear-zone hosted, metamorphic replacement*, skarn e manto), sendo que e nenhum deles é inteiramente aceito ou representa claramente as principais características do depósito (Cameron e Hattori, 1985; Muir, 2002).

Neste estudo, apresentamos resultados da química mineral, geocronologia U-Pb e geoquímica de isótopos estáveis do depósito Au-Ag-barita Zacarias, central Brasil. Identificado como o único depósito do tipo VMS rico em ouro gerado e metamorfizado durante a orogenia Brasiliana-Pan Africana.

#### 2. Contexto geológico regional

A Província Tocantins (Almeida et al., 1981), localizada na porção central do Brasil (Fig. 1a), corresponde a um sistema de orógenos neoproterozoicos (Brasília, Araguaia e Paraguai), resultantes da convergência e colisão dos blocos continentais: Cráton Amazônico a oeste, Cráton São Francisco a leste e, a sudoeste, o Cráton Paranapanema. A fragmentação do supercontinente Rodinia (1.0 Ga) desencadeou episódios de acresção crustal, seguidos por magmatismo de arcos de ilha e continental entre ca. 930 e 635 Ma (orogenia Brasiliana-Pan-Africana) como parte da história do amalgamento do Gondwana Ocidental (Pimentel et al., 1997, 2000; Valeriano et al., 2008), marcado pelo fechamento do oceano Goiás-Pharusian (Cordani et al., 2013).

O depósito de Au-Ag-barita Zacarias está inserido no contexto geológico do Orógeno Brasília, divido de leste a oeste em zonas tectônicas externa e interna, respectivamente (Fig. 1b). A zona externa é caracterizada por cinturões de dobras e empurrões de sequências sedimentares de margem passiva, deformadas e metamorfizadas sob fácies xisto verde (grupos Arai, Natividade, Paranoá, Canastra e Bambuí). A zona interna, compreende a porção oeste do orógeno representada por: (i) um núcleo metamórfico, formado por rochas de alto grau e granulitos de temperatura ultra alta do Complexo Anápolis-Itauçu, separados por rochas metassedimentares neoproterozoicas do Grupo Araxá que agregam características de mélange ofiolítica; (ii) o Maciço de Goiás, caracterizado por terrenos granito-greenstones arqueanos e ortognaisses paleoproterozoicos recobertos por sequências metassedimentares. Interpretados como a margem oeste pericratônica do São Francisco; e (iii) o Arco Magmático Goiás, que consiste em um arco intraoceânico e continental composto por sequências metavulcanossedimentares associadas a gnaisses dioríticos/granodioríticos a tonalíticos (Fuck et al., 1994, 2014; Dardenne, 2000; Pimentel et al., 2000; Valeriano et al., 2008; Oliveira et al., 2006, 2016; Della Giustina et al., 2009; Cordeiro e Oliveira, 2017; Ferreira, 2020).



Fig. 1. a) Localização do Orógeno Brasília na porção central da Província Tocantins; b) Mapa geológico regional com as divisões do Orógeno Brasília (Fuck et al., 1994).

#### 2.1 Arco Magmático Goiás

O Arco Magmático Goiás (AMG) corresponde a um dos mais extensos (aproximadamente 1000 km) e bem preservados terrenos juvenis neoproterozoicos do Gondwana Ocidental (Fig. 2). Exibe orientação geral NNE, e compõem-se por ortognaisses associados a sequências meta-vulcanossedimentares expostas no oeste de Goiás e Tocantins. As extensões do AMG são cobertas por rochas sedimentares paleo-mesozoicas das bacias do Parnaíba e do Paraná, respectivamente.

Duas áreas descontinuas dessa crosta juvenil neoproterozoica integram o Arco Magmático Goiás: (i) o segmento norte, representado pelo Arco Magmático Mara Rosa em que as rochas metassedimentares são dominantes em relação as rochas metavulcânicas e metassedimentares químicas; e (ii) o segmento sul, corresponde ao Arco Magmático Arenópolis, com rochas metavulcânicas félsicas-intermediárias dominantes (Arantes et al., 1991; Pimentel et al., 1997, 2000; Junges et al., 2002; Laux et al., 2005; Oliveira et al., 2006, 2016; Ferreira, 2020).

Através de dados geocronológicos disponíveis, episódios distintos foram definidos para explicar a complexa evolução tectônica desse sistema de arcos: (i) o evento mais antigo, entre ca. 900 a 800 Ma, se desenvolveu em um ambiente de arcos de ilha intra-oceânicos e integra a sequência meta-vulcanossedimentar Mara Rosa (Pimentel et al., 2000; Laux et al., 2005; Oliveira et al., 2006, 2016; Ferreira, 2020); (ii) o evento mais novo, entre 670 e 600 Ma, se desenvolveu possivelmente em um ambiente de arco magmático continental, correlacionado com a sequência meta-vulcanossedimentar Santa Teresinha (Dantas et al., 2001; Junges et al., 2002, Laux et al., 2005). O depósito de Au-Ag-barita Zacarias está localizado na porção central da sequência meta-vulcanossedimentar Mara Rosa (Lacerda, 1986; Arantes et al., 1991; Palermo et al., 2000; Oliveira et al., 2004, 2006, 2016; Poll, 1994).

Os principais depósitos de Au e Cu-Au do arco Magmático Goiás podem ser temporal e espacialmente relacionados com a evolução de orógenos acrescionários (Groves et al., 2021), que envolvem: (i) subducção na formação de arco em estágio inicial e extensão crustal em um ambiente de *back-arc* oceânico, entre 900 e 800 Ma, que deu origem aos depósitos VMS Au-Ag-barita Zacarias e pórfiro Cu-Au Chapada; (ii) estágio de magmatismo colisional sintectônico; (iii) estágio pós-tectônico entre 630 e 560 Ma, com a formação do depósito de Au Posse; e (iv) estágio de extensão pós-orogênica (Viana et al., 1995; Palermo et al., 2000; Oliveira et al., 2016; Ferreira, 2020).


**Fig. 2.** Mapa geológico do Arco Magmático Mara Rosa mostrando as sequências metavulcânicasmetassedimentares Mara Rosa (900-800 Ma) e Santa Teresinha (670-600 Ma) e os depósitos de ouro e/ou cobre. Modificado de Oliveira et al. (2016).

#### 3. Procedimentos analíticos

Esta pesquisa se concentrou na mineralogia, química mineral, geocronologia e geoquímica de isótopos de enxofre. As amostras foram incialmente investigadas por microscópio óptico, de luz transmitida e refletida. As descrições permitiram observações texturais, identificação de minerais opacos e transparentes, estimativas modais das rochas mineralizadas, halos de alteração e encaixantes.

#### 3.1 Química mineral

Muscovita e biotita foram analisadas para dezessete elementos (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, B, Cr, V, P, Sr, Ni, Cl e F). Para a obtenção dos dados, as lâminas dessas amostras foram metalizadas com carbono e, em seguida, levadas a microssonda eletrônica Cameca SX-50 no Laboratório de Microssonda da Universidade de Brasília (UnB). Esta microssonda dispõe de cinco espectrômetros de dispersão por comprimento de onda (WDS), e foi operada a 15 kV e 25 nA.

## 3.2 Geocronologia U-Pb LA-ICP-MS em zircão

Concentrados de zircão foram extraídos de amostras do gnaisse quartzo-diorítico (ZAC 02) e metavulcânica félsica (ZAC 08), usando técnicas padrões de separação magnética e gravimétrica seguida da separação manual em microscópio binocular no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília (UnB). Para as análises de U-Pb in situ, grãos de zircão, foram depositados em um *epoxymount* e polidos para obtenção de uma superfície plana. Antes das análises, os mounts foram limpos com HNO3 diluído (ca. 2%). As análises de U-Pb LA-ICP-MS seguiram o procedimento analítico descrito por Bühn et al. (2009) e foram realizadas no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília. Os dados isotópicos foram obtidos por um equipamento LA-ICPMS que conta com um laser de ablação New Wave UP213 Nd:YAG (λ=213nm) ligado a um multi-collector ICPMS Thermo Finnigan Neptune. O laser foi executado a uma frequência de 10 Hz e energia de ~ 100mJ/cm2 com spot de 30 µm. Um fragmento de zircão (GJ) de Jackson et al. (2004) foi utilizado como padrão de referência durante as análises. Um padrão interno foi executado no início e no final de cada sessão analítica, resultando em uma acurácia em torno de 2% e precisão na faixa de 1% (1 $\sigma$ ). Grãos de zircão com <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb inferior a 1000 foram rejeitados. Os dados de idade U-Pb foram calculados e plotados usando o software ISOPLOT v.3 Ludwig (2003). Imagens de catodoluminescência (CL) dos cristais de zircão foram obtidas no Laboratório de Análises do Serviço Geológico Brasileiro (SGB-CPRM) superintendência Belém-PA, com o microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO-ZEISS 1430.

## 3.3 Isótopos de enxofre

As análises da composição isotópica de enxofre ( $\delta^{34}$ S) foram realizadas no laboratório de Geocronologia do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília (UnB), por LA-MC-ICP-MS (Laser Ablation-Multi Collector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) em pirita (n=14) do barita quartzito e barita-muscovita quartzito. Para a determinação dos valores de  $\delta^{34}$ S foi usando o equipamento Thermo-Finnigan Neptune multi-collector ICP-MS acoplado a um sistema New Wave laser ablation de 213 µm. Foram utilizados como material de referência para o enxofre o S1 e S3 (sulfeto de prata) e os padrões internacionais da IAEA NBS 123 (esfalerita) foram usados para calibrar os padrões de laboratório (internos) (py-bsb) e para permitir a comparação interlaboratorial com a escala V-CDT. As análises seguiram um protocolo semelhante a outras abordagens publicadas anteriormente para a determinações de isótopos <sup>32</sup>S/<sup>34</sup>S usando um multi-collector Neptune ICP-MS (Bendall et al., 2006; Mason et al., 2006). O laser foi executado em linha de varredura ou modo raster com o tamanho do spot de 80 µm, usando uma taxa de repetição de frequência de 10 Hz, velocidade de varredura de 2 μm por segundo e energia do laser de 2,9 J/cm<sup>2</sup>. Os isótopos <sup>32</sup>S e <sup>34</sup>S foram detectados no copo Faraday com um gerador de RF de 1000 W e fluxo de 0,87 L/min Ar (plasma) e 0,50 L/min He (câmara de laser). A redução dos dados foi feita com uma planilha interna que considerou a intensidade do branco e os valores teta ( $\theta$ ) para corrigir o tempo decorrido entre as duas análises padrão e em branco (Albarède et al., 2004). A precisão e a reprodutibilidade externa sob essas condições são  $0,3-0,4 \$ % ( $2\sigma$ ), com base em medições múltiplas dos padrões S1 e S3 da IAEA. Os dados são fornecidos com o nível de desvio padrão de  $1\sigma$ , em relação ao valor V-CDT  $^{32}$ S / <sup>34</sup>S de 22,6436 (Ding et al., 2001). Os resultados dos dados isotópicos são expressos em valores com a notação delta padrão ( $\delta^{34}$ S) relatados em per mil (‰), em relação ao Vienna Canvon Diablo Troilite (V-CDT).

#### 4. Geologia do depósito Au-Ag-barita Zacarias

O depósito de Au-Ag-barita Zacarias possui geometria lenticular concordante com as rochas encaixantes (Fig. 3 e 4). A zona mineralizada é constituída por lentes de barita quartzito, que predominam na porção superior, e barita-muscovita quartzito, na zona inferior e em contato com as rochas do *footwall*. As rochas encaixantes (não mineralizadas) do depósito de Au-Ag-barita Zacarias estão agrupadas em uma sequência meta-vulcanossedimentar constituída por anfibolitos, ortognaisses, metavulcânicas félsicas, gonditos e xistos aluminosos. As rochas que constituem essa sequência são comumente intrudidas por pegmatitos (Arantes et al.,1991; Poll, 1994; Oliveira et al., 2006, 2016; Ferreira, 2020). Essas rochas foram intensamente alteradas,



**Fig. 3**. Mapa Geológico do depósito Au-Ag-barita Zacarias, incluindo unidades litológicas, principais estruturas e antiga mina a céu aberto do corpo de minério sul. Modificado de Poll (1994) e Western Mining Corporation (WMC).

resultando em uma complexa paragênese composta por biotita, flogopita, muscovita, sillimanita, cianita, estaurolita, cummingtonita, antofilita e talco. De maneira geral, a sequência *footwall* é similar à sequência *hangingwall*, mas com ausência de gnaisses tonalíticos (Arantes et al., 1991; Poll, 1994).



**Fig. 4.** Mapa geológico interpretativo dos corpos de minério central e sul, exibindo uma fina lente concordante de 1,0 metro de espessura de sulfeto maciço (MS) no depósito de Au-Ag-barita Zacarias. Modificado de Poll (1994) e Western Mining Corporation (WMC).

As rochas *metavulcânicas máficas* dominam a sequência estratigráfica do depósito, correspondem aos anfibolitos de cor cinza escura a verde e granulação fina a média (Fig. 5a). Podem apresentar-se maciças ou com bandamento composicional. Compostas por anfibólio, quartzo, plagioclásio, biotita, epidoto, diopsídio e, como acessórios, zircão, titanita, apatita, ilmenita e pirita. Contêm localmente porfiroblastos de hornblenda com até ~8 mm (Fig. 5b). O epidoto pode representar até 50% definindo o epidoto anfibolito.

As rochas *metavulcânicas félsicas* são representadas por granada-biotita gnaisse fino, que exibe cor marrom acinzentada, granulação fina, levemente bandadas marcadas pela alternância nas concentrações de granada, biotita, quartzo e, subordinadamente, plagioclásio (Fig. 5c e d). Apresentam ainda, em menores proporções, anfibólio, muscovita, epidoto, sericita, clorita, zircão e pirita.

As rochas metassedimentares químicas e pelíticas constituem principalmente gonditos de granulação fina, cor marrom avermelhada, levemente bandadas (Fig. 5e) devido a

abundância variável de Mn-granada, quartzo, anfibólio e magnetita. A Mn-granada ocorre comumente como cristais disseminados e agregados maciços (Fig. 5f). Além da ocorrência de metacherts e xistos grafitosos.

As rochas intrusivas félsicas presentes no depósito fazem parte da unidade ortognaisses Mara Rosa definida por um conjunto de rochas intermediárias a félsicas (Viana et al., 1995; Pimentel et al., 2000; Oliveira et al., 2006; Ferreira, 2020).

*Os ortognaisses tonalíticos e quartzo-diorítico* exibem cor cinza a cinza escuro, com granulação média a grossa e bandamento característico (Fig. 5g), representado por domínios félsicos granoblásticos compostos de quartzo e plagioclásio e bandas máficas definidas por anfibólio e biotita. Minerais acessórios incluem muscovita, clorita, epidoto, zircão, apatita, titanita e sulfetos.

As *intrusivas félsicas mais novas* são bastante homogêneas petrograficamente, possuem mineralogia e estimativa composicional similares aos ortognaisses tonalíticos e gnaisse quartzo-diorítico (Fig. 5h) descritos anteriormente.



**Fig. 5.** As principais rochas encaixantes do depósito Au-Ag-barita Zacarias: **a**) metavulcânica máfica representada por anfibolito; **b**) fotomicrografia do anfibolito exibindo porfiroblastos de anfibólio com ~8mm e plagioclásio levemente alterado para sericita, em XPL; **c**) metavulcânica félsica constituída por granada-biotita gnaisse fino exibindo bandamento dispostos paralelos à foliação regional; **d**) fotomicrografia do granada-biotita gnaisse fino mostrando granadas euédricas a subédricas com inclusões de quartzo, em PPL; **e**) afloramento de gonditos próximo à área do depósito; **f**) aspectos microscópicos do gondito, exibindo leve bandamento composicional de agregados de cristais individuais de Mn-granada, magnetita e quartzo, em PPL; **g**) ortognaisse com bandamento composicional característico; **e h**) fotomicrografia do gnaisse quartzo-diorítico exibindo anfibólio poiquiloblásticos com inclusões de quartzo e clorita como pseudomorfos de biotita, em XPL;. Amp - anfibólio, Bt - biotita, Chl - clorita, Grt - granada, Ms - muscovita, Pl - plagioclásio, Qz - quartzo, Ser - sericita.

As sequências que constituem o depósito Au-Ag-barita Zacarias foram metamorfizadas sob fácies anfibolito e retrometamorfizados sob fácies xisto verde. Palermo et al. (2000) identificou dois picos de metamorfismo de fácies anfibolito na região, sendo o primeiro representado pelas assembleias sillimanita-muscovita e hornblenda-biotita e o segundo com o aparecimento da cianita. A fase associada ao metamorfismo de fácies anfibolito (D1) no depósito Au-Ag-barita Zacarias é representada pelas paragêneses: hornblenda-plagioclásio-quartzo±diopsídio-biotita-muscovita, nos anfibolitos, plagioclásio-quartzo-biotita±hornblenda-biotita-biotita e plagioclásio-quartzo-biotita-granada±muscovita-hornblenda nos gnaisses, Mn-granada-magnetita-anfibólio nos gonditos, e quartzo-biotita-granada-cianita-sillimanita-estaurolita-anfibólio-plagioclásio-sulfetos que variam consideravelmente em proporções de estimativas modais, nos xistos aluminosos. O evento pós pico metamórfico, definido pela fase (D2), possui paragêneses típicas de condições da fácies xisto verde (ou alteração hidrotermal da fácies xisto verde) constituídas de sericita-clorita-epidoto/clinozoisita.

#### 5. Mineralização de Au-Ag-barita Zacarias

Os trabalhos realizados no depósito de Au-Ag-barita Zacarias em sua maioria não são publicados e constituem relatórios internos de empresas. No entanto, Arantes et al. (1991) e Poll (1994) apresentam informações estratigráficas, geoquímicas, estruturais e hipóteses sobre a gênese da mineralização do depósito. De acordo com Poll (1994), a mineralização aurífera ocorre essencialmente associada a dois corpos de minério (sul e central), com o corpo norte caracterizado pela predominância de quartzo e barita subordinada, apresentando um teor médio inferior a 1 g/t de ouro. Os corpos sul e central formam duas lentes com 700 m de extensão e 12-15 m de largura, sendo o mais importante o corpo de minério sul, responsável por 90% da reserva total lavrável da mina operada a céu aberto. A reserva do depósito foi estimada em 650.000 t com teores médios de Au, Ag e barita de 4,36 g/t, 48,86 g/t e 10,67%, respectivamente (Arantes et al., 1991).

O depósito de Au-Ag-barita Zacarias foi interpretado inicialmente por Arantes et al. (1991) como de origem singenética do tipo VMS, sendo as lentes mineralizadas (barita quartzito e barita-muscovita quartzito) representativas do estágio final de exalação por *vents* que são característicos de depósitos VMS. Posteriormente, Poll (1994) relaciona a distribuição e geoquímica das alterações hidrotermais similares a esses depósitos VMS ou de sulfetos estratiformes de contexto vulcano-exalativo proximal. O mesmo autor sugere que a mineralização é equivalente aos depósitos exalativos de Au-barita-sílica encontrados no assoalho oceânico moderno. Além disso, a presença de uma fina lente de sulfeto maciço concordante no contexto do depósito Zacarias, corroboraria a atuação de um sistema vulcano-

42

exalativo na região. Poll (1994) sugere que esse depósito tenha sido formado em um ambiente de arco vulcânico, provavelmente em uma bacia de *back-arc*.

## 5.1 Zona mineralizada

As rochas mineralizadas do depósito de Au-Ag-barita Zacarias são representadas por barita quartzito e barita-muscovita quartzito (Fig. 6) que ocorrem na forma de lentes dispostas em concordância com as rochas encaixantes.

As rochas que compõem a zona mineralizada se diferem uma das outras pelo conteúdo de muscovita, onde o barita-muscovita quartzito (Fig. 6a, b, e) possui acima de 5% de muscovita e geralmente observa-se um conteúdo de barita maior no barita quartzito (Fig. 6c, d, f) do que no barita-muscovita quartzito. Além disso, o barita-muscovita quartzito se distingue visualmente por possuir cor verde brilhante, destacada pela presença abundante da muscovita de bário. Essas rochas possuem granulação média a grossa, e são constituídas de quartzo, barita, muscovita, pirita e, subordinadamente, biotita, plagioclásio, epidoto e espinélio rico em zinco com núcleos de magnetita.



**Fig. 6.** Aspectos macroscópicos e variações das rochas que compõem a zona mineralizada do depósito Au-Agbarita Zacarias. **a**) barita-muscovita quartzito de cor verde brilhante, exibindo bandas ricas em muscovita e barita, quartzo e pirita; **b**) fotomicrografia da barita-muscovita quartzito com destaque para as lamelas de muscovitas orientadas em meio a matriz de quartzo e barita, sob XPL; **c**) barita quartzito com predominância de barita e barita e sulfetos disseminados; **d**) fotomicrografia da barita quartzito destacando a predominância de barita anédrica, sob PPL. **e**) barita-muscovita quartzito em contato com o quartzo-biotita xisto; e **f**) barita quartzito com predominância de quartzo, Sp - esfalerita.

Os sulfetos constituem principalmente pirita, além de esfalerita, calcopirita e galena e encontram-se disseminados como pequenos cristais (< 1 mm). Embora Poll (1994) descreva uma fina lente concordante de sulfeto, com mais de 50% de pirita, os sulfetos são encontrados essencialmente de forma disseminada, ao longo das foliações/xistosidades e em camadas ricas

em quartzo. Segundo Arantes et al. (1991) e Poll (1994), o ouro encontrado no depósito Au-Ag-barita Zacarias é amarelo pálido, sugerindo um conteúdo maior de prata (*electrum*), e ocorre em espaços intragranulares, como inclusões em sulfetos e silicatos, preenchendo fraturas. A zona de mais alto teor de ouro (11.9 g/t) é representada por barita quartzito, enquanto baritamuscovita quartzito apresentava teores menores que 3.0 g/t (Poll, 1994).

A pirita ocorre como cristais euédricos, recristalizados e feições de fraturamentos irregulares (Fig. 7a, b). Textura do tipo "*annealing*" ou junção tríplice (Fig. 7c), está presente em alguns cristais e pode indicar recristalização, que provavelmente resultou em um crescimento relativo do tamanho dos grãos, como consequência da migração de contorno.

Esfalerita, calcopirita e galena ocorrem anédricos a subédricos, presentes nos interstícios e matriz de quartzo, barita e em microfraturas. A esfalerita é principalmente subédrica e pode ser encontrada como inclusões em pirita ou em contato com a barita (Fig. 7a, d, e). A calcopirita ocorre como cristais subédricos e anédricos em uma matriz de quartzo ou inclusas na esfalerita caracterizando (doença da calcopirita) (Fig. 7f). Essas exsoluções de calcopirita podem ser consideradas uma característica primária ou produto de metamorfismo retrógrado. Grãos anédricos de galena estão presentes apenas em algumas amostras.



**Fig. 7.** Fotomicrografias em luz refletida em barita quartzito e barita-muscovita quartzito destacando aspectos petrográficos dos sulfetos da zona mineralizada: **a**) e **b**) Associação de pirita cúbicas e triangulares levemente deformadas, calcopirita e esfalerita incorporada em barita; **c**) Pirita com microfraturas e textura do tipo *annealing* com junções tríplices a 120° (círculos contornam pontos de junção tríplice); **d**) grãos de pirita subédricos com coexistência de esfalerita e calcopirita em contato com barita em uma matriz de quartzo; **e**) Pirita coexistente com esfalerita e calcopirita em uma matriz quartzosa; e **f**) textura de exsolução de calcopirita em esfalerita (doença da calcopirita). Brt - barita, Ccp - calcopirita, Sp - esfalerita, Py - pirita, Qz - quartzo.

## 5.2 Alteração hidrotermal e metamorfismo

Algumas relações geológicas indicam associação direta entre os xistos aluminosos e a mineralização de Au-Ag-barita Zacarias. Essas rochas formam lentes subparalelas assimétricas com distribuição irregular, abundantes no *footwall* do depósito, definidas por associações exóticas de minerais aluminosos, magnesianos e eventualmente ricos em potássio. As principais associações mineralógicas são representadas por: i) quartzo-biotita, ii) cianita-muscovita-flogopita-quartzo, iii) clorita-flogopita-quartzo e iv) granada-flogopita-clorita-quartzo.

*A assembleia quartzo-biotita* representa a principal paragênese de alteração do depósito, definida pela orientação das lamelas de biotita deformadas e presença de quartzo e pirita disseminada (Fig. 8a). Anfibólio, plagioclásio, epidoto e clorita secundária também fazem parte dessa assembleia. Em algumas amostras a presença marcante de anfibólio define a assembleia biotita-anfibólio-quartzo. Poll (1994) destaca que essa associação possui uma relação espacial com o minério mais espesso e de mais alto teor do depósito (Fig. 9), além da presença significativa de ouro em quartzo-biotita xisto (até 0.8 g/t de Au) em contato gradacional com barita-quartzito.

*Cianita-muscovita-flogopita-quartzo* é caracterizada pela presença marcante da cianita e clorita (Fig. 8b). Pirita ± calcopirita ocorrem disseminados e intercalados com lamelas de flogopita em planos de foliação. Em algumas amostras, a presença de clorita secundária é marcante, que ocorre também como agregados radiais que contornam os sulfetos.

*Clorita-flogopita-quartzo* é definida predominantemente por domínios lepidoblásticos marcados pela presença de flogopita (Fig. 8c). A pirita (± calcopirita) ocorrem como cristais disseminados e em agregados, associada aos domínios lepidoblásticos de flogopita e clorita, e como veios discordantes da foliação. Cianita, epidoto, anfibólio e silimanita, como agregados fibro-radiais, ocorrem em menores proporções. A clorita (Mg-clorita) ocorre como pseudomorfos substituindo a flogopita, enquanto a sericita como produto de alteração da cianita.

*Flogopita-clorita-quartzo* ocorre em uma matriz rica em quartzo (Fig. 8d), com a presença de gahnita que ocorre como porfiroblastos euédricos a subédricos envoltos por flogopita, clorita, muscovita e sulfetos. Pirita (± calcopirita-pirrotita-esfalerita) se apresentam de forma disseminada.



**Fig. 8.** Aspectos macroscópicos gerais dos xistos aluminosos, com destaque para as assembleias de alteração com sulfetos disseminados: **a**) quartzo-biotita-pirita; **b**) cianita-muscovita-flogopita-quartzo (pirita  $\pm$  calcopirita; **c**) clorita-flogopita-quartzo com pirita  $\pm$  calcopirita disseminada e agregados (*blebs*) de pirita; e **d**) flogopita-clorita-quartzo com (gahnita + pirita  $\pm$  calcopirita-esfalerita) disseminadas. Em geral, essas rochas exibem micas lepidoblásticas anastomosadas onde os sulfetos em sua maioria seguem a foliação da rocha e exibem domínios granoblásticos ricos em quartzo. Amp - anfibólio, Bt - biotita, Ccp -calcopirita, Chl - clorita, Ghn - gahnita, Ky - cianita, Ms - muscovita, Phl - flogopita, Pl - plagioclásio, Py -pirita, Pyh - pirrotita, Sp - esfalerita e Qz - quartzo.



**Fig. 9.** Mapa geológico do corpo de minério sul do depósito de Au-Ag-barita Zacarias, exibindo assembleia quartzo-biotita (contendo até 0,8 g/t Au) em contato com barita quartzito. Os contatos do barita-quartzito estão sempre associados a pelo menos uma fina camada de xisto aluminoso. Modificado de Poll (1994) e Western Mining Corporation (WMC).

## 6. Geocronologia U-Pb

A fim de restringir a idade do depósito Au-Ag-barita Zacarias e suas rochas hospedeiras, duas amostras, representadas por granada-biotita gnaisse (metavulcânica félsica) de granulação fina e gnaisse quartzo-diorítico (intrusiva félsica) foram selecionados para análises de U-Pb LA-ICP-MS em zircões. Os resultados das análises são apresentados na Tabela 1 e na Tabela 2.

Os cristais de zircão do granada-biotita gnaisse fino são incolores, subédricos a euédricos, prismáticos, com tamanhos que variam de 60 a 150  $\mu$ m. Imagens de catodoluminescência (CL) mostram que os cristais exibem zoneamento oscilatório em seus núcleos (Fig. 10). Vinte e um pontos analíticos fornecem idades concordantes de <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U variando de 866 a 958 Ma, que resultaram em uma idade de intercepto superior de 908,3 ± 7,4 Ma (MSWD = 0,60) (Fig. 10). As razões Th /U variam entre 0,32-0,80 (Tabela 1).



**Fig. 10**. Diagrama de Concordia por análises de U-Pb LA-ICP-MS da metavulcânica félsica (ZAC-08) e imagens em CL representativas do zircão exibindo os pontos analíticos (círculos vermelhos).

Os grãos de zircão do gnaisse quartzo-diorítico são subédricos a euédricos, prismáticos, com comprimento variando de 100 a 150  $\mu$ m. Em imagens de catodoluminescência, esses grãos de zircão têm estruturas núcleo-borda com zoneamento oscilatório típico em seus núcleos (Fig. 11). As razões Th/U variam entre 0,09 e 1,46 (Tabela 2). As vinte e quatro análises em zircão resultaram em idades <sup>207</sup>Pb<sup>/206</sup>Pb aparentes coerentes variando entre 613 e 666 Ma e fornece uma idade de intercepto superior de 634,2 ± 5,4 Ma (MSWD = 0,59) (Fig. 11).



**Fig. 11.** Diagrama de Concordia por análises de U-Pb LA-ICP-MS da intrusiva félsica (ZAC-02) e imagens em CL representativas dos cristais de zircão exibindo os pontos analíticos (círculos vermelhos).

	Isotopic ratios									Apparent Ages (Ma)							
Spot	Th/U	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	1σ%	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	1σ%	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	1σ %	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	1σ %	Rho	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	2σ abs	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	2σ abs	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	2σ abs	Conc. %
004-Zir01	0.44	77823	15.14	0.070	0.75	1.424	1.64	0.148	1.41	0.86	928	31	888	23	899	19	99
005-Zir02	0.80	91806	24.23	0.069	0.86	1.506	1.60	0.158	1.30	0.81	906	35	944	23	933	19	101
013-Zir05	0.53	131222	22.97	0.069	0.48	1.369	1.81	0.144	1.71	0.94	900	20	866	28	876	21	99
014-Zir06	0.77	160740	37.54	0.069	0.40	1.427	0.88	0.150	0.69	0.79	898	16	901	12	900	11	100
016-Zir08	0.78	120960	22.11	0.069	0.68	1.388	1.14	0.146	0.84	0.74	892	28	880	14	884	13	100
017-Zir09	0.64	59122	29.38	0.070	1.11	1.528	1.96	0.158	1.57	0.80	932	45	946	28	942	24	100
023-Zir13	0.36	95701	24.19	0.069	0.68	1.423	1.07	0.149	0.73	0.69	913	28	893	12	899	13	99
028-Zir18	0.58	161109	28.50	0.070	0.43	1.538	1.02	0.160	0.85	0.83	917	18	958	15	946	13	101
031-Zir19	0.60	307466	18.59	0.069	0.41	1.437	0.82	0.151	0.61	0.74	899	17	906	10	904	10	100
032-Zir20	0.44	234846	25.53	0.070	0.53	1.425	0.92	0.147	0.65	0.70	933	22	886	11	900	11	98
033-Zir21	0.61	167712	33.00	0.069	0.46	1.456	0.86	0.152	0.63	0.73	908	19	914	11	912	10	100
035-Zir23	0.47	258910	13.96	0.069	0.50	1.382	0.92	0.145	0.68	0.74	902	21	873	11	881	11	99
036-Zir24	0.32	55265	18.27	0.069	0.85	1.450	1.39	0.152	1.04	0.75	899	35	915	18	910	17	101
037-Zir25	0.58	188669	16.66	0.069	0.58	1.407	0.99	0.148	0.71	0.72	904	24	887	12	892	12	99
041-Zir27	0.51	113681	35.44	0.069	0.55	1.398	0.91	0.146	0.62	0.68	911	22	879	10	888	11	99
042-Zir28	0.40	150902	14.80	0.069	0.53	1.364	1.23	0.144	1.05	0.85	889	22	867	17	874	14	99
043-Zir29	0.55	280092	40.74	0.069	0.62	1.436	1.32	0.150	1.11	0.84	909	25	902	19	904	16	100
044-Zir30	0.34	89620	22.53	0.069	0.75	1.479	1.08	0.155	0.68	0.63	902	31	930	12	922	13	101
045-Zir31	0.37	130862	20.93	0.070	0.73	1.476	1.58	0.154	1.35	0.86	914	30	923	23	921	19	100
046-Zir32	0.43	196295	13.37	0.069	0.57	1.462	1.21	0.154	1.00	0.83	900	24	921	17	915	15	101
047-Zir33	0.40	181561	17.39	0.070	0.58	1.467	1.04	0.153	0.78	0.75	918	24	916	13	917	13	100

 Tabela 1. Resumo dos dados U-Pb LA-ICP-MS para a amostra ZAC-08.

140014 2110	Isotopic ratios								Apparent Ages (Ma)								
Spot	Th/U	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	1σ%	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	1σ%	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	1σ%	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	1σ%	Rho	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	2σ abs	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	2σ abs	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	2σ abs	Conc. %
004-Zir1	0.27	55790	20.59	0.061	0.683	0.903	1.03	0.108	0.68	0.66	623	29	662	9	653	10	101
005-Zir2	0.28	97964	18.34	0.061	0.549	0.866	1.04	0.104	0.80	0.77	627	24	635	10	633	10	100
006-Zir3	0.21	58545	11.80	0.061	0.965	0.885	1.67	0.105	1.31	0.79	634	41	646	16	644	16	100
010-Zir5	0.32	99804	17.48	0.061	0.511	0.870	0.89	0.104	0.62	0.70	626	22	638	8	635	8	100
011-Zir6	0.29	71325	17.63	0.060	0.711	0.860	1.18	0.103	0.86	0.73	620	31	633	10	630	11	100
012-Zir7	0.35	135691	15.38	0.060	0.813	0.891	1.09	0.107	0.63	0.58	613	35	657	8	647	10	102
015-Zir8	0.30	114749	13.65	0.061	0.741	0.857	1.36	0.102	1.08	0.79	634	32	627	13	628	13	100
016-Zir9	0.23	75635	13.85	0.061	0.801	0.878	1.35	0.105	1.03	0.76	623	34	645	13	640	13	101
017-Zir10	0.35	55848	19.25	0.060	0.802	0.909	1.55	0.109	1.27	0.82	616	34	669	16	657	15	102
023-Zir14	0.30	74284	11.52	0.061	0.898	0.880	1.53	0.104	1.18	0.77	648	38	639	14	641	14	100
029-Zir17	0.33	153000	17.29	0.061	0.484	0.841	0.90	0.101	0.67	0.74	624	21	618	8	619	8	100
030-Zir18	0.31	87542	40.41	0.061	0.682	0.840	1.01	0.100	0.64	0.64	634	29	615	8	619	9	99
033-Zir19	0.29	72997	20.32	0.062	0.671	0.848	1.04	0.100	0.71	0.68	665	29	612	8	623	10	98
034-Zir20	0.29	117038	11.46	0.061	0.763	0.831	1.18	0.099	0.82	0.69	643	33	606	9	614	11	99
036-Zir22	0.34	132984	13.17	0.061	0.559	0.834	1.06	0.099	0.82	0.77	643	24	608	10	616	10	99
040-Zir24N	0.30	63808	19.39	0.061	0.582	0.876	0.97	0.103	0.68	0.70	656	25	634	8	639	9	99
041-Zir24B	0.31	109317	17.79	0.061	0.513	0.855	0.95	0.101	0.71	0.75	656	22	620	8	628	9	99
042-Zir25	0.28	106607	10.72	0.061	0.729	0.856	1.09	0.101	0.73	0.66	647	31	623	9	628	10	99
045-Zir26	0.35	70742	20.07	0.061	0.702	0.853	1.12	0.101	0.80	0.71	643	30	622	9	626	10	99
047-Zir28	0.36	158805	14.28	0.061	0.527	0.839	0.86	0.099	0.57	0.66	645	23	611	7	619	8	99
048-Zir29	0.46	35322	39.77	0.061	0.619	0.860	0.99	0.102	0.68	0.69	652	26	624	8	630	9	99
051-Zir30	0.32	171865	9.75	0.061	0.490	0.822	0.93	0.098	0.70	0.75	639	21	601	8	609	9	99
052-Zir31	0.28	84452	11.70	0.061	0.604	0.801	1.08	0.095	0.81	0.75	637	26	587	9	597	10	98
053-Zir32	0.09	60297	18.53	0.062	0.774	0.834	1.20	0.098	0.84	0.70	666	33	602	10	616	11	98

#### 7. Química mineral de filossilicatos

As análises de micas foram realizadas em cianita-muscovita-flogopita xisto a fim de investigar a composição dos halos de alteração hidrotermal. A fórmula estrutural foi calculada com base em 22 átomos de oxigênio e o ferro foi assumido no estado Fe<sup>2+</sup>. A classificação das micas potássicas (Tischendorf et al., 2007) é destacada na (Fig. 12) e as composições das análises das micas são apresentadas nas Tabelas 3 e 4.



Fig. 12. Diagrama de classificação de Tischendorf et al. (2007) para micas potássicas para cianita-muscovitaflogopita-quartzo xisto (ZAC 10).

A muscovita é incolor e está orientada segundo a foliação, (Fig. 13). Apresenta concentrações elevadas de BaO com média de 6,44 % (5,75 - 6,96 % BaO). O bário ocupa até 19,8% do sítio intercamada (I) (até 0,38 a.p.f.u. Ba). O sítio 1 da muscovita é ocupado por até 20% por Ba tem sido previamente conhecidas como "oellacherita", nome obsoleto aplicado para muscovita ricas em Ba (Tracy, 1991). O sítio octaédrico é ocupado principalmente por Al e, em menor proporção, por Ti, Mg e Fe.

Os teores de TiO<sub>2</sub> são relativamente altos (até 1,6%) quando comparados a concentrações de muscovita de rochas metamórficas, onde o teor de Ti aumenta com o aumento do grau metamórfico, mas não excede 0,21% TiO<sub>2</sub>. Essa característica é similar a outras Ba-

muscovita encontradas em alguns depósitos minerais (e.g., Pan e Fleet, 1991; Chabu e Boulegue, 1992; Stalder e Rozendaal, 2005).

A biotita em cianita-muscovita-flogopita-quartzo xisto (Fig. 13) é classificada como flogopita (Tischendorf et al., 2007) e está presente como lamelas orientadas segundo o plano de foliação e em associação com a Ba-muscovita. Esse mineral apresenta também quantidades significativas de bário, mas com conteúdo mais baixo quando comparado à Ba-muscovita. Essa flogopita possui média de 2,85% BaO (2,20-3,36% BaO), com o Ba ocupando até 9.9% do sítio intercamada (I) (até 0,19 a.p.f.u. Ba). O sítio octaédrico é ocupado principalmente por Mg e, em menor proporção, por Fe, Al e Ti. A flogopita possui quantidade de flúor maior quando comparada com a Ba-muscovita, com média 0,80% F (0,61-0,97% F, ver Tabela 3 e 4).



**Fig. 13.** Fotomicrografia do cianita-muscovita-flogopita-quartzo xisto (ZAC 10) com destaque para a muscovita e flogopita rica em bário, em XPL. Ms - muscovita, Phl - flogopita, Qz - quartzo e Ky - cianita.

Nessas micas, o Ba geralmente substitui K e Na no sítio intercamada I, apesar da fraca correlação negativa entre Ba e Na + K (r = -0.16 em muscovita e r = -0.60 em flogopita) nas micas presentes no depósito Zacarias. O conjunto de dados se dispõe paralelamente ou subparalelamente à linha de regressão e as concentrações de Ba aumentam com o decréscimo dos conteúdos de Na+K (Fig.14).



Fig. 14. Diagrama binário exibindo a relação inversa entre os principais cátions nas micas do depósito Zacarias. a) e b) mostrando a correlação negativa entre Ba versus Na+K, ilustrando a substituição de Ba por Na e K em muscovita e flogopita, respectivamente.

Sample	1		L	Kvanite-m	uscovite-phlogopi	ite-quartz schist	(ZAC 10)			
Mineral				•	Musco	vite				
Spot analysis (wt%)	C4 Ms 1	C4 Ms 2	C5 Ms 3	C5 Ms 4	C3 Ms 5	C3 Ms 7	C2 Ms 8	C2 Ms 9	C2 Ms 10	C1 Ms 13
SiO <sub>2</sub>	41.06	41.81	41.88	44.88	41.47	41.56	41.60	41.91	42.25	42.27
TiO <sub>2</sub>	1.57	1.22	1.46	1.56	1.63	1.05	1.33	1.58	1.48	1.22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.01	33.70	32.75	34.55	32.85	33.02	33.27	32.78	33.18	32.96
FeO (total)	1.15	1.22	1.21	1.00	1.16	1.30	1.24	1.12	1.27	1.17
MnO	0.01	0.00	0.00	0.00	0.04	0.09	0.18	0.04	0.00	0.05
MgO	1.81	1.53	1.74	1.27	1.91	1.82	1.56	1.70	1.60	1.59
CaO	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.01	0.00	0.04	0.00	0.02
Na <sub>2</sub> O	0.80	1.21	0.93	1.01	0.73	0.85	1.13	0.98	1.00	1.02
K2O	7.35	7.06	7.68	6.61	7.52	7.30	7.18	6.88	7.36	6.69
BaO	6.64	6.63	5.98	6.34	6.25	6.82	6.31	6.73	5.75	6.96
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47	0.49	0.69	0.36	0.48	0.40	0.23	0.50	0.49	0.52
$V_2O_3$	0.06	0.11	0.07	0.09	0.07	0.03	0.14	0.02	0.09	0.08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.01	0.05	0.07	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.02
SrO	0.00	0.10	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.04	0.00
NiO	0.05	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05	0.02	0.03
Cl	0.03	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.05	0.01	0.03
F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Subtotal	94.00	95.16	94.57	97.93	94.11	94.32	94.18	94.48	94.54	94.62
O=F,Cl	0.006	0.001	0.001	0.004	0.000	0.002	0.002	0.012	0.003	0.007
Total	94.00	95.16	94.57	97.92	94.11	94.32	94.18	94.47	94.54	94.61
		N	umber of cations p	er formula unit ba	ased on twenty-two	o oxygen atoms				
Si	5.82	5.84	5.88	6.00	5.85	5.87	5.87	5.89	5.90	5.93
Al <sup>iv</sup>	2.18	2.16	2.12	2.00	2.15	2.13	2.13	2.11	2.10	2.07
Al <sup>vi</sup>	3.33	3.39	3.30	3.45	3.32	3.36	3.36	3.33	3.36	3.38
Ti	0.17	0.13	0.15	0.16	0.17	0.11	0.11	0.17	0.16	0.13
Fe <sup>2+</sup>	0.14	0.14	0.14	0.11	0.14	0.15	0.15	0.13	0.15	0.14
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
Mg	0.38	0.32	0.36	0.25	0.40	0.38	0.38	0.36	0.33	0.33
Ca	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Na	0.22	0.33	0.25	0.26	0.20	0.23	0.23	0.27	0.27	0.28
K	1.33	1.26	1.38	1.13	1.35	1.32	1.32	1.23	1.31	1.20
Ba	0.37	0.36	0.33	0.33	0.35	0.38	0.38	0.37	0.31	0.38
Cr	0.05	0.05	0.08	0.04	0.05	0.04	0.04	0.06	0.05	0.06
V	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
Р	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Sr	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Ni	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Cl	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ cations	14.00	14.01	14.02	13.78	13.99	14.01	14.01	13.94	13.97	13.92
Ba occupation (%)	19.23	18.61	16.79	19.04	18.19	19.57	19.57	19.77	16.58	20.58

Tabela 3. Análises químicas representativas de muscovita do depósito Au-Ag-barita Zacarias.

Sample	inneus repres		nogopia ao	ueposito 11u	Kvanite-m	uscovite-nhlo	onite-auartz	schist (ZAC )	10)			
Mineral	Phloganite											
Snot analysis (wt%)	C4 Flog 1	C4 Flog 2	C5 Flog 3	C5 Flog 4	C3 Flog 5	C3 Flog 6	C3 Flog 7	C <sub>2</sub> Flog 8	C <sub>2</sub> Flog 9	C <sub>2</sub> Flog 10	C1 Flog 11	C1 Flog 12
SiO2	38.03	37.02	37.25	37.02	38.31	37.83	37.98	38.07	38.12	37.63	37.92	37.56
TiO <sub>2</sub>	1.67	1.26	1.12	1.32	1.06	1.35	1.39	1.32	1.63	1.19	1.59	1.26
Al2O3	17.99	18.67	18.52	18.83	18.00	18.38	18.29	18.32	17.93	18.39	17.99	18.49
FeO (total)	5.11	5.05	5.15	5.07	5.42	5.16	5.35	5.66	5.68	5.86	5.90	5.73
MnO	0.23	0.14	0.21	0.27	0.07	0.07	0.13	0.20	0.23	0.07	0.20	0.21
MgO	19.74	19.82	19.98	19.25	19.73	19.96	19.74	19.43	19.63	19.32	19.54	19.28
CaO	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.02
Na <sub>2</sub> O	0.54	0.68	0.65	0.69	0.31	0.61	0.50	0.63	0.46	0.48	0.32	0.59
K20	8.22	8.11	7.92	7.94	8.16	8.16	8.17	7.86	7.88	8.02	8.26	8.12
BaO	2.81	2.22	2.93	2.61	3.05	2.20	2.66	3.16	3.11	3.17	3.02	3.36
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.38	0.50	0.44	0.41	0.38	0.50	0.35	0.40	0.41	0.32	0.40	0.38
$V_2O_3$	0.05	0.06	0.09	0.11	0.00	0.05	0.07	0.02	0.04	0.07	0.08	0.03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.04	0.03	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00
SrO	0.07	0.06	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.05	0.08	0.04	0.10	0.00
NiO	0.12	0.05	0.11	0.09	0.07	0.04	0.06	0.12	0.10	0.11	0.15	0.11
Cl	0.02	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.01	0.03
F	0.78	0.71	0.81	0.73	0.97	0.76	0.93	0.83	0.84	0.61	0.84	0.78
Subtotal	95.76	94.40	95.18	94.48	95.56	95.11	95.64	96.14	96.14	95.35	96.32	95.94
O=F,Cl	0.33	0.30	0.34	0.31	0.41	1.26	0.39	0.36	0.35	0.26	0.36	0.34
Total	95.43	94.10	94.84	94.17	95.15	96.09	95.25	95.78	95.79	95.09	95.97	95.60
			Nu	mber of cation	s per formula	unit based on	twenty-two ox	xygen atoms				
Si	5.42	5.34	5.35	5.35	5.46	5.46	5.40	5.42	5.43	5.42	5.40	5.38
Al <sup>iv</sup>	2.58	2.66	2.65	2.65	2.54	2.54	2.60	2.58	2.57	2.58	2.60	2.62
Al <sup>vi</sup>	0.45	0.51	0.48	0.55	0.48	0.48	0.47	0.49	0.43	0.54	0.42	0.50
Ti	0.18	0.14	0.12	0.14	0.11	0.11	0.15	0.14	0.17	0.13	0.17	0.14
Fe <sup>2+</sup>	0.61	0.61	0.62	0.61	0.65	0.65	0.64	0.67	0.68	0.71	0.70	0.69
Mn	0.03	0.02	0.03	0.03	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.01	0.02	0.02
Mg	4.20	4.26	4.27	4.15	4.19	4.19	4.19	4.12	4.16	4.15	4.15	4.12
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.15	0.19	0.18	0.19	0.09	0.09	0.14	0.17	0.13	0.13	0.09	0.16
K	1.50	1.49	1.45	1.46	1.48	1.48	1.48	1.43	1.43	1.47	1.50	1.48
Ba	0.16	0.13	0.16	0.15	0.17	0.17	0.15	0.18	0.17	0.18	0.17	0.19
Cr	0.04	0.06	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04
V	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00
Р	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sr	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
CI	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
F	0.35	0.32	0.37	0.33	0.44	0.44	0.42	0.37	0.38	0.28	0.38	0.35
Σ cations	15.68	15.37	15.32	15.32	15.18	14.64	15.70	15.68	15.65	15.67	15.69	15.72
Ba occupation (%)	8.39	6.65	8.81	7.83	9.52	9.52	8.14	9.54	9.63	9.64	9.18	9.95

Tabela 4. Análises químicas representativas de flogopita do depósito Au-Ag-barita Zacarias.

## 8. Isótopos de enxofre

Análises de isótopos estáveis de enxofre do depósito de Au-Ag-barita Zacarias foram realizadas em pirita da zona mineralizada (barita quartzito e barita-muscovita quartzito). Os resultados das análises são apresentados na Tabela 5. A variação dos valores de  $\delta^{34}$ S para todas as amostras (n = 14) foi entre +2,81 e +7,24 ‰, com média geral de +4,54 ‰. Individualmente, a pirita do barita quartzito exibe variação de +2,81 a +3,89 ‰ (n = 6), com média de +3,36 ‰, enquanto o barita-muscovita quartzito mostra variação de +4,41 a +7,24 ‰ (n = 8), com média de +6,20 ‰.

Amostra	Rocha	Mineral	$\delta^{34}S$ V-CDT ‰
066-ZAC-0001-A-2	Barita quartzito	Pirita	+2,81
065-ZAC-0001-A-1	Barita quartzito	Pirita	+2,82
074-ZAC-001-C-2	Barita quartzito	Pirita	+3,32
073-ZAC-001-C-1	Barita quartzito	Pirita	+3,50
072-ZAC-001-B-2	Barita quartzito	Pirita	+3,82
071-ZAC-001-B-1	Barita quartzito	Pirita	+3,89
084-ZAC-06-F2-2	Barita-muscovita quartzito	Pirita	+4,41
083-ZAC-06-F2-1	Barita-muscovita quartzito	Pirita	+4,54
094-ZAC-06-F4-2	Barita-muscovita quartzito	Pirita	+6,52
080-ZAC-06-F1-py2	Barita-muscovita quartzito	Pirita	+6,66
090-ZAC-06-F3-py2	Barita-muscovita quartzito	Pirita	+6,72
093-ZAC-06-F4-1	Barita-muscovita quartzito	Pirita	+6,75
079-ZAC-06-F1-py1	Barita-muscovita quartzito	Pirita	+6,79
089-ZAC-06-F3-py1	Barita-muscovita quartzito	Pirita	+7,24

**Tabela 5.** Valores de isótopos de enxofre ( $\delta^{34}$ S V-CDT‰) da pirita de barita quartzito e barita-muscovita quartzito em Au-Ag-barita Zacarias.

#### 9. Discussão

Os itens abordados nesse tópico relacionam os depósitos VMS deformados e metamorfizados com exemplos clássicos na literatura. Compreende os aspectos da mineralização vulcanogênica e alteração hidrotermal, significado dos minerais ricos em bário, origem do reservatório de enxofre e enquadramento tectônico no contexto regional e global.

#### 9.1 Mineralização vulcanogênica metamorfizada

O depósito de Au-Ag-barita Zacarias apresenta características típicas de depósitos VMS afetados por processos de deformação e metamorfismo, entre as quais se destacam: i) os corpos de minério ocorrem em camadas ou lentes hospedados concordantemente em rochas vulcânicas da sequência meta-vulcanossedimentar Mara Rosa do Arco Magmático Goiás; ii) além de camadas ou lentes ricas em barita e sulfetos disseminados, ocorre ainda uma lente concordante de sulfetos maciços associada ao minério Au-barita; e iii) zonas de alteração hidrotermal representadas por assembleias minerais sílico-aluminosas comuns em depósitos VMS metamorfizados.

O depósito de Au-Ag-barita Zacarias passou por processos de deformação e metamorfismo similares a vários depósitos VMS (e.g., Palmeirópolis, Araújo et al., 1995; Rosebery, Zaw et al., 1999; Hemlo, Muir, 2002; LaRonde Penna, Dubé et al., 2007b; Artulândia, Filgueiras, 2015; depósitos de South Urals, Vikentyev et al. 2017; Chisel Lake - Flin Flon, Alexandre et al., 2019 e Barika, Tajeddin et al., 2019). A maioria dos depósitos VMS antigos, principalmente arqueanos e proterozoicos, tiveram suas relações estratigráficas primárias e conjunto de alterações hidrotermais singenéticas significativamente modificadas por diagênese, deformação polifásica, metamorfismo e intemperismo (Mosier et al., 2009; Dusel-Bacon et al., 2012; Ridley, 2012). Somente 3% de todas as ocorrências de depósitos VMS, não metamorfizados, foram preservados ao longo do tempo geológico (Mosier et al., 2009; Dusel-bacon et al., 2012).

As assembleias minerais aluminosas presentes em muitos depósitos VMS (e.g., granada, cloritoide, estaurolita, ou polimorfos de Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>), refletem alteração sinvulcânica fílicaclorítica e argílica ou argílica avançada. Essas assembleias minerais ocorrem comumente próximos aos *pipes* de alteração e refletem o enriquecimento residual de alumina durante a lixiviação hidrotermal de álcalis por fluidos ácidos, sob altas razões fluido/rocha, anterior ao metamorfismo (Sillitoe et al., 1996; Dubé et al., 2007a; Galley et al., 2007). Além disso, representam um guia de exploração muito útil na identificação de vetores para mineralização em depósitos VMS antigos, principalmente por se mostrarem preservados em países de clima tropical submetidos a intenso intemperismo químico (Bonnet e Corriveau, 2007; Dubé et al., 2007a; Corriveau e Spry, 2014).

No depósito Zacarias, assim como em outros depósitos de Au e Cu-Au do Arco Magmático Mara Rosa (Cu-Au Chapada e Au Posse) é comum a ocorrência de rochas ricas em aluminossilicatos. Segundo Oliveira et al. (2016), o crescimento da cianita no depósito de Cu-Au Chapada, assim como de outros minerais aluminosos (estaurolita, silimanita, granada), ocorreu durante o pico do metamorfismo regional de fácies anfibolito. As assembleias mineralógicas do depósito Au-Ag-barita Zacarias (Fig. 15), representadas por associações de quartzo-biotita, cianita-muscovita-flogopita-quartzo, clorita-flogopita-quartzo, flogopita-clorita-quartzo com gahnita e sulfetos, refletem alteração hidrotermal rica em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO. Essas assembleias, presentes nos xistos aluminosos, provavelmente são oriundas da lixiviação de rochas máficas de composição basáltica, agora representadas por anfibolitos. Estudos geoquímicos, utilizando a distribuição dos elementos TiO<sub>2</sub> versus Zr, realizados por Poll (1994) nos anfibolitos e xistos aluminosos do depósito Zacarias, sugerem que os xistos aluminosos representem alteração do anfibolito.

Depósitos VMS ricos em metais preciosos são comumente caracterizados pela presença de alteração hidrotermal aluminosa anômala (e.g., LaRonde Penna, Canadá, Dubé et al., 2007b e Boliden, Suécia, Mercier-Langevin et al., 2013). Em geral, os protólitos dessas rochas eram equivalentes aos produzidos durante alteração argílica avançada, análogos aos ambientes subvulcânicos de alta sulfetação (e.g., Sillitoe et al., 1996; Hannington et al., 1999; Dubé et al., 2007a). Além disso, minerais aluminosos são apontados como evidência de contribuição magmático-hidrotermal, como sugerido nos depósitos metamorfizados arqueanos de Bousquet 2-Dumagami e LaRonde Penna, Canadá (Dubé et al., 2007b, 2014).



**Fig. 15**. Seção geológica do corpo de minério sul do depósito Au-Ag-barita Zacarias. Modificado de Poll (1994) e Western Mining Corporation (WMC).

## 9.2 Significado dos minerais ricos em bário

O depósito Au-Ag-barita Zacarias é marcado pela presença de bário não apenas em barita, mas também em muscovita e flogopita. A muscovita e flogopita do depósito de Au-Agbarita Zacarias constituem minerais chaves e importantes indicativos de ambiente hidrotermal, pois revelam concentrações e proporções de bário incomuns. Micas ricas em bário são relativamente raras na literatura, e.g., Au Hemlo, Pan e Fleet (1991); Pb-Ag-Zn Broken Hill, Frimmel et al. (1995); Pb-Zn-Ag Yindongzi-Daxigou, Jiang et al. (1996); Zn-Pb Gamsberg, Stalder e Rozendaal (2005) e Cu-Pb-Zn-Ag Swartberg, Cawood e Rozendaal (2020). A coexistência de Ba-muscovita e flogopita ocorre também na área da mina de Zn Franklin, Estados Unidos, onde os conteúdos de bário em flogopita (2,88-3,22% BaO) são relativamente maiores comparadas com a muscovita (2,42-2,81% BaO) coexistente (Tracy, 1991).

Essas diferenças de bário entre micas refletem diferenças nos ambientes de formação, composição da rocha e histórias metamórficas. Na maioria dos sistemas VMS, a barita se forma a partir de fluidos de baixa temperatura (<250 ° C), através de *white smokers chimmeys*,

geralmente em águas rasas (<2000-1500 m), uma vez que a solubilidade da barita diminui com a diminuição da pressão e da temperatura (Ohmoto, 1996; Sillitoe et al., 1996; Hannington et al., 1999; Hanor, 2000; Scotney et al., 2005; de Ronde et al., 2011). Na maioria dos depósitos preciosos e de metais base singenéticos a barita se forma através da mistura de fluidos hidrotermais ricos em bário com a água do mar (SO4<sup>2-</sup>) rasa e oxigenada, fornecendo o sulfato necessário para a precipitação de barita (Ohmoto, 1996; Scotney et al., 2005; Lajoie et al., 2020).

As micas do depósito Zacarias geralmente ocorrem orientadas paralelas ou subparalelas à foliação regional. A concordância entre a xistosidade dessas rochas pode indicar que a principal assembleia mineral cianita-muscovita-flogopita-quartzo xisto formou-se contemporaneamente ao metamorfismo regional. A incorporação do bário na Ba-muscovita teria ocorrido durante metamorfismo regional, assim como sugerido para os mica xistos verdes do depósito de Au Hemlo, Canadá (Pan e Fleet, 1991).

## 9.3 Origem do reservatório de enxofre

A utilização de isótopos de enxofre em depósitos minerais tem sido uma ferramenta importante para estabelecer fontes de fluidos, temperaturas de precipitação dos metais e variações do potencial redox (Ohmoto, 1996; Huston, 1999; Seal, 2006; Shanks, 2014). As fontes de enxofre reduzido (H<sub>2</sub>S) em depósitos de sulfetos maciços vulcanogênicos (VMS) são principalmente: 1) sulfato da água do mar (SO4<sup>2-</sup>) reduzido de forma orgânica (redução de sulfato por bactéria - RSB ou BSR em inglês) ou inorgânica (redução de sulfato por processo termoquímico - RST ou TSR em inglês); 2) sulfetos lixiviados das rochas encaixantes (Rye e Ohmoto, 1974; Herzig et al., 1998; Huston, 1999; Seal et al., 2001; Shanks, 2001; Seal, 2006) e 3) reações de auto-oxirredução por processo de dismutação ou desproporcionamento de SO<sub>2</sub> exsolvido do magma (Rye, 1993; Herzig et al., 1998; de Ronde et al., 2005; Martin et al., 2020).

Os valores de  $\delta^{34}$ S do depósito Zacarias são consistentes com depósitos VMS antigos e modernos (Fig. 16 e 17), incluindo alguns ricos em barita (e.g., Rosebery, Green et al., 1981; Kuroko, Ohmoto, 1996; Barite Hill, Seal et al., 2001; Lerokis e Kali Kuning, Scotney et al., 2005; Barika, Tajeddin et al., 2019 e Lemarchant, Gill et al., 2019).

As composições isotópicas de enxofre  $\delta^{34}$ S da pirita do depósito de Au-Ag-barita Zacarias são invariavelmente positivas, com valores entre +2,81 e +7,24 ‰, com evidente variação entre o barita quartzito (+2,8 e +3,9‰) e o barita-muscovita quartzito (+4,41 e +7,24‰). Os valores mais leves de  $\delta^{34}$ S podem estar relacionados a enxofre lixiviado de rochas magmáticas e/ou fluidos magmático-hidrotermal (Huston, 1999). Isso poderia ser corroborado pela presença de anfibolitos com assinatura geoquímica de basaltos com afinidade MORB, que hospedam as lentes mineralizadas de barita-quartzito e barita-muscovita quartzito, presentes no *footwall* e *hangwall* do depósito (Poll 1999; Ferreira, 2020) e poderiam ser a fonte de enxofre. Fluidos magmáticos exibem valores de  $\delta^{34}$ S (~0 ‰), próximos aos valores isotópicos médios de sulfetos de dorsais mesoceânicas (MORB;  $\delta^{34}$ S = - 0,3 ± 2,3‰) (Sakai et al., 1984; Seal, 2006). Os valores mais pesados de  $\delta^{34}$ S podem sugerir incorporação mais eficaz do enxofre oxidado, derivado do sulfato da água do mar (Huston, 1999; Seal, 2006).

A variação na composição isotópica dos sulfetos de Zacarias não pode ser elucidada apenas por um modelo simples de circulação da água do mar, sem uma fonte adicional de enxofre leve <sup>32</sup>S. É importante reconhecer que o conjunto de dados de  $\delta^{34}$ S por si só não fornece um único *fingerprint* para a descoberta da fonte do enxofre, e enfatizamos que estudos de pares de isótopos de enxofre e valores de  $\delta^{34}$ S dos sulfetos das rochas encaixantes são interessantes para desvendar esses processos com mais clareza.



**Fig. 16**. Composição dos isótopos de enxofre ( $\delta^{34}$ S) da pirita do depósito Au-Ag-barita Zacarias, comparado com os valores de  $\delta^{34}$ S de depósitos VMS antigos e modernos associados com ouro e barita. Fonte dos dados: 1 - este estudo; 2 - Ohmoto (1996); 3 e 4 - Scotney et al. (2005); 5 - Tajeddin et al. (2019); 6 - Green et al. (1981); 7 - Seal et al. (2001); 8 - Gill et al. (2019); 9 - Herzig et al. (1998); 10 - Halbach et al. (1989); 11 - Lein et al. (1993); 12 - Kusakabe et al. (1990) e 13 - de Ronde et al. (2005). Depósitos minerais de Shanks (2014); campo do enxofre magmático de Ohmoto e Goldhabe (1997) e sulfato da água do mar de Claypool et al. (1980).



**Fig. 17**. Variação dos valores de  $\delta^{34}$ S para pirita do depósito de Au-Ag-barita Zacarias com a curva de sulfetos e sulfato da água do mar. Modificado de Chang et al. (2008) e Claypool et al. (1980). Fonte dos dados: 1 - este estudo; 2 - Seal et al. (2001); 3 - Gill et al. (2019); 4 - Green et al. (1981); 5 - Tajeddin et al. (2019); 6 - Ohmoto (1996) e 7 - Scotney et al. (2005).

#### 9.4 Classificação e contexto geotectônico do depósito Au-Ag-barita Zacarias

A classificação de depósitos VMS leva em consideração a associação de metais (ou mineralogia do minério), associação de rochas encaixantes vulcânicas e vulcanosedimentares e ambiente geotectônico. Segundo Huston et al. (2010), a definição literal e descritiva de depósitos VMS não se restringe exclusivamente às acumulações de sulfetos maciços ou rochas vulcânicas. Essa definição é estendida também para a ocorrência de sulfato maciço e sulfetos disseminados a semi-maciços, em depósitos hospedados por sucessões vulcânicas, mesmo que não diretamente por rochas vulcânicas.

Nesse sentindo, a presença de sulfetos disseminados e a existência de lentes ricas em barita hospedadas por metavulcânicas máficas, associadas a metavulcânicas félsicas e metassedimentares químicas, favorece a definição de depósito VMS para Zacarias. Além disso, o depósito pode ser inserido, na classificação de rochas hospedeiras de Barrie e Hannington (1999), Franklin et al. (2005), Galley et al. (2007) como bimodal-máfico. O depósito também exibe características semelhantes aos depósitos do tipo Kuroko e híbridos VMS-epitermais. Na classificação de Mercier-Langevin et al. (2011), que leva em consideração a natureza dos metais, bem como teor e tonelagem do minério, o depósito Zacarias se enquadra em VMS rico em ouro (> 3,46 g/t Au).

A presença de rochas como anfibolitos com afinidade MORB (915 $\pm$  8Ma, U-Pb; Ferreira, 2020) e metavulcânicas félsicas (908.3  $\pm$ 7.4 Ma, U-Pb) indicam que as rochas encaixantes do depósito Au-Ag-barita Zacarias compartilham relação temporal estreitas. Essas idades sugerem, de maneira geral, que a mineralização foi relativamente contemporânea aos primeiros estágios de magmatismo do Arco Magmático Goiás, demonstrando a natureza sinvulcânica do depósito. O ambiente geotectônico proposto inicialmente para o depósito Zacarias por Poll (1994) leva em consideração o caráter cálcio-alcalino das rochas máficas e félsicas que compõem o depósito, sugerindo ambiente de formação do tipo caldeira de assoalho oceânico, localizado entre bacia de *back-arc*. No entanto, estudos feitos por Ferreira (2020) ressaltam a ocorrência de anfibolitos do tipo *fore-arc basalts* (FAB) de afinidade com basaltos de cadeias mesoceânicas (MORB) e boninitos, na área onde encontra-se o depósito Zacarias, indicando ambiente de formação de *fore-arc* para a porção oeste do sistema de arcos intraoceânicos Mara Rosa.

A geoquímica de rochas vulcânicas máficas e félsicas associadas aos depósitos VMS tem sido uma ferramenta prospectiva extremamente relevante para delinear regiões potencialmente férteis para mineralizações em sistemas VMS (Piercey, 2010, 2011). Em depósitos VMS associados a rochas com assinaturas boniníticas e/ou baixo-Ti (LOTI), quando não dominantes, muitas vezes, recobrem (ou sustentam) rochas do tipo MORB ou *back-arc basin basalt* (BABB), indicativo de *fore-arc rifting* ou início de espalhamento de *back-arc* (Piercey et al., 2001; Piercey, 2010). Piercey (2011) sugere que rochas máficas com assinaturas LOTI, IAT e boninitos caracterizam associação preferencial para a formação de depósitos de VMS em ambientes juvenis (ofiolíticos).

Em regimes geodinâmicos extensionais, relacionados ao início da subducção (*syn-subduction*), líquidos de alta temperatura representados por suítes de magmas FAB-boninitos-LOTI (~1200-1500 °C) tornaria esse ambiente favorável para a formação de depósitos VMS (Pearce, 1992; Schulz, 2010; Piercey, 2011). Essas características indicativas de formação em temperaturas anomalamente altas em ambientes geodinâmicos extensionais, contribuiriam para o fornecimento de calor necessário para a circulação de fluidos hidrotermais, motor essencial para formação de sistemas VMS. Embora esse ambiente seja propício para a formação desses depósitos, mineralização em sulfetos maciços e disseminados anterior e contemporâneo ao vulcanismo boninítico é limitada, porém, foram descritas em alguns locais (e.g., *fore-arc* Izu-Bonin-Mariana, Ishizuka et al., 2014; Formação Maimón, Torró et al., 2016 e distrito de Pueblo Viejo, Torró et al., 2017. Depósitos VMS no distrito de Urals, Rússia (e.g., Oktiabrskoye, Dergamish e Bakr-Tau) associados a rochas com afinidade boniníticas sugere também formação em ambiente de estágios iniciais de arco ou *fore-arc* (Tesalina et al., 2003; Herrington et al., 2005).

A ocorrência da intrusiva félsica (gnaisse quartzo-diorítico) no depósito de Zacarias, com a idade de U-Pb em zircão de  $634.2 \pm 5.4$  Ma, é interpretada no contexto dos últimos eventos de deformação e metamorfismo na sequência meta-vulcanossedimentar Mara Rosa, Arco Magmático Goiás.

# CAPÍTULO III

## **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Os estudos realizados no depósito Au-Ag-barita Zacarias permitiram estabelecer novos conhecimentos sobre a origem e os processos de formação do depósito. Nesse sentido, foi possível concluir que:

- As assembleias de alteração aluminosas do depósito de Au-Ag-barita Zacarias são comparáveis a sistemas VMS mundiais interpretadas como alteração sinvulcânica, substituídas por minerais de pico-metamórfico de fácies anfibolito e xisto verde.
- As concentrações anômalas de bário em muscovita e flogopita, identificadas nesse estudo, aliadas à ocorrência de Mn-granada e gahnita nas rochas encaixantes do depósito Au-Ag-barita Zacarias, indicam um ambiente hidrotermal de assoalho oceânico.
- Este trabalho fornece o primeiro estudo de isótopos de enxofre do depósito Au-Ag-barita Zacarias. As composições isotópicas de enxofre ( $\delta^{34}$ S), do barita quartzito (2,81-3,89‰) e barita-muscovita quartzito (4,41-7,24‰) apresentam variações. Esses valores são atribuídos ao enxofre derivado da redução termoquímica do sulfato da água do mar (TSR) e fontes adicionais de enxofre reduzido caracterizados por  $\delta^{34}$ S mais leves (rochas encaixantes/derivado de fluidos magmáticos-hidrotermais). Esses resultados são consistentes com outros depósitos de Au-Ag-barita do tipo VMS conhecidos mundialmente.
- O depósito Au-Ag-barita Zacarias, de acordo com a nomenclatura existente, é definido como um VMS rico em ouro, neoproterozoico, bimodal-máfico com características similares aos depósitos do tipo Kuroko e híbridos VMS-epitermais.
- Idade da metavulcânica félsica (908.3 ±7.4 Ma, U-Pb) e intrusiva félsica (634.2 ± 5.4 Ma, U-Pb) do depósito de Au-Ag-barita Zacarias, indicam que as rochas encaixantes compartilham relação temporal, sugerindo que a mineralização foi relativamente contemporânea com magmatismo do Arco Magmático Goiás e eventos deformacionais e metamórficos que ocorreram na sequência meta-vulcanossedimentar Mara Rosa.
- O contexto tectônico do depósito Au-Ag-barita Zacarias foi definido inicialmente como back-arc, mas a ocorrência de boninitos, rochas típicas de temperaturas elevadas, não descarta a possibilidade da formação do depósito em um ambiente de *fore-arc* durante os estágios iniciais (*syn-subduction*) da atividade magmática do Arco Magmático Goiás, Orógeno Brasília.

 Características abordadas nesse estudo são identificadas em depósitos VMS mundiais de grande importância econômica, os resultados deste trabalho podem ser usados na pesquisa de mineralizações Au-Ag-barita em ambientes semelhantes e contribuir para a geração de novos alvos prospectivos no Orógeno Brasília.

# REFERÊNCIAS

- Albarède, F., Telouk, P., Blichert-Toft, J., Boyet, M., Agranier, A., Nelson, B., 2004. Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 2725–2744. https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.11.024.
- Alexandre, P., Heine, T., Fayek, M., Potter, E., Sharpe, R., 2019. Ore mineralogy of the chisel lake Zn-Cu-Ag (Au) VMS deposit in the Flin Flon – Snow Lake domain, Manitoba, Canada. Can. Mineral. 57, 925–945. https://doi.org/10.3749/CANMIN.1900034.
- Almeida, F.F.M. de, Hasui, Y., Brito Neves, B.B. de, Fuck, R.A., 1981. Brazilian structural provinces: an introduction. Earth-Science Rev. 17, 1–29. https://doi.org/10.1016/0012-8252(81)90003-9.
- Amarillo Gold, 2020. NI 43-101 Technical Report Definitive Feasibility Study Posse Gold Project, Brazil Prepared for Prepared by SRK Consultores do Brasil Ltda SRK Project Number: 053-18. SRK Consult. do Bras. Ltda. Disponível em: https://s27.q4cdn.com/811900961/files/doc\_downloads/technical-reports/NI\_43-101 FS Posse Gold Project Aug 2020-compressed.pdf. Acesso em 14 abril. 2021.
- Arantes, D., Osborne, G.A., Buck, P.S., Porto, C.G., 1991. The Mara Rosa volcano-sedimentary sequence and associated gold mineralization, in: Symposium Brazil Gold'91. pp. 221–229.
- Araújo, S.M., Fawcett, J.J., Scott, S.D., 1995. Metamorphism of Hydrothermally Altered Rocks in a Volcanogenic Massive Sulfide Deposit: The Palmeirópolis, Brazil, Example. Rev. Bras. Geociências 25, 173–184. https://doi.org/10.25249/0375-7536.1995173184.
- Arnold, G.O., Sillitoe, R.H., 1989. Mount Morgan gold-copper deposit, Queensland, Australia; evidence for an intrusion-related replacement origin. Econ. Geol. 84, 1805–1816.
- Barrie, C.T., Hannington, M.D., 1999. Classification of Volcanic-Associated Massive Sulfide Deposits Based on Host-Rock Composition. Soc. Econ. Geol. Rev. Econ. Geol. 8, 1–12. https://doi.org/10.5382/rev.08.01
- Bendall, C., Lahaye, Y., Fiebig, J., Weyer, S., Brey, G.P., 2006. In situ sulfur isotope analysis by laser ablation MC-ICPMS. Appl. Geochemistry 21, 782–787. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.02.012.
- Bonnet, A.-L., Corriveau, L., Goodfellow, W.D., 2007. Alteration vectors to metamorphosed hydrothermal systems in gneissic terranes. Miner. Depos. Canada a Synth. major Depos. Dist. Metallog. Evol. Geol. Prov. Explor. methods. Ed. by WD Goodfellow. Geol. Assoc. Canada, Miner. Depos. Div. Spec. Publ. 5, 1035–1049.
- Bühn, B., Pimentel, M.M., Matteini, M., Dantas, E.L., 2009. High spatial resolution analysis of Pb and U isotopes for geochronology by laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS). An. Acad. Bras. Cienc. 81, 99–114. https://doi.org/10.1590/s0001-37652009000100011.
- Bühn, B., Santos, R. V., Dardenne, M.A., de Oliveira, C.G., 2012. Mass-dependent and massindependent sulfur isotope fractionation (δ<sup>34</sup>S and δ<sup>33</sup>S) from Brazilian Archean and Proterozoic sulfide deposits by laser ablation multi-collector ICP-MS. Chem. Geol. 312–313, 163–176. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.04.003.
- Cameron, E.M., Hattori, K., 1985. The Hemlo gold deposit, Ontario: A geochemical and isotopic study. Geochim. Cosmochim. Acta 49, 2041–2050. https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90062-6.
- Carvalho, D., Barriga, F., Munhá, J., 1999. Bimodal-siliciclastic systems-the case of the Iberian Pyrite Belt. Rev. Econ. Geol. 8, 375-408.
- Cawood, T.K., Rozendaal, A., 2020. A multistage genetic model for the metamorphosed mesoproterozoic swartberg base metal deposit, aggeneys-gamsberg ore District, South Africa. Econ. Geol. 115, 1021–1054. https://doi.org/10.5382/econgeo.4725.
- Chabu, M., Boulegue, J., 1992. Barian feldspar and muscovite from the Kipushi Zn-Pb-Cu deposit, Shaba, Zaire. Can. Mineral. 30, 1143–1152.
- Chang, Z., Large, R.R., Maslennikov, V., 2008. Sulfur isotopes in sediment-hosted orogenic gold deposits: Evidence for an early timing and a seawater sulfur source. Geology 36, 971–974. https://doi.org/10.1130/G25001A.1.
- Chiaradia, M., Tripodi, D., Fontboté, L., Reza, B., 2008. Geologic setting, mineralogy, and geochemistry of the early tertiary Au-Rich volcanic-hosted massive sulfide deposit of La Plata, Western Cordillera, Ecuador. Econ. Geol. 103, 161–183. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.103.1.161.
- Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H., Zak, I., 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. Chem. Geol. 28, 199–260. https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90047-9.
- Clark, S.H.B., Gray, K.J., Back, J.M., 1999. Geology of the Barite Hill gold-silver deposit in the southern Carolina slate belt. Econ. Geol. 94, 1329–1346. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.94.8.1329.
- Cordani, U.G., Pimentel, M.M., Araújo, C.E.G. De, Fuck, R.A., 2013. The significance of the Transbrasiliano-Kandi tectonic corridor for the amalgamation of West Gondwana. Brazilian J. Geol. 43, 583–597. https://doi.org/10.5327/Z2317-48892013000300012.
- Cordeiro, P.F. de O., Oliveira, C.G. de, 2017. The Goiás Massif: Implications for a pre-Columbia 2.2– 2.0 Ga continent-wide amalgamation cycle in central Brazil. Precambrian Res. 298, 403–420. https://doi.org/10.1016/j.precamres.2017.06.021.
- Corliss, J.B., Dymond, J., Gordon, L.I., Edmond, J.M., Von Herzen, R.P., Ballard, R.D., Green, K., Williams, D., Bainbridge, A., Crane, K., Van Andel, T.H., 1979. Submarine thermal springs on the Galápagos Rift. Science (80-.). 203, 1073. https://doi.org/10.1126/science.203.4385.1073.
- Corriveau, L., Spry, P.G., 2014. Metamorphosed Hydrothermal Ore Deposits, 2nd ed, Treatise on Geochemistry: Second Edition. Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01107-4.
- Craig, J.R., Vokes, F.M., 1993. The metamorphism of pyrite and pyritic ores: an overview. Mineral. Mag. 57, 3–18. https://doi.org/10.1180/minmag.1993.057.386.02.
- Dantas, E.L., Jost, H., Fuck, R.A., Brod, J.A., Pimentel, M.M., Meneses, P.R., 2001. Proveniência e idade deposicional de sequências metavulcano-sedimentares da região de Santa Terezinha de Goiás, baseada em dados isotópicos Sm-Nd e U-Pb em monocristal de zircão. Rev. Bras. Geociências 31, 329–334. https://doi.org/10.25249/0375-7536.2001313329334.
- Dardenne, M.A., 2000. The Brasília fold belt. In: Cordani, U.G., Milani, E.J., Thomaz Filho, A., Campos, D.A. (Eds.), Tectonic Evolution of South America. Rio de Janeiro, 31st International Geological Congress., pp. 231–263.
- de Ronde, C.E.J., 2005. Evolution of a Submarine Magmatic-Hydrothermal System: Brothers Volcano, Southern Kermadec Arc, New Zealand. Econ. Geol. 100, 1097–1133. https://doi.org/10.2113/100.6.1097.
- de Ronde, C.E.J., Massoth, G.J., Butterfield, D.A., Christenson, B.W., Ishibashi, J., Ditchburn, R.G., Hannington, M.D., Brathwaite, R.L., Lupton, J.E., Kamenetsky, V.S., Graham, I.J., Zellmer, G.F., Dziak, R.P., Embley, R.W., Dekov, V.M., Munnik, F., Lahr, J., Evans, L.J., Takai, K., 2011. Submarine hydrothermal activity and gold-rich mineralization at Brothers Volcano, Kermadec Arc, New Zealand. Miner. Depos. 46, 541–584. https://doi.org/10.1007/s00126-011-0345-8.

- Della Giustina, M.E.S., de Oliveira, C.G., Pimentel, M.M., Buhn, B., 2009. Neoproterozoic magmatism and high-grade metamorphism in the Goiás Massif: New LA-MC-ICMPS U-Pb and Sm-Nd data and implications for collisional history of the Brasília Belt. Precambrian Res. 172, 67–79. https://doi.org/10.1016/j.precamres.2009.03.012.
- Diener, F.S., 2015. Geologia das suítes Travessia, Bonfim e Novo Planalto: Granitoides de três estágios evolutivos do Arco Magmático de Mara Rosa. Master Thesis. Brasília University.pp 103.
- Ding, T., Valkiers, S., Kipphardt, H., De Bièvre, P., Taylor, P.D.P., Gonfiantini, R., Krouse, R., 2001. Calibrated sulfur isotope abundance ratios three IAEA sulfur isotope reference materials and V-CDT with a reassessment of the atomic weight of sulfur. Geochim. Cosmochim. Acta 65, 2433– 2437. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00611-1.
- Dubé, B., Gosselin, P., Mercier-Langevin, P., Hannington, M., Galley, A., 2007a. Gold-rich volcanogenic massive sulphide deposits. Miner. Depos. Canada A Synth. Major Depos. Dist. Metallog. Evol. Geol. Prov. Explor. Methods Geol. Assoc. Canada, Miner. Depos. Div. Spec. Publ. 5, 75–94.
- Dubé, B., Mercier-Langevin, P., Hannington, M., Lafrance, B., Gosselin, G., Gosselin, P., 2007b. The LaRonde Penna world-class Au-rich volcanogenic massive sulfide deposit, Abitibi, Québec: Mineralogy and geochemistry of alteration and implications for genesis and exploration. Econ. Geol. 102, 633–666. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.102.4.633.
- Dubé, B., Mercier-Langevin, P., Kjarsgaard, I., Hannington, M., Bécu, V., Côté, J., Moorhead, J., Legault, M., Bédard, N., 2014. The Bousquet 2-Dumagami world-class Archean Au-rich volcanogenic massive sulfide deposit, Abitibi, Quebec: Metamorphosed submarine advanced argillic alteration footprint and genesis. Econ. Geol. 109, 121–166. https://doi.org/10.2113/econgeo.109.1.121.
- Dusel-Bacon, C., Shanks, W.C.P., Thurston, R., 2012. Petrology of metamorphic rocks associated with volcanogenic massive sulfide deposits. Volcanogenic massive sulfide Occur. Model. US Geol. Surv. Sci. Investig. Rep. 2010-5070-C, chap. 17.
- Ferreira, A.T.R., 2020. Magmatismo Toniano do Arco Intra-oceânico Mara Rosa, Província Tocantins, Brasil: Significado tectônico e implicação na mineralização de Cu-Au pórfiro. PhD Thesis. Brasilia University. pp 172.
- Filgueiras, B. de C., 2015. Depósito Vulcanogênico Polimetálico (Zn, Pb, Cu ± (Ag- Bi)) Artulândia, Arco Magmático Paleoproterozóico Campinorte, Brasil Central. Master Thesis. Brasilia University. pp 101.
- Franklin, J.M., Gibson, H.L., Jonasson, I.R., Galley, A.G., 2005. Volcanogenic massive sulfide deposits. Econ. Geol. 100th Anniv. Vol. 98, 523–560.
- Frasca, A. A. S., 2015. Amálgamas do W-Gondwana na Província Tocantins. PhD Thesis. Brasilia University. pp 172.
- Frimmel, H.E., Hoffmann, D., Watkins, R.T., Moore, J.M., 1995. An Fe analogue of kinoshitalite from the Broken Hill massive sulfide deposit in the Namaqualand Metamorphic Complex, South Africa. Am. Mineral. 80, 833–840.
- Fuchs, S., Hannington, M.D., Petersen, S., 2019. Divining gold in seafloor polymetallic massive sulfide systems. Miner. Depos. 54, 789–820. https://doi.org/10.1007/s00126-019-00895-3.
- Fuck, R.A., Dantas, E.L., Pimentel, M.M., Botelho, N.F., Armstrong, R., Laux, J.H., Junges, S.L., Soares, J.E., Praxedes, I.F., 2014. Paleoproterozoic crust-formation and reworking events in the Tocantins Province, central Brazil: A contribution for Atlantica supercontinent reconstruction. Precambrian Res. 244, 53–74. https://doi.org/10.1016/j.precamres.2013.12.003.
- Fuck, R.A., Pimentel, M.M., Silva, L.J.H.D., 1994. Compartimentação Tectônica na Porção Oriental da Província Tocantins. In XXXVIII Congresso Brasileiro de Geologia. 215–216.

- Galley, Hannington, M.D., Jonasson, I.R., 2007. Volcanogenic massive sulphide deposits. Goodfellow, W.D., ed., Miner. Depos. Canada A Synth. Major Depos. Dist. Metallog. Evol. Geol. Prov. Explor. Methods Geol. Assoc. Canada, Miner. Depos. Div. Spec. Publ. N 141–161. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0859-1 5.
- Gill, S.B., Piercey, S.J., Layne, G.D., Piercey, G., 2019. Sulphur and lead isotope geochemistry of sulphide minerals from the Zn-Pb-Cu-Ag-Au Lemarchant volcanogenic massive sulphide (VMS) deposit, Newfoundland, Canada. Ore Geol. Rev. 104, 422–435. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.11.008.
- Green, G.R., Solomon, M., Walshe, J.L., 1981. The formation of the volcanic-hosted massive sulfide ore deposit at Rosebery, Tasmania. Econ. Geol. 76, 304–338. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.76.2.304.
- Groves, D.I., Santosh, M., Zhang, L., Deng, J., Yang, L.Q., Wang, Q.F., 2021. Subduction: The recycling engine room for global metallogeny. Ore Geol. Rev. 134. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104130.
- Halbach, P., Nakamura, K., Wahsner, M., Lange, J., Sakai, H., Käselitz, L., Hansen, R.-D., Yamano, M., Post, J., Prause, B., 1989. Probable modern analogue of Kuroko-type massive sulphide deposits in the Okinawa Trough back-arc basin. Nature 338, 496–499.
- Hannington, M., Herzig, P., Scott, S., Thompson, G., Rona, P., 1991. Comparative mineralogy and geochemistry of gold-bearing sulfide deposits on the mid-ocean ridges. Mar. Geol. 101, 217–248. https://doi.org/10.1016/0025-3227(91)90073-D.
- Hannington, M.D., de Ronde, C.E.J., Petersen, S., 2005. Sea-Floor Tectonics and Submarine Hydrothermal Systems. One Hundredth Anniv. Vol. 111–141. https://doi.org/10.5382/av100.06.
- Hannington, M.D., 2014. Volcanogenic Massive Sulfide Deposits, 2nd ed, Treatise on Geochemistry. Second (ed.) Elsevier Ltd. Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01120-7.
- Hannington, M.D., Herzig, P.M., Scott, S.D., 1993. Auriferous hydrothermal precipitates on the modern seafloor, in: Gold Metallogeny and Exploration. Springer, pp. 249–282.
- Hannington, M.D., Jonasson, I.R., Herzig, P.M., Petersen, S., 1995. Physical and chemical processes of seafloor mineralization at mid-ocean ridges. GMS 91, 115–157.
- Hannington, M.D., Galley, A.G., Herzig, P., Petersen, S., 1998. Comparison of the TAG mound and stockwork complex with Cyprus-type massive sulfide deposits, in: Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results. pp. 389–415.
- Hannington, M.D., Poulsen, K.H., Thompson, J.F.H., Sillitoe, R.H., 1999. Volcanogenic Gold in the Massive Sulfide Environment. Volcan. Assoc. Massive Sulfide Depos. Process. Examples Mod. Anc. Settings. https://doi.org/10.5382/Rev.08.14.
- Hanor, J.S., 2000. Barite-celestine geochemistry and environments of formation. Sulfate Miner. Crystallogr. Geochemistry, Environ. Significance 40, 193–275. https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.4.
- Herrington, R., Maslennikov, V., Zaykov, V., Seravkin, I., Kosarev, A., Buschmann, B., Orgeval, J.J., Holland, N., Tesalina, S., Nimis, P., Armstrong, R., 2005. 6: Classification of VMS deposits: Lessons from the South Uralides. Ore Geol. Rev. 27, 203–237. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2005.07.014.
- Herzig, P.M., Hannington, M.D., Arribas, A., 1998. Sulfur isotopic composition of hydrothermal precipitates from the Lau back-arc: Implications for magmatic contributions to seafloor hydrothermal systems. Miner. Depos. 33, 226–237. https://doi.org/10.1007/s001260050143.
- Huston, D.L., 1999. Stable isotopes and their significance for understanding the genesis of volcanicassociated massive sulfide deposits: a review. Volcanic-associated massive sulfide deposits:

processes and examples in modern and ancient settings. Soc. Econ. Geol. Rev. Econ. Geol. 8, 157–179.

- Huston, D.L., Kamprad, J., 2001. Zonation of alteration facies at western Tharsis: implications for the genesis of Cu-Au deposits, Mount Lyell field, western Tasmania. Econ. Geol. 96, 1123–1132.
- Huston, D.L., Large, R.R., 1989. A chemical model for the concentration of gold in volcanogenic massive sulphide deposits. Ore Geol. Rev. 4, 171–200. https://doi.org/10.1016/0169-1368(89)90017-6.
- Huston, D.L., Pehrsson, S., Eglington, B.M., Zaw, K., 2010. The geology and metallogeny of volcanichosted massive sulfide deposits: Variations through geologic time and with tectonic setting. Econ. Geol. 105, 571–591. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.3.571.
- Ishizuka, O., Umino, S., Taylor, R.N., Kanayama, K., 2014. Evidence for hydrothermal activity in the earliest stages of intraoceanic arc formation: Implications for ophiolite-hosted hydrothermal activity. Econ. Geol. 109, 2159–2177. https://doi.org/10.2113/econgeo.109.8.2159.
- Jackson, S.E., Pearson, N.J., Griffin, W.L., Belousova, E.A., 2004. The application of laser ablationinductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U–Pb zircon geochronology. Chem. Geol. 211, 47–69.
- Jiang, S.-Y., Palmer, M.R., Li, Y.-H., Xue, C.-J., 1996. Ba-rich micas from the Yindongzi-Daxigou Pb-Zn-Ag and Fe deposits, Qinling, northwestern China. Mineral. Mag. 60, 433–445. https://doi.org/10.1180/minmag.1996.060.400.05.
- Junges, S.L., Pimentel, M.M., De Moraes, R., 2002. Nd isotopic study of the Neoproterozoic Mara Rosa Arc, central Brazil: Implications for the evolution of the Brasília Belt. Precambrian Res. 117, 101–118. https://doi.org/10.1016/S0301-9268(02)00077-3.
- Kusakabe, M., Mayeda, S., Nakamura, E., 1990. S, O and Sr isotope systematics of active vent materials from the Mariana backarc basin spreading axis at 18 N. Earth Planet. Sci. Lett. 100, 275–282.
- Kuyumjian, R.M. 1989. The geochemistry and tectonic significance of amphibolites from the Chapada sequence, central Brazil. Unpublished PhD thesis, University of London, 289 pp.
- Kuyumjian, R.M., Oliveira, C.G. de, Campos, J.E.G., Queiroz, C.L. de, 2004. Geologia do limite entre os terrenos arqueanos e o arco magmático de Goiás na região de Chapada-Campinorte, Goiás. Rev. Bras. Geociências 34, 329–334. https://doi.org/10.25249/0375-7536.2004343329334.
- Lacerda, H., 1986. As Mineralizações Auríferas Da Região De Mara Rosa (Go). Rev. Bras. Geociências 16, 274–284. https://doi.org/10.25249/0375-7536.1986274284.
- Lajoie, M.È., Piercey, S.J., Conliffe, J., Layton-Matthews, D., 2020. Geology, mineralogy, s and sr isotope geochemistry, and fluid inclusion analysis of barite associated with the Lemarchant Zn– Pb–Cu–aG–au-rich volcanogenic massive sulphide deposit, Newfoundland, Canada. Can. J. Earth Sci. 57, 133–166. https://doi.org/10.1139/cjes-2018-0161.
- Laux, J.H., Pimentel, M.M., Dantas, E.L., Armstrong, R., Junges, S.L., 2005. Two neoproterozoic crustal accretion events in the Brasília belt, central Brazil. J. South Am. Earth Sci. 18, 183–198. https://doi.org/10.1016/j.jsames.2004.09.003.
- Lein, A.Y., Ul'yanova, N. V, Grinenko, V.A., Bibikova, Y. V, Lisitsyn, A.P., 1993. Mineralogical and geochemical features of the Manus Basin hydrothermal sulfide ores, Bismarck Sea. Geochemistry Int. 30, 57–71.
- Ludwig, K.R. (2003) Isoplot 3.00: A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center, Berkeley, 70.
- Martin, A.J., Keith, M., Parvaz, D.B., McDonald, I., Boyce, A.J., McFall, K.A., Jenkin, G.R.T., Strauss, H., MacLeod, C.J., 2020. Effects of magmatic volatile influx in mafic VMS hydrothermal

systems: Evidence from the Troodos ophiolite, Cyprus. Chem. Geol. 531, 119325. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119325.

- Mason, P.R.D., Košler, J., De Hoog, J.C.M., Sylvester, P.J., Meffan-Main, S., 2006. In situ determination of sulfur isotopes in sulfur-rich materials by laser ablation multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS). J. Anal. At. Spectrom. 21, 177–186. https://doi.org/10.1039/b510883g.
- Matteini, M., Junges, S.L., Dantas, E.L., Pimentel, M.M., Bühn, B., 2010. In situ zircon U–Pb and Lu– Hf isotope systematic on magmatic rocks: insights on the crustal evolution of the Neoproterozoic Goiás Magmatic Arc, Brasília belt, Central Brazil. Gondwana Res. 17, 1–12.
- McClenaghan, S.H., Lentz, D.R., Martin, J., Diegor, W.G., 2009. Gold in the Brunswick No. 12 volcanogenic massive sulfide deposit, Bathurst Mining Camp, Canada: Evidence from bulk ore analysis and laser ablation ICP-MS data on sulfide phases. Miner. Depos. 44, 523–557. https://doi.org/10.1007/s00126-009-0233-7.
- Mercier-Langevin, P., Hannington, M.D., Dubé, B., Bécu, V., 2011. The gold content of volcanogenic massive sulfide deposits. Miner. Depos. 46, 509–539. https://doi.org/10.1007/s00126-010-0300-0.
- Mercier-Langevin, P., McNicoll, V., Allen, R.L., Blight, J.H.S., Dubé, B., 2013. The Boliden gold-rich volcanogenic massive sulfide deposit, Skellefte district, Sweden: New U-Pb age constraints and implications at deposit and district scale. Miner. Depos. 48, 485–504. https://doi.org/10.1007/s00126-012-0438-z.
- Monecke, T., Gibson, H.L., Goutier, J., 2020. Chapter 6 Volcanogenic Massive Sulfide Deposits of the Noranda Camp 169–223. https://doi.org/10.5382/Rev.19.06.
- Mosier, B.D.L., Berger, V.I., Singer, D.A., 2009. Volcanogenic Massive Sulfide Deposits of the World — Database and Grade and Tonnage Models.
- Muir, T.L., 2002. The Hemlo gold deposit, Ontario, Canada: Principal deposit characteristics and constraints on mineralization. Ore Geol. Rev. 21, 1–66. https://doi.org/10.1016/S0169-1368(02)00066-5.
- Ohmoto, H., 1996. Formation of volcanogenic massive sulfide deposits: The Kuroko perspective. Ore Geol. Rev. 10, 135–177. https://doi.org/10.1016/0169-1368(95)00021-6.
- Ohmoto, H., Goldhabe, M., 1997. Sulfur and carbon isotopes. Geochemistry Hydrothermal Ore Depos.
- Oliveira, C.G., Kuyumjian, R.M., Oliveira, F.B., Marques, G.C., Palermo, N., Dantas, E.L., 2014. Metalogênese do Arco Magmático Goiás. Silva, M.G.; Rocha Neto, M.B.; Jost, H.; Kuyumjian, R.M. (Orgs.). Met. das Províncias Tectônicas Bras. Serviço Geológico do Bras. Belo Horizonte, 1, 455–466. https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004.
- Oliveira, C.G., Oliveira, F.B., Dantas, E.L., Fuck, R.A., Della Giustina, M.E.S., 2006. Programa Geologia do Brasil–Folha Campinorte. FUB/CPRM, Brasília 124.
- Oliveira, C.G., Pimentel, M.M., de Melo, L. V., Fuck, R.A., 2004. The copper-gold and gold deposits of the Neoproterozoic Mara Rosa magmatic arc, central Brazil. Ore Geol. Rev. 25, 285–299. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2004.04.006.
- Oliveira, C.G. de, Oliveira, F.B. de, Giustina, M.E.S. Della, Marques, G.C., Dantas, E.L., Pimentel, M.M., Buhn, B.M., 2016. The Chapada Cu-Au deposit, Mara Rosa magmatic arc, Central Brazil: Constraints on the metallogenesis of a Neoproterozoic large porphyry-type deposit. Ore Geol. Rev. 72, 1–21. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.06.021.
- Palermo, N., Porto, C.G., Costa Jr., C.N., 2000. The Mara Rosa Gold District, Central Brazil. Rev. Bras. Geociências 30, 256–260. https://doi.org/10.25249/0375-7536.2000302256260.

- Pan, Y., Fleet, M.E., 1991. Barian feldspar and barian-chromian muscovite from the Hemlo area, Ontario. Can. Mineral. 29, 481–498.
- Pearce, J.A., 1992. Boninite and harzburgite from Leg 125 (Bonin-Mariana Forearc): a case study of magma genesis during the initial stages of subduction. Proc., Sci. results, ODP, Leg 125, Bonin/Mariana Reg. 125, 623–662. https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.125.172.1992.
- Peter, J.M., Scott, S.D., 1999. Windy Craggy, northwestern British Columbia; the world's largest besshitype deposit. Rev. Econ. Geol. 8, 261–295.
- Petersen, S., Herzig, P.M., Hannington, M.D., 2000. Third dimension of a presently forming VMS deposit: TAG hydrothermal mound, Mid-Atlantic Ridge, 26°N. Miner. Depos. 35, 233–259. https://doi.org/10.1007/s001260050018.
- Piercey, S.J., Murphy, D.C., Mortensen, J.K., Paradis, S., 2001. Boninitic magmatism in a continental margin setting, Yukon-Tanana terrane, southeastern Yukon, Canada. Geology 29, 731–734. https://doi.org/10.1130/0091-7613(2001)029<0731:BMIACM>2.0.CO;2.
- Piercey, S.J., 2011. The setting, style, and role of magmatism in the formation of volcanogenic massive sulfide deposits. Miner. Depos. 46, 449–471. https://doi.org/10.1007/s00126-011-0341-z.
- Piercey, S.J., 2010. An overview of petrochemistry in the regional exploration for volcanogenic massive sulphide (VMS) deposits. Geochemistry Explor. Environ. Anal. 10, 119–136. https://doi.org/10.1144/1467-7873/09-221.
- Pimentel, M.M., Fuck, R.A., 1992. Neoproterozoic crustal accretion in central Brazil. Geology 20, 375– 379. https://doi.org/10.1130/0091-7613(1992)020<0375:NCAICB>2.3.CO;2.
- Pimentel, M.M., Whitehouse, M.J., Viana, M.D.G., Fuck, R.A., Machado, N., 1997. The Mara Rosa Arc in the Tocantins Province: Further evidence for Neoproterozoic crustal accretion in Central Brazil. Precambrian Res. 81, 299–310. https://doi.org/10.1016/s0301-9268(96)00039-3.
- Pimentel, M.M., Fuck, R.A., Gioia, S.M.C.L., 2000. The Neoproterozoic Goiás Magmatic Arc, Central Brazil: A Review and New Sm-Nd Isotopic Data. Rev. Bras. Geociências 30, 035–039. https://doi.org/10.25249/0375-7536.2000301035039.
- Pimentel, M.M., Jost, H., Fuck, R.A., 2004. O embasamento da Faixa Brasília e o Arco Magmático de Goiás. Geol. do Cont. Sul-americano evolução da obra Fernando Flávio Marques Almeida 355– 358.
- Poll, N.J., 1994. The geology of the Zacarias gold-silver-barite deposit, Goiás State, Brazil. Color. Sch. Mines, MSc. Thesis 124.
- Poulsen, K.H., Hannington, M.D., 1996. Volcanic-associated massive sulphide gold. Geol. Soc. Am. DNAG, v. P-1, Geol. Canada 8, 183–196.
- Richardson, S. V, Kesler, S.E., Essene, E.J., Jones, L.M., 1986. Origin and geochemistry of the Chapada Cu-Au deposit, Goias, Brazil; a metamorphosed wall-rock porphyry copper deposit. Econ. Geol. 81, 1884–1898.
- Ridley, W.I., 2012. Petrology of Associated Igneous Rocks Volcanogenic Massive Sulfide Occurrence Model. U.S. Geol. Surv. Sci. Investig. Rep. 2010-5070 15–32.
- Rye, R.O., 1993. The evolution of magmatic fluids in the epithermal environment: The stable isotope perspective. Econ. Geol. 88, 733–753. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.88.3.733.
- Rye, R.O., Ohmoto, H., 1974. Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: A review. Econ. Geol. 69, 826–842. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.69.6.826.
- Sakai, H., 1968. Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. Geochem. J. 2, 29–49. https://doi.org/10.2343/geochemj.2.29.

- Schulz, K.J., 2010. Regional Environment in Volcanogenic Massive Sulfide Occurrence Model. U.S. Geol. Surv. Sci. Investig. Rep. 2010-5070-C 24.
- Scotney, P.M., Roberts, S., Herrington, R.J., Boyce, A.J., Burgess, R., 2005. The development of volcanic hosted massive sulfide and barite-gold orebodies on Wetar Island, Indonesia. Miner. Depos. 40, 76–99. https://doi.org/10.1007/s00126-005-0468-x.
- Seal, R.R., 2006. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals. Rev. Mineral. Geochemistry 61, 633–677. https://doi.org/10.2138/rmg.2006.61.12.
- Seal, R.R., Ayuso, R.A., Foley, N.K., Clark, S.H.B., 2001. Sulfur and lead isotope geochemistry of hypogene mineralization at the Barite Hill Gold Deposit, Carolina Slate Belt, southeastern United States: a window into and through regional metamorphism. Miner. Depos. 36, 137–148. https://doi.org/10.1007/s001260050294.
- Sewell, D.M., Wheatley, C.J.V., 1994. The Lerokis and Kali Kuning submarine exhalative gold-silverbarite deposits, Wetar Island, Maluku, Indonesia. J. Geochemical Explor. 50, 351–370. https://doi.org/10.1016/0375-6742(94)90031-0.
- Shanks, W.C., 2001. Stable isotopes in seafloor hydrothermal systems. Rev. Mineral. Geochemistry 43, 469–526. https://doi.org/10.2138/gsrmg.43.1.469.
- Shanks, W.C.P., 2012. Hydrothermal alteration in volcanogenic massive sulfide occurrence model: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010-5070-C. Volcan. Massive Sulphide Occur. Model 12 p.
- Shanks W.C., 2014. Stable isotope geochemistry of mineral deposits. In: Treatise on Geochemistry. Elsevier, p 59–85.
- Sherlock, R.L., Roth, T., Spooner, E.T.C., Bray, C.J., 1999. Origin of the Eskay Creek precious metalrich volcanogenic massive sulfide deposit: Fluid inclusion and stable isotope evidence. Econ. Geol. 94, 803–824. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.94.6.803.
- Sillitoe, R.H., Hannington, M.D., Thompson, J.F.H., 1996. High sulfidation deposits in the volcanogenic massive sulfide environment. Econ. Geol. 91, 204–212.
- Stalder, M., Rozendaal, A., 2005. Distribution and geochemical characteristics of barite and barium-rich rocks associated with the Broken Hill-type Gamsberg Zn-Pb deposit, Namaqua Province, South Africa. South African J. Geol. 108, 35–50. https://doi.org/10.2113/108.1.35.
- Tajeddin, H.A., Rastad, E., Yaghoubpour, A., Maghfouri, S., Peter, J.M., Goldfarb, R., Mohajjel, M., 2019. The Barika gold-bearing Kuroko-type volcanogenic massive sulfide (VMS) deposit, Sanandaj-Sirjan zone, Iran. Ore Geol. Rev. 113, 103081. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103081.
- Tesalina, S.G., Nimis, P., Augé, T., Zaykov, V. V., 2003. Origin of chromite in mafic-ultramafic-hosted hydrothermal massive sulfides from the Main Uralian Fault, South Urals, Russia. Lithos 70, 39– 59. https://doi.org/10.1016/S0024-4937(03)00090-2.
- Torró, L., Proenza, J.A., Camprubí, A., Nelson, C.E., Domínguez, H., Carrasco, C., Reynoso-Villafaña, R., Melgarejo, J.C., 2017. Towards a unified genetic model for the Au-Ag-Cu Pueblo Viejo district, central Dominican Republic. Ore Geol. Rev. 89, 463–494. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.07.002.
- Torró, L., Proenza, J.A., Melgarejo, J.C., Alfonso, P., Farré de Pablo, J., Colomer, J.M., García-Casco, A., Gubern, A., Gallardo, E., Cazañas, X., Chávez, C., Del Carpio, R., León, P., Nelson, C.E., Lewis, J.F., 2016. Mineralogy, geochemistry and sulfur isotope characterization of Cerro de maimón (Dominican Republic), San Fernando and Antonio (Cuba) lower cretaceous VMS deposits: Formation during subduction initiation of the proto-Caribbean lithosphere within a forear. Ore Geol. Rev. 72, 794–817. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.09.017.

- Tracy, R.J., 1991. Ba-rich micas from the Franklin Marble, Lime Crest and Sterling Hill, New Jersey. Am. Mineral. 76, 1683–1693.
- Tischendorf, G., Förster, H.-J., Gottesmann, B., Rieder, M., 2007. True and brittle micas: composition and solid-solution series. Mineral. Mag. 71, 285–320. https://doi.org/10.1180/minmag.2007.071.3.285.
- Valeriano, C.M., Pimentel, M.M., Heilbron, M., Almeida, J.C.H., Trouw, R.A.J., 2008. Tectonic evolution of the Brasília Belt, Central Brazil, and early assembly of Gondwana. Geol. Soc. Spec. Publ. 294, 197–210. https://doi.org/10.1144/SP294.11.
- Viana, M. D. G., Pimentel, M.M., Whitehouse, M.J., Fuck, R.A., Machado, N., 1995. O Arco Magmático De Mara Rosa, Goiás: Geoquímica E Geocronologia E Suas Implicações Regionais. Rev. Bras. Geociências 25, 111–123. https://doi.org/10.25249/0375-7536.1995111123.
- Vikentyev, I. V., Belogub, E. V., Novoselov, K.A., Moloshag, V.P., 2017. Metamorphism of volcanogenic massive sulphide deposits in the Urals. Ore geology. Ore Geol. Rev. 85, 30–63. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.10.032.
- Zaw, K., Huston, D.L., Large, R.R., 1999. A chemical model for the Devonian remobilization process in the Cambrian volcanic-hosted massive sulfide Rosebery deposit, western Tasmania. Econ. Geol. 94, 529–546. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.94.4.529.