



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
ESCOLA DE MINAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



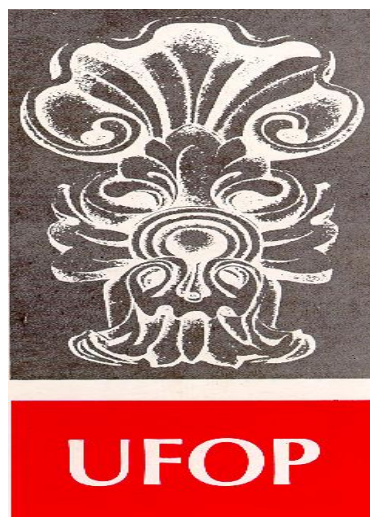
Dissertação de mestrado

CARACTERIZAÇÃO DE FILÃO AURÍFERO HOSPEDADO EM ITABIRITO:
GEOLOGIA, GEOQUÍMICA E MINERALOGIA DA MINA VELOSO, OURO
PRETO, MINAS GERAIS

Júlia de Souza Pimenta

Ouro Preto, novembro de 2020

**CARACTERIZAÇÃO DE FILÃO AURÍFERO HOSPEDADO EM
ITABIRITO: GEOLOGIA, GEOQUÍMICA E MINERALOGIA DA
MINA VELOSO, OURO PRETO, MINAS GERAIS**



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO

Reitora

Claudia Aparecida Marlière de Lima

Vice-Reitor

Hermínio Arias Nalini Júnior

Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação

Sérgio Francisco de Aquino

ESCOLA DE MINAS

Diretor

Issamu Endo

Vice-Diretor

Hernani Mota de Lima

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

Chefe

Edison Tazava



EVOLUÇÃO CRUSTAL E RECURSOS NATURAIS

CONTRIBUIÇÕES ÀS CIÊNCIAS DA TERRA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CARACTERIZAÇÃO DE FILÃO AURÍFERO HOSPEDADO EM
ITABIRITO: GEOLOGIA, GEOQUÍMICA E MINERALOGIA DA
MINA VELOSO, OURO PRETO, MINAS GERAIS**

Júlia de Souza Pimenta

Orientador

Gláucia Nascimento Queiroga

Coorientador

Alexandre Raphael Cabral

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais do Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Ciência Naturais, Área de Concentração: Geologia, Controle e Gênese de Depósitos Minerais

OURO PRETO

2020

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

P644c Pimenta, Júlia de Souza.

Caracterização de filão aurífero hospedado em itabirito [manuscrito]: geologia, geoquímica e mineralogia da Mina Veloso, Ouro Preto, Minas Gerais. / Júlia de Souza Pimenta. - 2020.
138 f.: il.: color., gráf., tab., mapa.

Orientadora: Profa. Dra. Gláucia Nascimento Queiroga.

Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Raphael Cabral.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Geologia. Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais.

Área de Concentração: Tectônica, Petrogênese e Recursos Minerais - Tpm.

1. Turmalina - Isótopos. 2. Depósitos minerais. 3. Ouro. 4. Quadrilátero Ferrífero (MG) - Anticlinal de Mariana. I. Cabral, Alexandre Raphael. II. Queiroga, Gláucia Nascimento. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 553.411(815.1)

Bibliotecário(a) Responsável: Sione Galvão Rodrigues - CRB6 / 2526



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
REITORIA
ESCOLA DE MINAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



FOLHA DE APROVAÇÃO

Júlia de Souza Pimenta

Caracterização de Filão Aurífero Hospedado em Itabirito: Geologia, Geoquímica e Mineralogia da Mina Veloso, Ouro Preto, Minas Gerais.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito para obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 27 de novembro de 2020.

Membros da banca

Profª. Drª. Glaucia Nascimento Queiroga (Presidente - UFOP) - Orientador(a) Universidade Federal de Ouro Preto
Prof. Dr. Francisco Javier Rios (Membro - Externo) Universidade Federal de Minas Gerais/CDTN
Prof. Dr. Marco Antonio Fonseca (Membro - interno à Instituição) Universidade Federal de Ouro Preto

A Profª. Drª. Glaucia Nascimento Queiroga, orientadora do trabalho, aprovou a versão final em 27/11/2020.



Documento assinado eletronicamente por **Glaucia Nascimento Queiroga, COORDENADOR DO PROGRAMA ALFA**, em 03/12/2020, às 12:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0110735** e o código CRC **6F28F34A**.

Referência: Caso responda este documento, indicar expressamente o Processo nº 23109.009326/2020-41

SEI nº 0110735

R. Diogo de Vasconcelos, 122, - Bairro Pilar Ouro Preto/MG, CEP 35400-000
Telefone: 3135591600 - www.ufop.br

Agradecimentos

Aos meus pais, Eriane e Rafael, por todo amor, confiança e apoio que nunca faltaram e que me deram a segurança necessária na condução dos meus caminhos. Às minhas irmãs, Gabi e Alice, pela amizade e pelas melhores risadas sempre. Aos meus avós, Raimundo, Maria Lygia, Maria da Glória e Geraldo, e a toda a minha família por serem meus exemplos e maiores incentivadores. Amo vocês!

Ao Diniz pelo companheirismo, amor e amizade, e por ser a voz da razão nos momentos de dificuldade.

À Glaucia Queiroga, pela orientação, disponibilidade e incentivo, muito obrigada.

Ao Alexandre Cabral, pela confiança, ensinamentos e oportunidades. Obrigada por tudo!

Aos amigos do DEGEO pela troca, momentos de descontração e por nunca me deixarem tomar café sozinha. Em especial Alice, Lorena, Ramon, Lara, Claudia, Débora, Diza, Aninha, Maristella, Dri, Carol, Taynara, Rosana, Maria Eugênia, Paula, Geraldinho, Kathryn, Ariela, Raíza, Bruno, Luisa, Gabriel, Rafael, Camila, Marco Paulo, Flávia e Ráyna.

Ao Eduardo Evangelista e a toda a equipe da Mina Du Veloso - Luiz Viana, Carlos Eduardo, Danilo Gustavo, Carlos Henrique, Marília Silvério, José Aparecido, Daniel Estevão - pelas trocas de saberes e pelo apoio a pesquisa.

À ABMGeo – Núcleo OP pelo espaço de acolhimento e por ter me apresentado mulheres incríveis que são inspiração e que vou levar para a vida.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da UFOP pelo apoio financeiro.

Aos professores Miguel Tupinambá, Cristiano Lana, Alexandre Lima e Bernd Lehmann pelo apoio laboratorial fundamental ao desenvolvimento deste projeto.

Sumário

Agradecimentos	vii
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas.....	xvii
Resumo.....	1
Abstract.....	3
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	5
1.1- APRESENTAÇÃO.....	5
1.2- NATUREZA DO PROBLEMA E JUSTIFICATIVAS.....	5
1.3- OBJETIVOS	6
1.4- LOCALIZAÇÃO	7
1.5- MÉTODOS UTILIZADOS.....	8
1.5.1. Levantamento bibliográfico e de material cartográfico	8
1.5.2. Trabalho de campo	8
1.5.3. Petrografia	9
1.5.4. Métodos analíticos.....	9
1.5.4.1. Química de Rocha Total	10
1.5.4.2. Concentrado de Minerais Pesados	10
1.5.4.3. Microsonda Eletrônica	11
1.5.4.4. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	13
1.5.4.5. Isótopos de Boro.....	14
CAPÍTULO 2 – GEOLOGIA REGIONAL.....	15
2.1- INTRODUÇÃO À GEOLOGIA REGIONAL	15
2.2- ESTRATIGRAFIA REGIONAL.....	15
2.2.1. Supergrupo Rio das Velhas	16
2.2.1.1 - Grupo Nova Lima.....	16
2.2.1.2 - Grupo Maquiné	16
2.2.2. Supergrupo Minas	17
2.2.2.1 - Grupo Caraça	17
2.2.2.2 - Grupo Itabira	18
2.2.2.3 - Grupo Piracicaba	18
2.2.2.4 - Grupo Sabará.....	19

2.3-	GEOLOGIA ESTRUTURAL.....	19
2.3.1 –	Quadrilátero Ferrífero	19
2.3.2 -	Anticlinal de Mariana	21
CAPÍTULO 3 – DEPÓSITOS DE OURO NO SUPERGRUPO MINAS.....		25
3.1-	INTRODUÇÃO.....	25
3.2-	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.2.1 -	Mineralizações auríferas associadas a sulfetos	27
3.2.2 -	Mineralizações auríferas do tipo jacutinga	30
3.2.3 -	Idade das mineralizações	33
CAPÍTULO 4 – TOURMALINE IN THE AURIFEROUS QUARTZ LODE OF THE VELOSO DEPOSIT, QUADRILÁTERO FERRÍFERO OF MINAS GERAIS, BRAZIL: MAJOR ELEMENTS, BORON ISOTOPES AND METALLOGENIC IMPLICATIONS		35
4.1-	INTRODUCTION	36
4.2-	GEOLOGICAL SETTING	36
4.3-	GEOLOGY OF THE AURIFEROUS LODE OF VELOSO VS. PASSAGEM DE MARIANA	40
4.4-	MATERIALS AND METHODS.....	43
4.5-	RESULTS	46
4.5.1 -	Tourmaline classification and major-element variations	46
4.5.2-	Boron-isotope composition.....	48
4.5.3-	Chemical composition of gold.....	50
4.5.5-	Chemical composition of goethite	51
4.6-	DISCUSSION	51
4.6.1-	Goethite-rich pockets in brecciated quartz lode	51
4.6.2-	Tourmaline and B isotopes	52
4.7-	CONCLUSIONS	56
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS ADICIONAIS.....		57
5.1-	MAPEAMENTO DA MINA.....	57
5.2-	PETROGRAFIA DO FILÃO	60
5.3-	QUÍMICA DE ROCHA TOTAL.....	61
5.4-	QUÍMICA DO OURO	63
5.5-	QUÍMICA DA GOETHITA.....	64
CAPÍTULO 6 – DISCUSSÕES E CONCLUSÃO		65
Referências		69

Apêndice A.....	75
Apêndice B.....	83
Apêndice C.....	91
Apêndice D.....	95
Apêndice E.....	101
Apêndice F.....	107

Lista de Figuras

Figura 1. 1 - Vias de acesso para Mina Du Veloso. Imagem de satélite Google Earth.	7
Figura 1. 2 - Localização da Mina Du Veloso em Ouro Preto/MG. Mapa disponibilizado pelo aplicativo Google Earth.....	8
Figura 2. 1 - Mapa simplificado representando o Anticlinal de Mariana com destaque para as principais minas de ouro da região (compilado de Barbosa 1969 e Ladeira 1991 in Cavalcanti 2003).	15
Figura 2. 2 - Coluna litoestratigráfica esquemática do Quadrilátero Ferrífero com destaque para o Supergrupo Minas (Retirado de Cabral et al. 2013, adaptado de Harder & Chamberlin 1915, Von Freyberg 1934, Lacourt 1938, Dorr 1969, Pires 1983, Alkmim & Marshak 1998, Vial et al. 2007).....	17
Figura 2. 3 - Esquema de evolução tectônica da região do Anticlinal de Mariana e Sinclinal Dom Bosco. A - representa o estágio indeformado; B - representa o evento extensional; C - representa o evento compressional. 1) Complexos metamórficos; 2) Supergrupo Rio das Velhas; 3) Supergrupo Minas; 4) Movimento relativo de oeste para leste; 5) Movimento relativo de leste para oeste. (retirado de Nalini 1993).	23
Figura 3. 1 - Mapa geológico do Anticlinal de Mariana com destaque para os depósitos minerais. Modificado de Cabral et al. (2013).....	30
Figura 3. 2 - Ocorrências de minerais platiníferos e depósitos de ouro paladíferos segundo a direção N-S de Ouro Preto a Diamantina (retirado de Cabral et al. 2009).....	32
Figura 4. 1 - Geological map of the Mariana anticline with emphasis on the mineral deposits (Cabral et al. 2013). Stars locate the main deposits in the region, which are divided into barite deposits (blue), hematite-rich auriferous deposits (red and yellow), and sulfide auriferous deposits (yellow). Veloso, the study area, is classified as a sulfide-bearing auriferous deposit.....	37
Figura 4. 2 - Schematic lithostratigraphic column of the Quadrilátero Ferrífero with emphasis on the Caraça and Itabira groups of the Minas Supergroup (Cabral et al. 2013, based on previous works – i.e., Harder and Chamberlin 1915, von Freyberg 1934, Lacourt 1938, Dorr 1969, Pires 1983, Alkmim and Marshak 1998, Vial et al. 2007). Age constraints on the Cauê Itabirite and the Gandarela Formation are from Cabral et al. (2012c) and Babinski et al. (1995), respectively, and the reference to palaeosols is from Cabral et al. (2020).	38
Figura 4. 3 - Geological map, projected onto a horizontal plane set at 2 m above the floor, showing where the main adit intercepts the brecciated quartz lode of the Veloso mine.	41

Figura 4. 4 - a. Geological cross-section of the Veloso lode. b. Photograph, looking NE, of the auriferous quartz lode. Note the foliated host rock, itabirite, and the rough surface of the brecciated quartz lode where quartz clasts appear white.	42
Figura 4. 5 - Backscattered-electron images of two gold grains (white), recovered from a heavy-mineral concentrate of the brecciated quartz lode. The upper gold grain, which partially exposes a tourmaline (Tur) inclusion, has a domain of goethite–kaolinite (Gth+Kln) coating with a scorodite-like mineral (arrow), while the lower gold grain is partially coated with goethite (Gth)	43
Figura 4. 6 - Backscattered-electron image of tourmaline (dark grey), embedded in resin (black). White stars represent electron-microprobe spots. Circles mark laser-ablation spots of multi-collector–ICP–MS analyses for B isotopes. Numbers correspond to individual analysis in Table 4.1 and Supplementary Table 2 (Apêndice B). All grains analysed in this study are documented in Supplementary Figure 1 (Apêndice C).	46
Figura 4. 7 - Diagram of $Mg/(Mg+Fe)$ vs. $X\text{-vacancy}/(Na+X\text{-vacancy})$ for tourmaline classification (Henry et al. 2003). Grey triangles correspond to rims of zoned crystals of tourmaline, whereas black squares refer to cores of tourmaline crystals with and without compositional zoning. Dashed lines connect rim and core analyses of a single grain. The area delimited in light grey marks the compositional distribution of tourmaline from the Passagem de Mariana mine, as compiled from the studies of Garda et al. 2009, Cavalcanti 2003, Cabral and Koglin 2012 and Trumbull et al. 2019 in Trumbull et al. 2019).	47
Figura 4. 8 - Diagram of total Al vs. X-site vacancy, in atoms per formula unit (apfu), for tourmaline classification (Henry and Dutrow 2012). For symbol explanation, see Figure 4.7. Quoted names correspond to hypothetical tourmaline species not currently approved by International Mineralogical Association (Henry et al. 2011).....	47
Figura 4. 9 - Diagram of Al (total) vs. Fe (total) of Henry and Dutrow (2012) for tourmaline from the Veloso lode. For symbol explanation, see Figure 4.7.	48
Figura 4. 10 - Diagram of $Mg/(Mg+Fe)$ vs. $\delta^{11}B$ values for tourmaline from the Veloso lode (Table 4.1 and Supplementary Table 2, Apêndice B). Dashed lines connect rim and core microanalyses of a single grain. For symbol explanation, see Figure 4.7.....	50
Figura 4. 11 - Frequency histograms of B-isotope ratios of the Veloso tourmaline (this study), in comparison with tourmaline from Passagem de Mariana lode (Trumbull et al. 2019).	52

Figura 4. 12 - Comparison of B-isotope values of different B reservoirs with those found in tourmaline from Minas Gerais (Cabral et al. 2012a; Cabral et al. 2011; Cabral et al. 2012b; Trumbull et al. 2019). Data compilation for global reservoirs, continental and marine rocks is from Trumbull et al. (2019).	54
Figura 5. 1 - Fotografia do filão aurífero da mina Veloso (centro, onde se encontra o martelo de escala). Visada para NE.	58
Figura 5. 2 - Fotografia de material goethítico formando boxwork acima da cabeça do martelo de escala, no filão aurífero. Visada para E. (Foto: Armin Zeh).....	58
Figura 5. 3 - Fotografia mostrando núcleo de dobra em bainha em itabirito. Visada para NE.	59
Figura 5. 4 - Estereograma das linhas de maior caimento da foliação (hemisfério inferior) do itabirito na mina do Veloso. Software Stereonet.	59
Figura 5. 5 - Fotomicrografia de luz refletida de amostra do filão (VEL-Pa) Ouro (amarelo) ocorre associado à goethita (cinza) em trama boxwork. Ganga de quartzo (cinza escuro) em meio à goethita denota aspecto brechado.	60
Figura 5. 6 - Fotomicrografia de luz refletida de amostra do filão (VEL-08a), na qual pirita (creme) ocorre em ganga (quartzo, cinza escuro), cujo contato com goethita coloforme (cinza claro) é sinuoso. Nota-se pseudomorfo de goethita a partir de provável pirita.	60
Figura 5. 7 - Valores de química de rocha total de metais das amostras do Veloso normalizados pelos da crosta continental superior (CCS, Rudinick & Gao 2003).	62
Figura 5. 8 - Elementos terras raras (Rare Earth Elements, REE) das amostras do Veloso normalizados por PAAS (Post-Archaean Australian Shale; McLennan 1989).	62
Figura 5. 9 - Imagens de elétrons retroespalhados de ouro (branco) em matriz goethítica (cinza). O metal ocorre em grãos e filetes. Os últimos seguem ora paralelos ora, em alto ângulo à banda goethítica.	63
Figura 5. 10 – Gráfico de porcentagem Au vs. Ag obtidos para os grãos de ouro livre.	64
Figura 5. 11 - Imagens de elétrons retroespalhados de goethita (cinza claro) do filão aurífero. (a) O mineral ocorre como vênulas ao redor de domínios de agregados compactos, estes últimos também de material goethítico. (b) Goethita forma bandas coloformes envolvendo ganga de quartzo, que aparece como fragmento anguloso cinza escuro.	64

Lista de Tabelas

Tabela 1.1- Amostras coletadas e respectivas análises	9
Tabela 1.2- Aspectos gerais dos elementos maiores para o ouro	11
Tabela 1.3- Aspectos gerais dos elementos maiores para a goethita.....	12
Tabela 1.4- Aspectos gerais dos elementos maiores para a turmalina	13
Table 4.1- Representative boron-isotope compositions by LA-ICP-MS and electron-microprobe analyses of tourmaline from the Veloso lode.....	49
Table 4.2- Electron-microprobe analyses of gold grains from the Veloso lode.....	50
Table 4.3- Electron-microprobe analyses of goethite from the Veloso lode.....	51
Tabela 5.1- Análises de química de rocha total do filão do Veloso	61

Resumo

Ouro Preto é o símbolo da corrida do ouro que começou no final do século XVII, levando ao estabelecimento da província de Minas Gerais. Uma das inúmeras minas subterrâneas de Ouro Preto é a histórica mina do Veloso, localizada no flanco sul do anticlinal de Mariana, com um filão aurífero de quartzo amplamente brechado e hospedado em itabirito. O filão brechado apresenta concentrações locais de material goethítico em trama *boxwork* e corta em baixo ângulo a foliação do itabirito encaixante. Minerais de sulfeto estão geralmente ausentes, mas arsenopirita e pirita podem ser observados esporadicamente em bolsões ricos em goethita. Análises quantitativas por microsonda eletrônica do material goethítico e análises químicas de rocha total mostram As entre os elementos menores. O elemento também foi encontrado como escorodita, um mineral arsenato de ferro hidratado que ocorre localmente no material goethítico. Ouro em grãos livres foi observado por microscopia de luz refletida em seção polida do material goethítico. Análises quantitativas de microsonda eletrônica mostraram que o ouro é pobre em Ag, cuja quantidade varia de <0,03% a 11,2%. Turmalina, um mineral imperceptível à vista desarmada no depósito de Veloso, foi recuperada em concentrado de minerais pesados. O mineral ocorre principalmente como cristais euédricos independentes e, notavelmente, como inclusões em grãos de ouro, indicando uma ligação espacial, e possivelmente genética, entre turmalina e a mineralização de ouro. A turmalina é essencialmente dravita, mas alguns cristais zonados têm bordas ricas em schorlita. Medições *in situ* para isótopos de B produziram um espectro de valores de $\delta^{11}\text{B}$ entre -21 e -9 ‰. Esta faixa é semelhante à obtida na turmalina do depósito de Passagem de Mariana, o depósito aurífero melhor documentado da região. A jazida de ouro do Veloso está hospedada no Itabirito Cauê, unidade estratigráfica que é capa da jazida de Passagem de Mariana. Assim como Veloso, Passagem também se localiza no anticlinal de Mariana; ao contrário do Veloso, a turmalina é abundante em Passagem. O menor valor de $\delta^{11}\text{B}$, -21 ‰, encontrado em Veloso sugere que o boro não foi exclusivamente proveniente de rochas metassedimentares clásticas circundantes, mas também de evaporito não-marinho, lixiviado por fluido que levou à formação da mineralização aurífera na borda sudeste do Quadrilátero Ferrífero durante a orogenia Brasileira em ca. 500 Ma. Todas as linhas de evidência mineralógica indicam que o veio de Veloso originalmente tinha arsenopirita, turmalina e ouro argentífero. A brechação do filão de quartzo aurífero com turmalina–arsenopirita e a percolação de soluções aquosas de baixa temperatura levaram a: (i) oxidação da arsenopirita em goethita contendo As e, subordinadamente, escorodita; (ii) lixiviação de Ag do ouro argentífero para formar ouro essencialmente puro; (iii) ou mesmo dissolução do ouro argentífero e reprecipitação como ouro pobre em Ag.

Palavras-chave: Isótopos de B turmalina; Depósito de ouro Veloso; Supergrupo Minas; Anticlinal de Mariana; Quadrilátero Ferrífero; Minas Gerais

Abstract

Ouro Preto is the symbol of the gold rush that started at the end of the seventeenth century, leading to the establishment of the province of Minas Gerais. One of the numerous underground workings of Ouro Preto is the historical Veloso mine, located in the southern flank of the Mariana anticline, which has an itabirite-hosted auriferous quartz lode that is widely brecciated. The brecciated lode has local concentrations of goethitic material showing boxwork fabric and truncates at low angle the foliation of the host itabirite. Sulfide minerals are generally absent, but arsenopyrite and pyrite can sporadically be observed in goethite-rich pockets. Quantitative electron-probe microanalyses of the goethitic material and whole-rock chemical analyses yielded As as a minor constituent. Arsenic has also been found as scorodite, a hydrous iron-arsenate mineral that locally occurs in the goethitic material. Gold was identified as free grains by reflected-light microscopy on polished sections of the goethitic material. Quantitative electron-probe microanalyses showed that the gold is poor in Ag, the amount of which varies from <0.03% to 11.2%. Tourmaline, an elusive mineral in the Veloso deposit, was recovered from a heavy-mineral concentrate. The mineral mostly occurs as single euhedral crystals and, notably, as inclusions in gold grains, indicating a spatial and likely genetical link between tourmaline and gold mineralisation. Tourmaline is essentially dravite, but some zoned crystals have schorl-rich rims. In situ measurements for B isotopes yielded a wide range of $\delta^{11}\text{B}$ values, from -21 to -9‰. This range is similar to that obtained from tourmaline of the Passagem de Mariana deposit, the best documented auriferous lode deposit in the region. The Veloso gold deposit is hosted in the Cauê Itabirite, a stratigraphic unit that is the hanging-wall of the Passagem de Mariana deposit. Like Veloso, Passagem is also located in the Mariana anticline; unlike Veloso, tourmaline is abundant at Passagem. The lowest tourmaline $\delta^{11}\text{B}$ value of -21‰, found at Veloso, suggests that the boron was not exclusively sourced from surrounding clastic metasedimentary rocks, but also from non-marine evaporite leached by fluid that was conducive to auriferous lode formation in the south-eastern edge of the Quadrilátero Ferrífero during the Brasiliano orogeny at ca. 500 Ma. All lines of mineralogical evidence indicate that the Veloso lode originally had arsenopyrite, tourmaline and argentiferous gold. Brecciation of the tourmaline–arsenopyrite-bearing, auriferous quartz lode and percolation of low-temperature aqueous solutions led to: (i) oxidation of arsenopyrite to As-bearing goethite and minor scorodite; (ii) Ag leaching from argentiferous gold to form essentially pure gold; (iii) or even dissolution of argentiferous gold and reprecipitation of gold poor in Ag.

Keywords: Tourmaline B isotopes; Veloso gold deposit; Minas Supergroup; Mariana anticline; Quadrilátero Ferrífero; Minas Gerais

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1- APRESENTAÇÃO

Este trabalho é uma síntese do estudo realizado na antiga lavra aurífera subterrânea da mina Veloso, localizada no distrito de Ouro Preto, Minas Gerais, na forma de dissertação de mestrado. Este trabalho foi desenvolvido entre maio de 2018 e outubro de 2020 sob orientação da Profa. Dra. Gláucia Nascimento Queiroga e coorientação do Prof. Dr. Alexandre Raphael Cabral.

A viabilização financeira deste projeto se deve à Universidade Técnica de Clausthal, Alemanha, através do Prof. Dr. Bernd Lehmann, que arcou com vários dos custos das análises, à orientadora Gláucia Queiroga por ceder algumas horas de análise na microsonda, ao professor Cristiano Lana pelas análises de isótopos de B e à FAPEMIG pela bolsa de estudos a mim concedida, sem a qual não seria possível a realização deste trabalho.

1.2- NATUREZA DO PROBLEMA E JUSTIFICATIVAS

O Quadrilátero Ferrífero tem despertado interesse econômico e científico há mais de três séculos. Sendo uma importante área de exploração de minério de ferro as rochas da região também são fonte de outros importantes minerais minério, como o ouro. Muito embora o interesse pelos depósitos da região seja alto, devido à alta complexidade geológica e estrutural da região os processos de mineralização que teriam concentrado o ouro, sobretudo nas rochas do supergrupo Minas, ainda são pouco entendidos.

Na região do Anticlinal de Mariana, estrutura que hospeda importantes depósitos de ouro associados ao Supergrupo Minas na porção sudeste do Quadrilátero Ferrífero e onde se localiza o depósito da mina do Veloso (objeto do presente estudo), com exceção do depósito da mina da Passagem de Mariana, que tem sido investigado em detalhe (e.g., [Eschwege 1833](#); [Ferrand 1894](#); [Hussak 1898](#); [Fleischer & Routhier 1973](#); [Ladeira 1988](#); [Duarte 1991](#); [Chauvet et al. 2001](#); [Vial et al. 2007](#); [Cabral & Zeh 2015](#); [Trumbull et al. 2019](#)), pouco se sabe sobre os outros depósitos da região de Ouro Preto.

Esta pesquisa além da importância científica no que tange a gênese e composição da mineralização aurífera de um importante depósito e que vai auxiliar na caracterização do fluido

hidrotermal que teria dado origem às mineralizações da região, tem também uma importância histórica e social visto que a área de estudo é ponto turístico local e remonta à época da corrida ao ouro nas terras que se tornaram conhecidas como província das Minas Gerais, mais precisamente na antiga Vila Rica, hoje Ouro Preto.

O depósito aurífero foco deste trabalho foi lavrado pelo método de cava subterrânea por escravos cerca de 300 anos atrás, tendo permanecido inacessível por muitos anos (Ferreira 2017). A partir de 2009, iniciou-se processo de revitalização da mina Veloso através de iniciativa privada envolvendo a comunidade do bairro São Cristovão, tendo sido aberta à visitação em 2014.

Apesar de ter merecido a atenção de von Eschwege (1833) e Lacourt (1937), o depósito permanece pouco estudado. Sendo assim, a investigação do que resta do seu filão aurífero, no que tange à geologia, geoquímica e mineralogia, caracterizará o tipo de depósito e sua relevância no contexto histórico e geológico da corrida ao ouro das Minas Gerais.

Alguns autores incluem o depósito entre aqueles do tipo jacutinga (Fig. 1 apud Galbiatti et al. 2007), sugerindo que o ouro extraído da mina Veloso continha paládio na forma de ouro preto. Outros autores, entretanto, citam Veloso como filão aurífero contendo sulfeto (Vial et al. 2007).

Assim, os estudos e análises deste trabalho vão auxiliar no entendimento da gênese, idade e estruturação do hidrotermalismo da região e da concentração, caracterização e correlação da mineralização.

Como a área está aberta ao turismo por tratar-se de patrimônio econômico-histórico-social, os resultados da investigação de mestrado proverão conhecimento para divulgação científico-geológica, através de material informativo à comunidade local e a turistas; além de servir como referência para trabalhos futuros na região.

1.3- OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a caracterização geológica, geoquímica e mineralógica do filão aurífero da mina Veloso através de trabalho de mapeamento, análise petrográfica, análises de química de rocha total e mineral. Não há registro sobre a mineralogia do filão e a composição química do seu ouro. Seu enquadramento no contexto do zoneamento redox do anticlinal de Mariana (Cabral et al. 2013), a partir de Vial et al. (2007), pode ser questionável. Com o trabalho de caracterização aqui proposto,

intenciona-se também entender a ocorrência mineral da mina Veloso no contexto do cinturão Au–Pd–Pt, que caracteriza os depósitos do tipo jacutinga. Havendo caracterizado o depósito e entendendo melhor o seu contexto geológico/geoquímico em relação às rochas hospedeiras e a outros depósitos da região, objetiva-se ainda caracterizar melhor o fluido hidrotermal que teria dado origem a este e, possivelmente, a outros depósitos da região. A caracterização do fluido hidrotermal será respaldada por análises de isótopos de B em turmalinas associadas ao depósito, dados que também serão usados na comparação do depósito da mina do Veloso com o da mina da Passagem de Mariana, depósito mais bem estudado da região.

1.4- LOCALIZAÇÃO

A mineralização a qual se refere este estudo está situada na mina Veloso ou “Mina Du Veloso”, como é mais conhecida, ou ainda “Mina do Du”.

O acesso a Ouro Preto por Belo Horizonte se faz pela BR-040 sentido Rio de Janeiro por aproximadamente 27 km até a saída para a BR-356 sentido Vitória e nesta última por aproximadamente 70 km até Ouro Preto, totalizando cerca de 97 km (Figura 1.1).

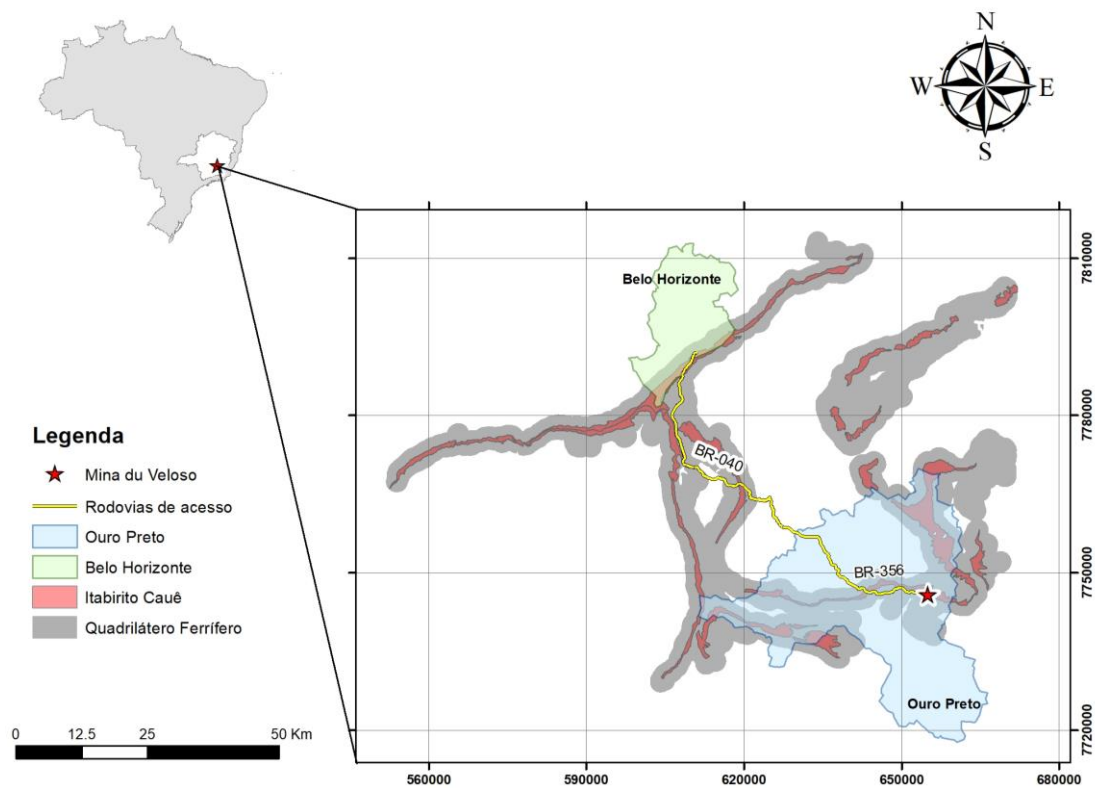


Figura 1. 1 - Vias de acesso para Mina Du Veloso. Imagem de satélite Google Earth.

A mina Veloso é aberta ao turismo e localiza-se dentro do centro urbano de Ouro Preto - MG, no bairro São Cristovão, próximo à rodoviária (Figura 1.2).

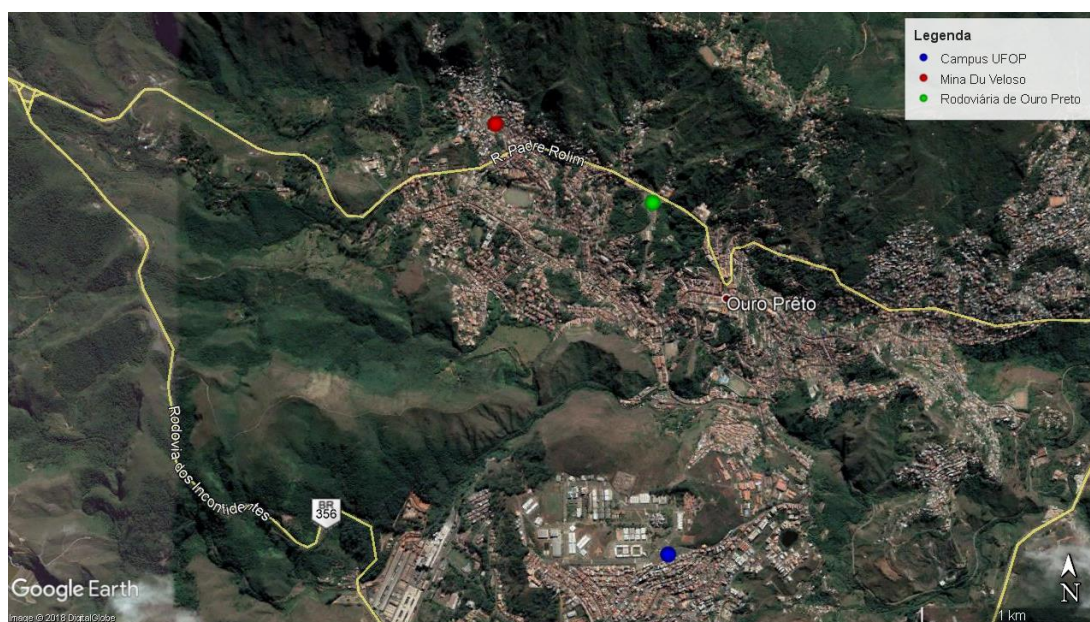


Figura 1. 2 - Localização da Mina Du Veloso em Ouro Preto/MG. Mapa disponibilizado pelo aplicativo Google Earth.

1.5- MÉTODOS UTILIZADOS

1.5.1. Levantamento bibliográfico e de material cartográfico

Estudo de publicações, teses, relatórios, mapas e outros documentos que auxiliaram no entendimento do alvo de trabalho, tanto localmente como regionalmente. Este estudo abrangeu litologia, química e mineralogia de rocha e seus métodos analíticos.

1.5.2. Trabalho de campo

Visitas à mina tiveram o intuito tanto de amostragem do veio mineralizado, para caracterização químico-mineralógica do depósito, como de produção de mapa geológico de subsuperfície da mina Veloso na escala de 1:100.

As amostras coletadas serviram para confecção de seções delgadas e espessas polidas para análise de petrografia de luz transmitida e refletida; para determinação de composição química de rocha total do veio mineralizado; e para separação de minerais pesados (Tabela 1.1).

O mapeamento geológico seguiu um método de projeção tradicionalmente empregado nas minas subterrâneas de ouro de Minas Gerais. O método consiste na projeção tangencial de pontos de elementos geológicos, como contatos litológicos, em um plano horizontal usando o caimento de lineações proeminentes observadas nas rochas como ângulo de rebatimento (D. S. Vial, comunicação pessoal, 2019). O plano de projeção utilizado foi o de 2 m acima do piso, que foi usado como referência.

Tabela 1.1 - Amostras coletadas e respectivas análises.

AMOSTRA	ANÁLISE
VEL-P	Seção polida
VEL-04	Concentrado de minerais pesados; Lâminas
VEL-05	Química de rocha total
VEL-06	Concentrado de minerais pesados
VEL-08	Química de rocha total; Seção polida

1.5.3. Petrografia

A petrografia foi analisada através de três seções espessas polidas (amostras VEL-Pa, VEL-Pb e VEL-08a) e duas seções delgadas polidas (amostras VEL-04a e VEL-04b) do filão brechado, em microscopia de luz refletida para todos os casos e também em microscopia de luz transmitida para as seções delgadas polidas. Duas seções polidas espessas foram preparadas na Universidade do Porto, Portugal, e cedidas pelo Professor Alexandre Lima; e uma foi preparada no Centro de Desenvolvimento Mineral (VALE S.A., Santa Luzia, Minas Gerais). As duas seções polidas delgadas foram preparadas no Laboratório Geológico de Processamento de Amostras (LGPA) da UERJ em colaboração com o Professor Miguel Tupinambá. As fotomicrografias foram obtidas em câmera Zeiss modelo AxioCam HRc acoplada em microscópio ótico Leica DM LP no Laboratório de Microscopia e Microanálises do DEGEO/EM. As abreviações minerais seguiram a padronização internacional proposta por [Whitney & Evans \(2010\)](#).

1.5.4. Métodos analíticos

Grãos de ouro foram encontrados em seção polida (VEL-Pa) e livres no concentrado de minerais pesados (VEL-06), de onde foram manualmente catados e imersos em resina. Eles tiveram sua composição química determinada em microsonda eletrônica e foram imageados por MEV.

Grãos de turmalina foram identificados em concentrado mineral pesado de amostra do filão. Após catação e polimento em resina, o mineral teve sua composição química determinada por microsonda eletrônica. Em sessão analítica de Laser Ablation com ICP-MS acoplado foi feita dosagem de isótopos de B. A combinação de química mineral de turmalina e isótopos de B tem por objetivo auxiliar no entendimento da origem do B no fluido que depositou turmalina no filão.

O apoio laboratorial se deve ao DEGEO/EM/UFOP pelas análises químicas e imagens de elétrons retroespalhados feito no Laboratório de Microscopia e Microanálises do DEGEO/EM e pela composição isotópica do B em turmalina realizada no Laboratório de Geoquímica Isotópica da UFOP; ao Laboratório Geológico de Processamento de Amostras (LGPA) da UERJ pela separação de minerais pesados realizado em colaboração com o Prof. Dr. Miguel Tupinambá; e ao laboratório do Canadá (Bureau Veritas) pelas químicas de rocha total.

1.5.4.1. Química de Rocha Total

Três amostras do filão brechado (VEL-05, VEL-08a e VEL-08b) foram manualmente moídas em pilão de ágata e subsequentemente submetidas para análises químicas de rocha total no laboratório Bureau Veritas Commodities Canada Ltd. As concentrações de elementos principais e traços foram determinadas por uma combinação de técnicas de ICP – OES e ICP – MS, digestão em água-régia e fusão de borato de lítio. Um analisador de carbono-enxofre infravermelho Leco foi usado para medir os conteúdos de carbono orgânico total (TOC) e enxofre total (TS).

1.5.4.2. Concentrado de Minerais Pesados

Uma das amostras coletadas do filão, VEL 04, foi processada para concentrar minerais pesados no Laboratório Geológico de Preparação de Amostras, localizado na Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ). A amostra foi triturada utilizando um britador de mandíbulas e os minerais pesados foram então concentrados por meio de uma mesa Wilfley. A separação posterior foi realizada através de uma coluna de líquido pesado de iodeto de metileno, seguida por um separador isomagnético de Frantz da fração <177 µm. Os grãos de turmalina, identificados nas frações magnéticas de 0,3 e 0,4- ϕ , foram colhidos manualmente e incluídos em resina para análise em microsonda eletrônica por *wavelength-dispersive spectrometry* (WDS).

A amostra VEL-06 também foi triturada para concentração de minerais pesados. Seu material triturado foi submetido a um concentrador de gravidade Knelson, localizado no Centro de

Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN, Belo Horizonte). Após a remoção da fração magnética, uma alíquota foi posteriormente concentrada por separação de líquido pesado (bromofórmio). Os grãos de ouro foram então colhidos manualmente do concentrado, primeiro para imagem de elétrons retroespalhados e *energy-dispersive spectrometry* (EDS) e, em seguida, embutidos em resina e polidos para análise em microsonda eletrônica.

1.5.4.3. Microsonda Eletrônica

- Química mineral do ouro

As microanálises do ouro foram feitas com a microsonda eletrônica JXA-8230 JEOL no Laboratório de Microscopia e Microanálises (LMIC) da Universidade Federal de Ouro Preto. O feixe de elétron foi definido como 20 kV, 40 nA, 2 μ m e as correções de matriz comum ZAF foram aplicadas. Os tempos de contagem nos picos/background foram 10/5 s para todos os elementos. Os erros analíticos foram entre 0.16 e 0.75%. O ouro foi caracterizado por algumas análises de núcleo e borda. A [Tabela 1.2](#) sumariza os aspectos principais das análises, assim como os elementos analisados e os padrões correspondentes.

Tabela 1.2 - Aspectos gerais dos elementos maiores para o ouro.

Elementos	Linha energética	Espectrômetro	Cristal	Padrão
Au	M α	2	TAP	Gold(Au)
Se	L α	2	TAP	Se
As	L α	2	TAP	Indium_Arsenide(InAs)
Te	L α	3	PETH	Silver_Telluride(Ag ₂ Te ₃)
Sb	L α	3	PETH	Indium_Antimonide(InSb)
Co	K α	3	LIFH	Co
Ag	L α	3	PETH	Silver_Telluride(Ag ₂ Te ₃)
Fe	K α	3	LIFH	Magnetite
S	K α	3	PETH	Pyrite(FeS ₂)
Cu	K α	4	LIF	Cu
Sn	L α	4	PETJ	SnO ₂
Ni	K α	4	LIF	Ni
Cd	L α	4	PETJ	CdS
Bi	M α	4	PETJ	Bi
Hg	M α	4	PETJ	Mercury_Sulphide(HgS)
Pd	L α	5	PETL	Pd
Mn	K α	5	LIFL	Mn
Mo	L α	5	PETL	Mo
Pt	M α	5	PETL	Pt

Os limites inferiores médios de detecção por elemento são (em porcentagem de massa, %): 0,36% Au; 0,06% Se; 0,15% As; 0,04% Te; 0,03% Sb; 0,05% Co; 0,04% Cd; 0,03% Ag; 0,05% Fe; 0,01% S; 0,14% Bi; 0,30% Hg; 0,05% Cu; 0,05% Ni; 0,04% Sn; 0,03% Pd; 0,04% Mn; 0,04% Mo e 0,10% Pt.

- Química mineral da goethita

As microanálises da goethita foram feitas com a microsonda eletrônica JXA-8230 JEOL no Laboratório de Microscopia e Microanálises (LMic) da Universidade Federal de Ouro Preto. O feixe de elétron foi definido como 15 kV, 20 nA, 2 μ m e as correções de matriz comum ZAF foram aplicadas. Os tempos de contagem nos picos/background foram 10/5 s para a maioria dos elementos (Si, Al, Mg, Fe, Cr, Ca, Ti, K, Mn), mas de 40/20 s para As e de 30/15 s para Zn, P e Ni. Os erros analíticos foram entre 0.21 e 0.97%. A goethita foi caracterizada por algumas análises de núcleo e borda e por alguns perfis transgranulares. A [Tabela 1.3](#) sumariza os aspectos principais das análises, assim como os elementos analisados e os padrões correspondentes.

Tabela 1.3 - Aspectos gerais dos elementos maiores para a goethita.

Elementos	Linha energética	Espectrômetro	Cristal	Padrão
Si	K α	2	TAP	Quartz
Al	K α	2	TAP	Corundum
As	L α	2	TAP	Indium_Arsenide(InAs)
Mg	K α	2	TAP	Olivine
Zn	K α	3	LIFH	Gahnite
Fe	K α	3	LIFH	Magnetite
Cr	K α	3	LIFH	Chromite
Ca	K α	4	PETJ	Diopside
P	K α	4	PETJ	Fluor-Apatite
Ti	K α	5	PETL	Rutile
Ni	K α	5	LIFL	Ni
K	K α	5	PETL	Microcline
Mn	K α	5	LIFL	Mn

O teor total de ferro obtido pela microsonda foi considerado como FeO. Os limites inferiores médios de detecção por elemento são (em porcentagem de massa de óxido, %): 0,07% SiO₂; 0,04% Al₂O₃; 0,11% As₂O₅; 0,05% MgO; 0,15% ZnO; 0,10% FeO; 0,07% Cr₂O₃; 0,05% CaO; 0,07% P₂O₅; 0,04% TiO₂; 0,08% NiO; 0,02% K₂O e 0,07% MnO.

- Química mineral da turmalina

As microanálises da turmalina foram feitas com a microsonda eletrônica JXA-8230 JEOL no Laboratório de Microscopia e Microanálises (LMic) da Universidade Federal de Ouro Preto. O feixe de elétron foi definido como 15 kV, 20 nA, 5 µm e as correções de matriz comum ZAF foram aplicadas. Os tempos de contagem nos picos/background foram 10/5 s para a maioria dos elementos (Na, F, Si, Al, Mg, Fe, Ca, P, K, Mn), mas de 30/15 s para Cl, Cr e Ti. Os erros analíticos foram entre 0.21 e 1.03%. A turmalina foi caracterizada por algumas análises de núcleo e borda e por alguns perfis transgranulares. A [Tabela 1.4](#) sumariza os aspectos principais das análises, assim como os elementos analisados e os padrões correspondentes.

Tabela 1.4 - Aspectos gerais dos elementos maiores para a turmalina.

Elementos	Linha energética	Espectrômetro	Cristal	Padrão
Na	K α	1	TAPH	Anorthoclase
F	K α	1	TAPH	CaF ₂
Si	K α	2	TAP	Quartz
Al	K α	2	TAP	Corundum
Mg	K α	2	TAP	Olivine
Fe	K α	3	LIFH	Magnetite
Cl	K α	3	PETH	Scapolite(Meionite)
Cr	K α	3	LIFH	Chromite
Ca	K α	4	PETJ	Diopside
P	K α	4	PETJ	Fluor-Apatite
Ti	K α	5	PETL	Rutile
K	K α	5	PETL	Microcline
Mn	K α	5	LIFL	Mn

As fórmulas minerais foram calculadas com base em 15 cátions para os sítios tetraédricos e octaédricos e três boros por fórmula unitária. O teor total de ferro obtido pela microsonda foi considerado como FeO. Os limites inferiores médios de detecção por elemento são (em porcentagem de massa, %): 0,07% Si; 0,06% Al; 0,03% Ti; 0,06% Fe; 0,06% Cr; 0,05% Mn; 0,05% Mg; 0,04% Ca; 0,04% Na; 0,02% K e 0,13% F.

1.5.4.4. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

As imagens em microscópio eletrônico de varredura foram realizadas no Laboratório de Microscopia e Microanálises (LMic) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) e no Centro de Desenvolvimento Mineral (VALE S.A., Santa Luzia, Minas Gerais). Nos dois aparelhos de MEV foi feito imageamento por elétrons retroespalhados e foi utilizado o detector de EDS para as análises químicas.

Com condições analíticas que incluem voltagem de aceleração de 20 kV, distância de 10 mm e tamanho do feixe de 100 μm , podendo variar de acordo com a necessidade. No segundo o MEV as condições analíticas foram voltagem de aceleração de 15 kV, distância de 10,9 mm e tamanho do feixe variável, mas entre 10 μm e 50 μm .

1.5.4.5. Isótopos de Boro

Sempre que possível, os pontos de microsonda eletrônica foram analisados para isótopos B por meio de um multi-coletor ICP-MS Thermo-Scientific Neptune Plus acoplado a um sistema de ablação a laser Photon Machines 193 Excimer na UFOP. A fluência do laser foi de 5,29 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ a uma taxa de repetição de 15 Hz. As amostras foram submetidas à ablação em atmosfera de He (0,8 L/min), que continha uma célula de ablação Helix. As medições dos isótopos B foram realizadas em duas sessões nas mesmas condições analíticas. Durante a primeira sessão, 18 pontos analíticos tinham um diâmetro de 25 μm e 17 tinham um diâmetro de 40 μm , para os quais o desvio padrão médio foi de 1,27 ‰ $\delta^{11}\text{B}$. Para a segunda sessão, foram medidos 30 pontos de 20 μm de diâmetro, para os quais o desvio padrão médio foi de 0,27 ‰ $\delta^{11}\text{B}$.

A qualidade dos dados foi testada usando material de referência dravita (# 108796, $\delta^{11}\text{B} = -6,6 \pm 0,1$ ‰; [Dyar et al. 2001](#); [Leeman & Tonarini 2001](#)). Os materiais de referência externos foram elbaite (# 98144, $\delta^{11}\text{B} = -10,4 \pm 0,2$ ‰; [Dyar et al. 2001](#); [Leeman & Tonarini 2001](#)) e schorl (B4, $\delta^{11}\text{B} = -8,7 \pm 0,2$ ‰; [Tonarini et al. 2003](#)). Turmalina schorl (# 112566, $\delta^{11}\text{B} = -12,5 \pm 0,1$ ‰; [Dyar et al. 2001](#); [Leeman & Tonarini 2001](#)) foi empregada como calibrante. O fator de correção aplicado para calcular os valores de $^{11}\text{B} / ^{10}\text{B}$ variou de 0,8841 a 0,8610.

CAPÍTULO 2

GEOLOGIA REGIONAL

2.1- INTRODUÇÃO À GEOLOGIA REGIONAL

A área de estudo se localiza na porção sudeste do Quadrilátero Ferrífero, no flanco sul do anticlinal de Mariana (Figura 2.1). O filão aurífero da mina Veloso está encaixado em itabirito da formação ferrífera Itabira (Harder & Chamberlin 1915), ou Itabirito Cauê do Grupo Itabira (Dorr 1969).

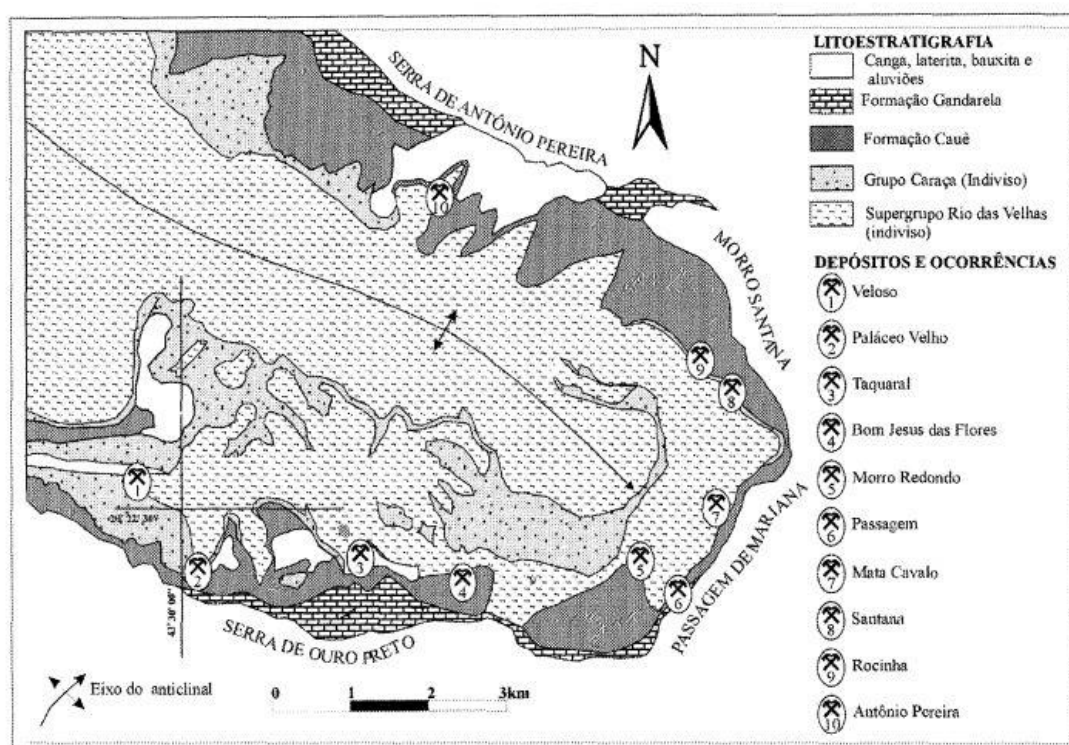


Figura 2. 1 - Mapa simplificado representando o Anticlinal de Mariana com destaque para as principais minas de ouro da região (compilado de Barbosa 1969 e Ladeira 1991 in Cavalcanti 2003).

2.2- ESTRATIGRAFIA REGIONAL

A litoestratigrafia da região do Anticlinal de Mariana é composta por rochas do Supergrupo Rio das Velhas, que aflora no centro do anticlinal, e do Supergrupo Minas, que aflora nas bordas do anticlinal (ver Figura 2.1).

2.2.1. Supergrupo Rio das Velhas

O Supergrupo Rio das Velhas é composto por uma sequência de rochas metavulcânicas e metassedimentares Arqueanas, típicas de *greenstone belt*, tendo suas maiores exposições de rocha no Quadrilátero Ferrífero relacionadas às áreas de anticlinais. O supergrupo está subdividido em dois grupos principais, o Grupo Nova Lima na base e o Grupo Maquiné no topo (Dorr 1969; Alkmim & Marshak 1998; Farina *et al.* 2016).

2.2.1.1 - Grupo Nova Lima

Este grupo concentra os maiores depósitos de ouro do Quadrilátero Ferrífero. Baltazar & Zucchetti (2007) propuseram a subdivisão do grupo em seis associações de litofácies sedimentares, que formam quatro ciclos sedimentares (Farina *et al.* 2016). As associações são, da base para o topo, de: 1) rochas vulcânicas máfica-ultramáficas, havendo intercalações de formações ferríferas bandadas (FFB); 2) sedimentos vulcânicos-químicos, havendo intercalações de FFB; 3) sedimentos clástico-químicos, com intercalações de FFB menos expressivas; 4) vulcanoclástica com quatro litofácies – brechas monomíticas e polimíticas, gravaca conglomerado, gravaca arenito e gravaca argilito; 5) rochas ressedimentadas, incluindo três sequências de gravaca argilito metamorfisadas, ora em fácies xisto-verde, ora em fácies anfibolito (mais ao sul); 6) arenito com estratificação cruzada de médio a grande porte, arenito com marcas de onda, arenito com estratificação cruzada tipo espinha de peixe e arenito siltoso – todos estes representando litofácies costeira.

2.2.1.2 - Grupo Maquiné

O Grupo Maquiné compreende uma associação clástica composta por conglomerado e arenito, com uma espessura aproximada de 2000 m (Dorr 1969; Farina *et al.* 2016). O grupo está ainda subdividido em duas formações: Palmital e Casa Forte. A Formação Casa Forte, no topo, é geralmente mais quartzosa e menos sericítica e filítica do que a Formação Palmital (Dorr 1969).

2.2.2. Supergrupo Minas

O Supergrupo Minas (Figura 2.2), onde está estratigraficamente localizada a área de estudo, é uma sequência metassedimentar Arqueana a Paleoproterozóica, que aflora nas maiores altitudes da região, correspondendo às principais serras que formam o Quadrilátero Ferrífero. Repousando sobre embasamento granito-gnáissico e rochas Arqueanas metavulcânicas e metassedimentares do Supergrupo Rio das Velhas através de discordância angular e erosiva, o Supergrupo Minas está subdividido em quatro grupos: Caraça, Itabira, Piracicaba e Sabará (Dorr 1969; Alkmim & Marshak 1998).

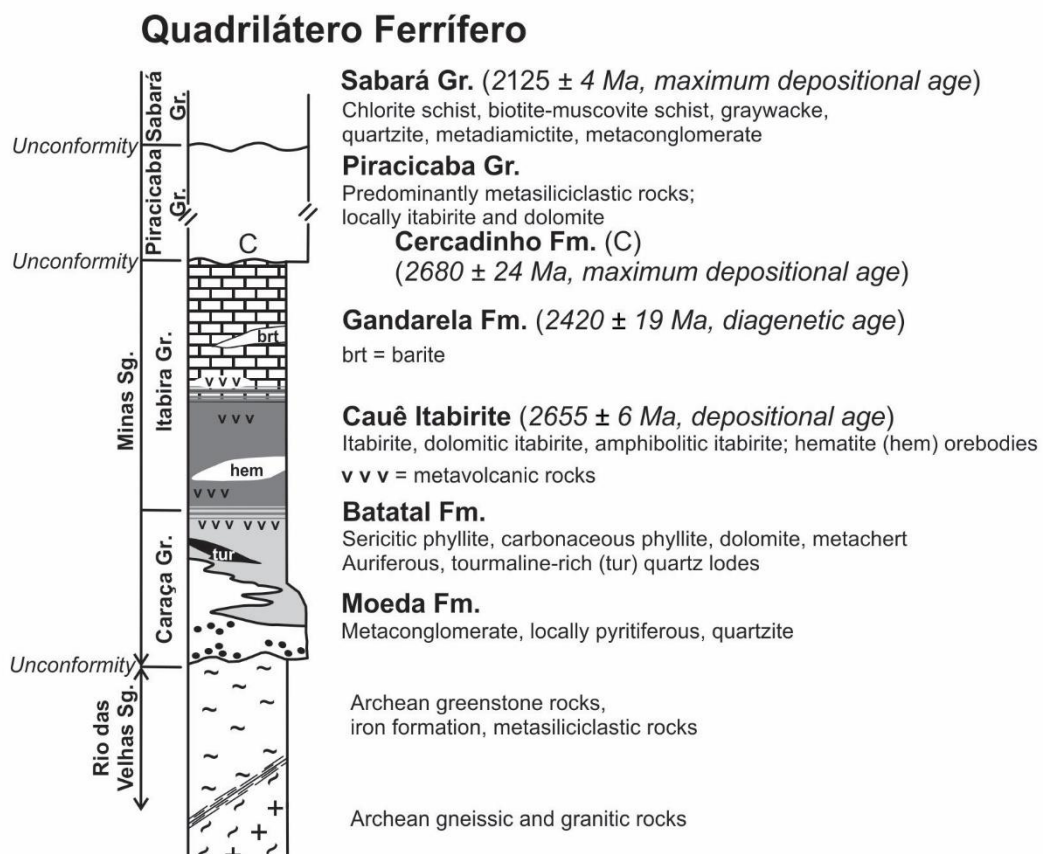


Figura 2. 2 - Coluna litoestratigráfica esquemática do Quadrilátero Ferrífero com destaque para o Supergrupo Minas (Retirado de Cabral et al. 2013, adaptado de Harder & Chamberlin 1915, Von Freyberg 1934, Lacourt 1938, Dorr 1969, Pires 1983, Alkmim & Marshak 1998, Vial et al. 2007).

2.2.2.1 - Grupo Caraça

O Grupo Caraça tem grande expressão lateral e pequena espessura, e está subdividido em duas formações: Moeda e Batatal. O grupo tem contato concordante e gradacional com o Grupo Itabira,

sobreposto, e contato discordante angular e erosivo com as rochas do Supergrupo Rio das Velhas, sotopostas.

A Formação Moeda é composta em sua grande parte por quartzito e, em menor quantidade, por metaconglomerado basal piritífero, localmente auríferos. São encontrados principalmente na porção oeste do Quadrilátero Ferrífero (Dorr 1969; Renger *et al.* 1994; Koglin *et al.* 2012; Farina *et al.* 2016). A Formação Batatal está lateralmente interdigitada com metasedimentos da Formação Moeda, e consiste de filito sericítico, metachert, filito grafitoso e itabirito (Dorr 1969; Farina *et al.* 2016).

2.2.2.2 - Grupo Itabira

O Grupo Itabira está interconectado com a Formação Batatal na sua base em um contato gradacional. A separação entre eles é possível por ser composto predominantemente por sedimentos químicos enquanto a Formação Batatal é predominantemente composta por sedimentos clásticos (Dorr 1969). A sedimentação do Grupo Itabira tem aproximadamente 350m de espessura na base da sequência (Formação Cauê), sobreposta por sequência carbonática, localmente com estromatólito, de aproximadamente 600 m de espessura (Formação Gandarela) (Dorr 1969; Babinski *et al.* 1995; Machado *et al.* 1996; Farina *et al.* 2016).

Do ponto de vista econômico, o Grupo Itabira é importante, especialmente a Formação Cauê, devido aos depósitos minério de hematita de alto teor (Dorr 1969; Rosière *et al.* 2008).

Segundo Dorr (1969), a Formação Cauê é composta de itabirito, itabirito dolomítico e itabirito anfibolítico; a Formação Gandarela tem predominantemente dolomito, havendo também filito dolomítico, itabirito e filito. O contato entre as duas formações é transicional.

2.2.2.3 - Grupo Piracicaba

O Grupo Piracicaba se sobrepõe ao Grupo Itabira numa discordância predominantemente tectônica, mas erosiva na porção oeste do Quadrilátero Ferrífero (Dorr 1969). As rochas do grupo variam desde sedimentares clásticas, em sua maioria, até quartzito, filito, filito grafitoso e conglomerado fino.

O Grupo pode ser dividido em quatro formações, da base para o topo, Cercadinho, Fecho do Funil, Taboões e Barreiro. A formação Cercadinho consiste em uma intercalação de quartzito ferruginoso, quartzito, filito ferruginoso e filito. A formação Fecho do Funil consiste em filito dolomítico, dolomita argilosa e silicosa, e filito, localmente siltoso. A formação Taboões consiste em quartzitos finos e a formação Barreiro consiste em xistos, filitos e filitos grafitosos.

2.2.2.4 - Grupo Sabará

No topo do Supergrupo Minas, o Grupo Sabará é o menos espesso dos grupos e se sobrepõe ao Grupo Piracicaba na forma de discordância erosiva em algumas partes do QF ou transicional em outras. O grupo é composto por metapelitos, grauvas, conglomerados líticos e diamictitos, sendo interpretado como um depósito de leque submarino, marcando a inversão da margem passiva ([Dorr 1969](#); [Alkmim & Marshak 1998](#); [Farina et al. 2016](#)).

2.3- GEOLOGIA ESTRUTURAL

2.3.1 – Quadrilátero Ferrífero

A tectônica associada ao Quadrilátero Ferrífero (QF) é bastante controversa. Sua ampla gama de estruturas demonstra uma complexa história de deformação, complexidades estas que geraram ao longo dos anos de estudo da região diferentes interpretações das mesmas.

[Dorr \(1969\)](#) identificou três eventos deformacionais na região, e em estudos seguintes, outros autores também indicaram a existência de caráter polifásico em sua deformação ([Chemale et al. 1994](#); [Alkmim & Marshak 1998](#); [Baltazar & Zucchetti 2007](#); [Endo 1997](#)).

De acordo com [Chemale et al. \(1994\)](#) o modelo de evolução tectônica do QF é composto por dois eventos. O primeiro estaria relacionado ao ciclo Transamazônico do paleoproterozóico e seria resultado de um evento extensional de direção principal WNW-ESE. Neste momento teriam surgido as principais estruturas (mega sinclinais) que compõem o QF e tanto as rochas supracrustais quanto infracrustais teriam sido afetadas. O segundo evento estaria relacionado à orogênese Brasileira neoproterozóica, com esforços compressoriais que geraram estruturas para W. Neste trabalho foram reconhecidas, para este evento, três

fases de deformação. Na fase D1 as rochas teriam se deformado sobre um regime dúctil de fácies metamórfica de xisto verde à anfibolito, com o desenvolvimento de zonas de cisalhamento relacionada a empurrões, falhas de rasgamento e zonas transcorrentes conjugadas. A fase D2 se desenvolveu sob condições de fácies xisto verde e a ela é associada a formação de dobras mesoscópicas e clivagem espaçada subvertical. A fase D3 também se desenvolveu sob condições de fácies xisto verde e gerou estruturas com atitude N-S que foram interpretadas como sendo resultado de reativação de rampas frontais.

Segundo [Alkmim & Marshak \(1998\)](#), a deformação do QF foi gerada principalmente por três eventos. O primeiro é devido a um cinturão de empurrões em uma orogenia colisional há aproximadamente 2,1Ga (Transamazônico), gerando frentes de empurrões e dobramentos com vergência para NW. O segundo evento seria fruto do colapso gravitacional dessa orogenia em 2,095Ga, tendo gerado uma estrutura de domos e quilhas das rochas supracrustais. Essa tensão extensional gerada no colapso da estrutura pode estar relacionada à deposição do Grupo Itacolomi. O último evento teria ocorrido no Neoproterozóico, onde a orogenia Brasileira, através da colisão continental que gerou o paleocontinente Gondwana, teria reativado estruturas já existentes, gerando empurrões de vergência para W e dobramento associado.

Segundo [Baltazar & Zucchetti \(2007\)](#), através da análise de litofácies, quatro fases de deformação (D1 a D4) podem ser associadas aos três eventos considerados na evolução estrutural do QF. As fases D1 e D2 são atribuídas ao primeiro evento, Arqueano e compressivo. D1 apresenta transporte de N para S e é composta por falhas de empurrão mergulhando para N, dobras abertas vergendo para S, acamamento com direção NE com S1 plano axial associado, milonitizado nas zonas de alta deformação. D2 apresenta transporte de NE para SW e é composta por falhas de empurrão de direção NW, dobras apertadas a isoclinais com vergência para SW associados com foliação S2 plano axial de dobras definidas por S0 e/ou S1 que evolui para foliação transposta e milonítica. Em alguns locais as estruturas da segunda geração truncam e deslocam as estruturas da primeira. Ao segundo evento de idade transamazônica e caráter extensional, são atribuídas as estruturas D3, relacionadas à sedimentação das rochas do Supergrupo Minas, depositadas em ambiente intracratônico durante a abertura de uma bacia ([Chemale et al, 1994](#)) e com transporte de WNW para ESE. A principal estrutura dessa fase são os sinclinais regionais da Serra da Moeda, Curral, Dom Bosco e Santa Rita (e o sinclinal Gandarela, provavelmente), que dão o formato quadrangular ao Quadrilátero Ferrífero. O evento final Neoproterozóico, gerador das estruturas D4, é

atribuído a orogênese brasileira e é resultado de um sistema de dobras e cavalgamentos de E para W. A este evento são atribuídas zonas de cisalhamento de direção NS, lineação de estiramento mergulhando para ESE, dobras apertadas a isoclinais vergendo para W e foliação SC indicando movimento reverso de topo para W.

Segundo [Endo \(1997\)](#) e [Endo et al. \(2005\)](#) a evolução tectônica do QF, também se relaciona a três eventos principais de deformação, E1 e E2 do transamazônico e E3 do brasileiro. No Neo-Arqueano teriam ocorrido três eventos tectono-deformacionais relacionados ao ciclo orogênico Jequié, de caráter direcional, em regime transpressional e segundo um plano de fluxo de orientação N-S. O ciclo do transamazônico é subdividido em dois eventos deformacionais, ambos em regime transpressional e com direção de fluxo N-S. O primeiro evento do transamazônico (E1), chamado de orogênese Minas, por sua vez é subdividido em dois eventos tectônicos; 1) é de natureza compressional com transporte NE-SW, se caracteriza pela inversão da bacia Minas e por intensa atividade magmática com colocação de plútons, com dobramentos regionais, intrusões graníticas e reativação de estruturas com metamorfismo em fácies anfibolito; 2) é de natureza distensiva com transporte NW-SE, é responsável pela formação de megassinclinais e estruturas dômicas, da Nappe Curral de S-N e deposição do Grupo Itacolomi. O segundo evento do transamazônico (E2), chamado de orogênese Itacolomi, tem seus esforços segundo NW-SE e também é subdividido em dois; 1) plano de fluxo N-S e transpressão sinistral, vergência de estruturas para N-NW, gerou inversão na porção SE do sinclinal do Curral; 2) regime de extensão pós-orogênica com vergência para SSE, colapso orogênico associado aos descolamentos normais NW-SE, origem da Nappe Ouro Preto. O ciclo brasileiro (E3), do neoproterozóico, teve uma atuação maior na porção leste do QF e pode ser dividido em duas fases transpressivas; 1) movimento dextral com dobramentos e cavalgamentos com vergência para W na porção E e para NW na porção S-SE do QF, inversão do sinclinal Moeda, clivagem de crenulação com vergência para E; 2) movimento sinistral com transporte para NNW, clivagem espaçada E-W, reativação de estruturas.

2.3.2 - Anticlinal de Mariana

O Anticlinal de Mariana possui aproximadamente 5 Km de largura por mais de 10 Km de extensão ao longo da direção do eixo. É caracterizado pela Serra de Ouro Preto no flanco sul e pela Serra de Antônio Pereira no flanco norte. A análise estrutural do anticlinal de Mariana evidencia uma

deformação polifásica pelos modelos geotectônicos propostos para o Quadrilátero Ferrífero e discutidos na seção anterior.

As principais estruturas observadas na região são, acamamento, foliação metamórfica principal, clivagem e lineação de crenulação, lineação mineral, dobras, falhas, veios e *boudins* (Cavalcanti 2003). O acamamento normalmente é paralelo à foliação metamórfica principal. As dobras são observadas em diversas escalas, desde grandes proporções, representada pelo próprio anticlinal, até microdobras, representadas pelas crenulações. Os veios podem ocorrer associados a planos de cisalhamento, fraturas, *boudinage* e dobras (Nalini 1993). Os *boudins* parecem ser a principal estrutura a qual se associam as mineralizações.

Para Nalini (1993) a estruturação da região do anticlinal ocorreu através de dois eventos principais, o primeiro de caráter extensional e o segundo de caráter compressional. O primeiro evento, extensional, é atribuído ao ciclo transamazônico e é responsável pela formação das grandes estruturas do Quadrilátero Ferrífero, aqui incluído o Anticlinal de Mariana. Assim, o regime de extensão seria responsável pelo arqueamento das sequências metassedimentares do Supergrupo Rio das Velhas e Supergrupo Minas e a consequente formação de altos estruturais relativos do embasamento, caracterizando os anticlinais (essa estruturação foi o que Alkmim & Marshak (1998) chamaram de estrutura em domos e quilhas) (Figura 2.3). A topografia do embasamento gerada pelo evento extensional vai, então, refletir no condicionamento dos falhamentos e estruturas relacionadas ao evento compressional que ocorreu posteriormente. O que pode ser evidenciado ao se analisar diversas estruturas do anticlinal, como falhas curvas e dobras com variação de vergência ao longo do anticlinal.

O metamorfismo sofrido pelas rochas do anticlinal de Mariana se constitui em um grau metamórfico, reconhecido pela paragênese mineral, maior que o observado para a região do quadrilátero ferrífero como um todo, que é da fácies xisto-verde (Cavalcanti 2003). Isso indica que as deformações sofridas pelas rochas do anticlinal experimentaram a deformação sob um regime de mais alta pressão quando comparada à região do entorno, o que corrobora com o proposto por Nalini (1993).

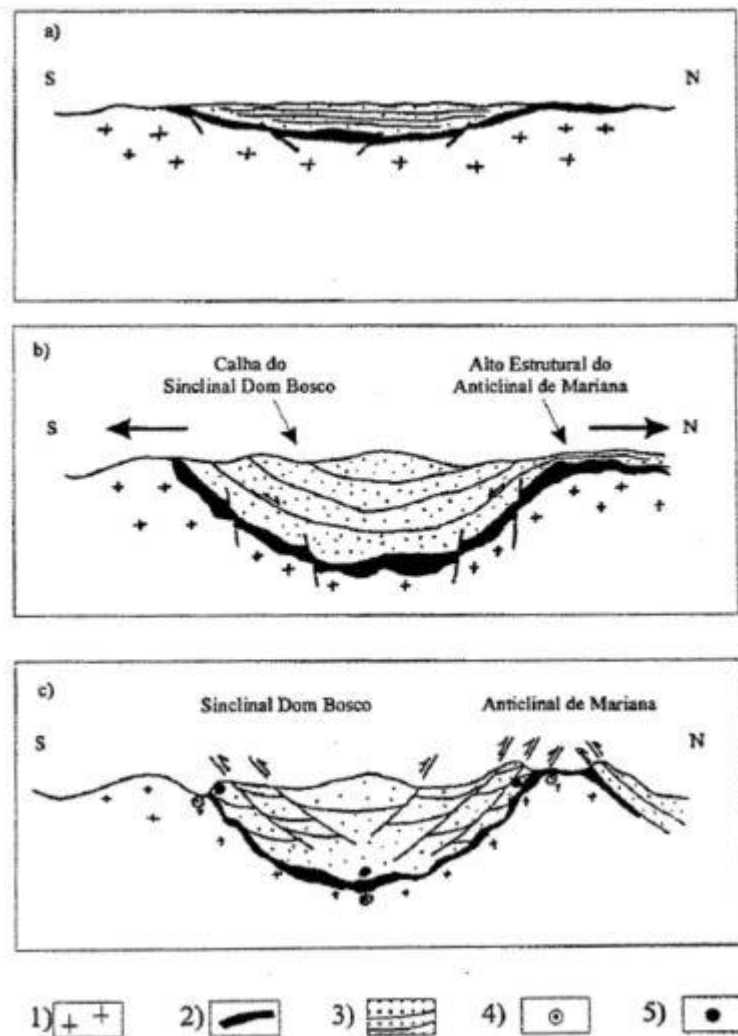


Figura 2.3 - Esquema de evolução tectônica da região do Anticlinal de Mariana e Sinclinal Dom Bosco. A - representa o estágio indeformado; B - representa o evento extensional; C - representa o evento compressional. 1) Complexos metamórficos; 2) Supergrupo Rio das Velhas; 3) Supergrupo Minas; 4) Movimento relativo de oeste para leste; 5) Movimento relativo de leste para oeste. (retirado de [Nalini 1993](#)).

O segundo evento, compressional, pode ser dividido em três fases deformacionais (ainda segundo [Nalini 1993](#)) e é atribuído ao Brasiliano. A primeira fase é inicialmente dúctil, passando a rúptil-dúctil progressivamente, e possui alta magnitude de esforços, com transporte tectônico de leste para oeste. Nesta fase, as dobras nucleadas no evento extensional, foram amplificadas, e, progressivamente, invertidas e rompidas, através de dobramentos e cavalgamentos, com destaque para a Falha do fundão e a da Água Quente. Falhamentos de empurrão dessa fase apresentam um padrão arqueado na região do anticlinal de Mariana, o que remete a arrastes laterais diferenciais contra um alto do embasamento pré-existente. A segunda fase se caracteriza por deformações de menor magnitude, com natureza dúctil-rúptil. É

responsável por uma segunda geração de dobras, com falhas direcionais e lineação de intersecção de direção EW, e clivagem espaçada. A terceira fase do evento compressional tem comportamento dúctil-rútil, como a segunda, e é responsável por uma terceira geração de dobras e microdobras, com direção de eixo aproximadamente NS e clivagem plano axial de mesma direção e vergência para W. Há ainda, nesta fase, a constituição de falhas direcionais conjugadas e possível reativação de falhas pré-existentes.

Nalini (1993) conclui que o flanco nordeste do anticlinal de Mariana corresponderia a uma rampa oblíqua com movimentos sinistrais, enquanto o flanco sul corresponderia a uma rampa lateral de empurrão com movimentos reversos dextrais, em sua maioria. A região do periclinal estaria associada a uma rampa frontal de empurrão. As alternâncias entre empurrões e falhas do tipo “*wrench*” ocorreriam como principais condicionantes para a estruturação da região do anticlinal de Mariana.

CAPÍTULO 3

DEPÓSITOS DE OURO NO SUPERGRUPO MINAS

3.1- INTRODUÇÃO

As mineralizações auríferas que ocorrem no Quadrilátero Ferrífero têm sido separadas em seis tipos principais de ocorrências considerando-se diversos estudos (e.g. [Eschwege 1833](#); [Henwood 1871](#); [Harder & Chamberlin 1915](#); [Ladeira 1988](#); [Lobato et al 1998, 2016](#); [Chauvet et al 2001](#); [Cabral & Koglin 2014](#)). São elas (i) depósitos de ouro orogênico associados ao greenstone belt Rio das Velhas; (ii) depósitos de ouro associados às rochas metassedimentares da base do Supergrupo Minas; (iii) depósitos associados aos itabiritos da Fm Cauê onde o Au ocorre associado a Pd e Pt; (iv) depósitos hospedados em metaconglomerados da Fm Moeda; (v) depósitos auríferos aluvionares; e (vi) depósitos auríferos em bacias terciárias. Os depósitos de interesse para este estudo são os depósitos dos tipos (ii) e (iii), que serão apresentados em detalhe na seção a seguir.

Existem vários estudos para as ocorrências de ouro no Supergrupo Minas, incluindo as mineralizações que ocorrem na região do Anticlinal de Mariana ([Fleischer & Routhier 1973](#); [Duarte 1991](#); [Cavalcanti 1999, 2003](#); [Chauvet et al. 2001](#); [Lüders et al. 2005](#); [Vial et al. 2007](#); [Galbiatti et al. 2007](#); [Cabral et al. 2009](#); [Cabral et al. 2013](#); [Cabral & Zeh 2015](#); [Cabral et al. 2015](#); [Costa 2012](#); [Oliveira et al. 2017](#); entre outros). As relações químicas-mineralógicas-estruturais entre os depósitos, assim como a idade do hidrotermalismo e sua gênese são temas complexos e ainda abertos ao debate científico.

Através de estudos desenvolvidos na mina de Passagem de Mariana alguns autores ([Chauvet et al 2001](#); [Vial et al. 2007](#)) sugerem que os depósitos auríferos da região do Anticlinal de Mariana seriam do tipo ouro orogênico (ou mesotermal), seguindo a definição de [Groves et al. \(1998\)](#). Mas [Chauvet et al. \(2001\)](#) acrescenta que os depósitos da região de Ouro Preto difeririam do modelo tradicional de zona de cisalhamento, pois teriam se formado durante colapso tectônico orogênico tardio.

O veio mineralizado, foco deste estudo, está hospedado no itabirito Cauê ([Dorr 1969](#)). Desde os relatos de [Eschwege \(1833\)](#) e [Lacourt \(1937\)](#), não há documentação publicada que caracterize o depósito do Veloso. Alguns autores incluem o depósito entre aqueles do tipo jacutinga ([Fig. 1 apud Galbiatti et al.](#)

2007), sugerindo que o ouro extraído da mina Veloso continha paládio na forma de ouro preto – ocorrência do tipo (iii). Outros autores, entretanto, citam Veloso como filão aurífero contendo sulfeto – ocorrência do tipo (ii) (Vial *et al.* 2007).

3.2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A primeira citação à mina do Veloso é encontrada já no trabalho de Eschwege (1833). Segundo este a grande lavra do Veloso já teria produzido alguns milhões de cruzados até aquele momento e figurava entre as lavras da região que gozavam de maior fama.

Sobre a geologia ele diz:

“A tapanhoacanga cobre, como se fosse uma capa, o xisto hematítico (itabirito) subjacente, cujas camadas paralelas de quartzo aurífero são aqui e ali trabalhadas pelos mineiros. O itabirito repousa sobre o quartzo-itacolomito, com o seu quartzo aurífero e as carvoeiras. Como substratum se apresenta o xisto argiloso desprovido de ouro” (Eschwege 1833, Vol 2, p 7)

O termo “carvoeira” faz referência aos turmalinitos que ocorrem associados à mineralização na região e que foram amplamente lavrados devido à sua grande concentração de ouro, já observada por Eschwege (1833). Porções preservadas podem ser observadas ainda hoje na mina da Passagem de Mariana.

Outra citação ao depósito da mina do Veloso pode ser encontrada no trabalho de Lacourt (1937) em que este sugere que a mineralização na mina do Veloso teria ocorrido de duas formas principais. A primeira seria na forma de camadas de quartzo aurífero no contato do quartzito com o filito cinza, enquanto a segunda seria na forma de veios de quartzo aurífero encaixados no itabirito com eventuais intercalações de filito decomposto. Lacourt (1937) ainda observou o faturamento do filão e aponta que este teria facilitado a oxidação dos sulfetos, onde a arsenopirita predominaria sobre a pirita, ocasionando em liberação de parte do ouro.

A mina do Veloso foi também alvo de estudo recente (Cabral *et al.* 2020; Apêndice F) em trabalho desenvolvido em paralelo à pesquisa aqui apresentada. O estudo apresenta dados de datação de rocha

intrusiva aflorante no interior da mina, hospedada pelo itabirito e definida pelos autores como sendo de composição híbrida. Foi obtida uma idade de cristalização em torno de 620 Ma pelo método de U-Pb em zircão.

No Quadrilátero Ferrífero as mineralizações auríferas hospedadas nas rochas do Supergrupo Minas se dividem sobretudo entre dois tipos de depósitos. O primeiro tipo se distribui principalmente na região do Anticlinal de Mariana e se caracteriza pela associação de sulfetos e, por vezes, turmalina à mineralização. O segundo tipo se distribui principalmente ao longo da borda leste, onde serão encontradas as ocorrências que caracterizarão, em sua maioria, os depósitos do tipo jacutinga.

3.2.1 - Mineralizações auríferas associadas a sulfetos

Veios auríferos são comuns no anticlinal de Mariana principalmente na unidade estratigraficamente abaixo da Formação Cauê, como é o caso da mina da Passagem de Mariana, na qual o filão aurífero está encaixado em rochas da Formação Batatal (e.g. Fleischer & Routhier 1973; Oliveira 1998; Vial *et al.* 2007).

Fleischer & Routhier (1973) destacaram o fato de que as mineralizações de ouro no entorno da mina da Passagem de Mariana ocorreriam com composição similar, encaixadas na mesma posição estratigráfica e de forma concordante. Adiciona-se a isso o fato de que a alta concentração do boro presente nos turmalinitos, com os quais o ouro e outros elementos minério estão associados, seria anterior às fases de deformação e metamorfismo, e por isso pertenceria a um estágio sedimentar. Segundo os autores, a constituição do boro nas mineralizações seria de origem singenética e quimicamente relacionada à rocha encaixante. A maior concentração de quartzo na base da zona mineralizada enquanto há um maior predomínio de dolomitos no topo também reforçaria a ideia de consanguinidade entre rocha encaixante e minerais recristalizados através de uma interação fluido-rocha. A ideia de que a mineralização associada ao veio aurífero estaria geneticamente vinculada à composição da rocha encaixante também foi posteriormente observada por outros estudos na região (e.g. Chauvet *et al.* 1994b; Chauvet *et al.* 2001; Cabral *et al.* 2013). Enquanto Fleischer & Routhier (1973) consideram uma origem singenética para o veio, a maioria dos outros autores considera uma origem epigenética (Vial *et al.* 2007 e referências neste citadas).

Através de estudo realizado em depósitos de ouro no Supergrupo Rio das Velhas (SGRDV) no Quadrilátero Ferrífero, [Lobato et al. \(1998\)](#) sugerem que o transporte do ouro teria sido preferencialmente por meio de complexos de S e que por isso as rochas ricas em ferro (itabiritos) teriam agido como armadilhas químicas favoráveis à deposição do ouro, sendo a concentração deste diretamente proporcional à concentração de sulfetos. [Vial et al. \(2007\)](#), em estudo realizado na mina da Passagem de Mariana, sugere que a interpretação sugerida por [Lobato et al. \(1998\)](#) para o SGRDV também se aplicaria às ocorrências auríferas do Supergrupo Minas, tendo em vista que o ouro é principalmente encontrado em fraturas e como inclusões em sulfetos (especialmente arsenopirita). Ainda segundo [Vial et al \(2007\)](#) a mineralização seria resultado da circulação de fluidos hidrotermais de baixa salinidade e ricos em CO₂ ao longo de falhas de empurrão paralelas ao acamamento, que estariam relacionadas ao evento orogênico transamazônico.

Contrapondo a ideia de que a mineralização estaria associada ao evento transamazônico alguns trabalhos ([Chauvet et al. 1994a](#); [Chauvet et al. 1994b](#); [Chauvet et al. 2001](#); [Cabral & Zeh 2015](#)) sugerem que os veios auríferos teriam se formado pelo preenchimento de fraturas geradas na fase de colapso tectônico tardi-orogênico relacionado à orogenia brasileira, ou seja, a concentração de ouro seria sin a tardi-Brasileira. Observou-se também ([Chauvet et al. 1994b](#); [Chauvet et al. 2001](#)) que os veios seriam na verdade subcondordantes à rocha encaixante e não paralelos, como proposto por alguns trabalhos anteriores (e.g. [Fleischer & Routhier 1973](#); [Vial et al. 2007](#)). Esta observação contribuiu na atribuição da concentração de ouro a uma fase tardia relacionada ao Brasileiro.

No estudo de [Chauvet et al. \(2001\)](#) os corpos de minério foram identificados como sendo compostos principalmente por quartzo, dolomito, sulfetos e turmalina, com uma menor associação mineral de micas brancas (muscovita ou paragonita) e siderita. O sulfeto mais comum seria a arsenopirita e esta teria um enriquecimento relativo de S na ocorrência do veio em relação à da matriz; as turmalinas do veio teriam composição semelhante às turmalinas de borda; e foi observado ainda que os minerais de ouro ocorreriam normalmente associados a minerais ricos em Bi. Ainda neste trabalho foi proposto que o evento hidrotermal teria sido um processo contínuo subdividido em três fases. Essas três fases envolveriam fraturas com morfologia e paragénese mineral distintas que seriam resultado de diferentes condições de pressão e temperatura quando do preenchimento dessas fraturas. O ouro nativo teria se concentrado na terceira fase através de estruturas em microstockwork, que por vezes se utilizariam de

fraturas surgidas nas fases anteriores, e em condições de pressão e temperatura próximas de 2 kbars e 300°C.

[Cavalcanti \(1999\)](#) propõe que a mineralização teria ocorrido em dois estágios. O primeiro seria responsável pela formação dos corpos de turmalinitos e quartzo-sulfetos e o segundo por veios sulfetados bandados. O primeiro em um domínio rúptil e o segundo em um domínio dúctil-rúptil, ambos integrando um único sistema hidrotermal. Em [Cavalcanti \(2003\)](#), através do estudo dos turmalinitos, é proposto que as mineralizações auríferas no flanco sul do Anticlinal de Mariana, estariam relacionadas principalmente aos turmalinitos sulfetados, aos veios de quartzo-turmalina-sulfeto e aos veios de quartzo-carbonato-turmalina-sulfeto, sendo a arsenopirita o principal mineral minério. As encaixantes seriam as rochas que bordeiam o anticlinal, ou seja, rochas do topo do SGRDV e da base do Supergrupo Minas; e as relações texturais indicariam que a mineralização é posterior aos eventos deformacionais que geraram estruturas como foliação, dobras e crenulações no turmalinito, mas contemporâneas a estruturas como falhas normais e *boudins*. Para [Nalini \(1993\)](#) as estruturas as quais as mineralizações mais aparecem associadas seriam os *boudins*.

Tendo em vista a ocorrência do ouro associado à presença de turmalina no flanco sul do Anticlinal de Mariana, como sugerido por [Cavalcanti \(2003\)](#), vale destacar que as turmalinas podem incorporar uma grande diversidade de elementos químicos em sua estrutura, dependendo do percurso metalogênético e mineralógico sofrido pela rocha, podendo atuar como importantes indicadores petrogenéticos (e.g. de [Oliveira et al. 2002](#)).

[Cabral et al. \(2013\)](#), estudando os depósitos do entorno do Anticlinal de Mariana, interpretam que há uma distribuição regional na forma de um zoneamento redox de sulfato-hematita-sulfeto, representado respectivamente por depósitos de barita, depósitos auríferos ricos em hematita e depósitos auríferos com turmalina e sulfetos ([Figura 3.1](#)). A sulfetação seria pós-orogênica e teria ocorrido pela redução do sulfato, sendo atribuída ao colapso do Brasileiro. Tem-se ainda que as turmalinas associadas aos depósitos auríferos da região, identificadas como dravitas, têm alto conteúdo de Fe férrico ([de Oliveira et al. 2002](#)), o que indicaria que o fluido tardi-orogênico que originou as mineralizações estava relativamente oxidado. A proximidade da ocorrência de veios de barita e de pirita sugere uma redução termoquímica do sulfato. [Cabral & Koglin \(2012\)](#) registrou ainda que razões de Co/Ni do fluido hidrotermal, de onde as mineralizações se originaram, são semelhantes as esperadas para a crosta continental superior. [Cabral &](#)

Zeh (2015) sugerem que teria havido uma interação fluido-rocha na constituição química das mineralizações.

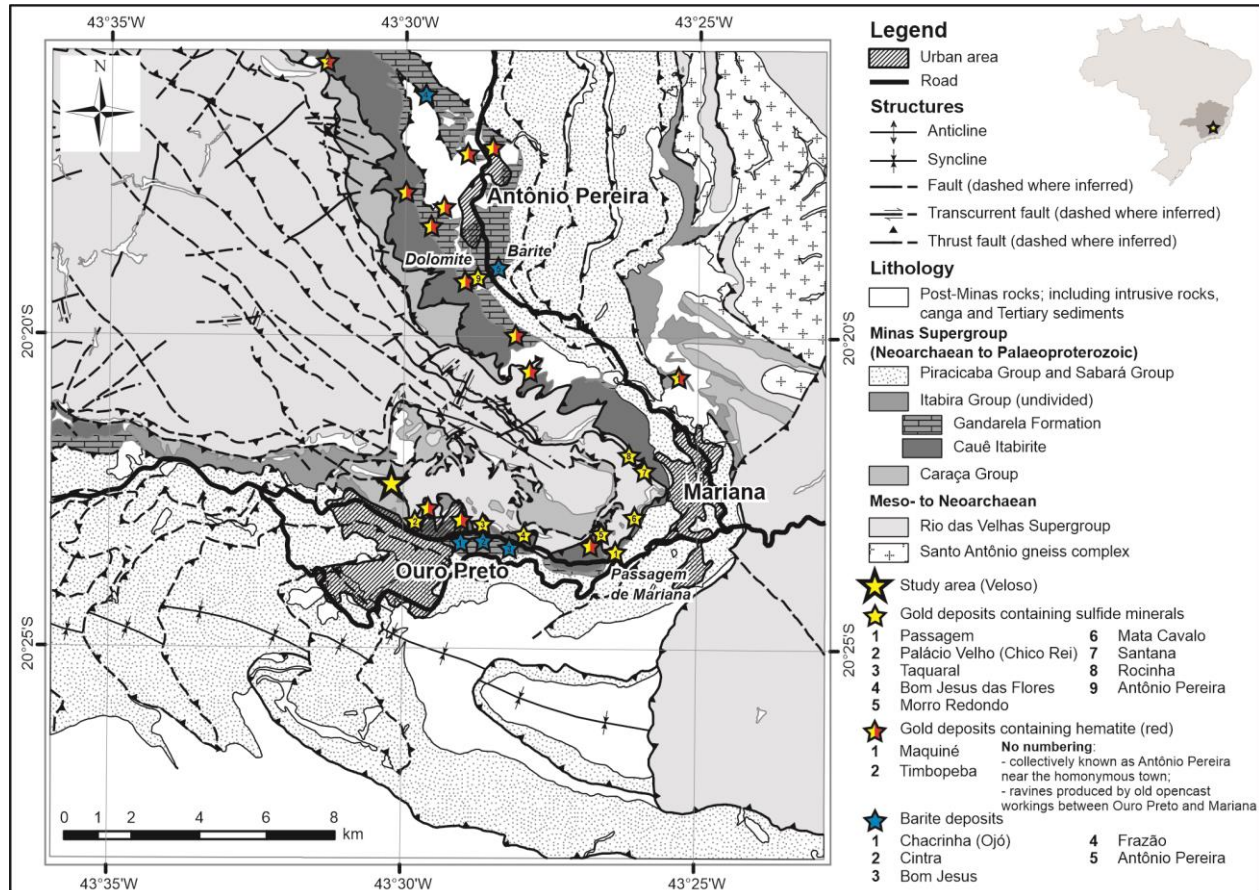


Figura 3. 1 - Mapa geológico do Anticlinal de Mariana com destaque para os depósitos minerais. Modificado de Cabral et al. (2013).

3.2.2 - Mineralizações auríferas do tipo jacutinga

Veios auríferos hospedados em itabirito são, por definição, designados como jacutinga (Hussak 1906). Tais veios são caracteristicamente desprovidos de sulfetos. Estudos de datação e gênese têm determinado idade tardi-Brasiliana (Cabral et al. 2015; Oliveira et al. 2017). Segundo estudos de Cabral et al. (2015) e Galbiatti et al. (2007), veios de jacutinga ocorrem truncando a foliação tectônica do itabirito encaixante. Regionalmente, depósitos de jacutinga estão normalmente distribuídos ao longo de lineamentos correspondentes às falhas de empurrão da borda leste do Quadrilátero Ferrífero (Cabral et al. 2009), que foram originadas durante o evento Brasileiro (Chemale et al. 1994; Alkmin & Marshak 1998).

A distribuição dos depósitos de jacutinga no Quadrilátero Ferrífero e Itabira define a parte meridional de um cinturão Au-Pd-Pt de direção aproximadamente N-S (Cabral *et al.* 2009, e referências neste citadas) (Figura 3.2).

Lüders *et al.* (2005), estudando inclusões fluidas em veios do tipo Jacutinga, concluíram que as características isotópicas do Pb, advindo do Au, hematita e inclusões fluídas hospedadas em hematita, concordam com duas diferentes fontes litológicas para o chumbo do paleoproterozóico ou do arqueano e reflete contrastes de profundidade da percolação do fluido durante a orogenia Brasileira. O fluido que transportou Au e Pb para os veios jacutinga pode ter carregado uma assinatura isotópica do Pb de fontes de rochas diferentes daquelas do Au e do Pd. Proporções de cátions e de halógenos indicariam que os fluidos formadores dos minérios vieram de evaporitos e interagiram com as rochas do embasamento cristalino.

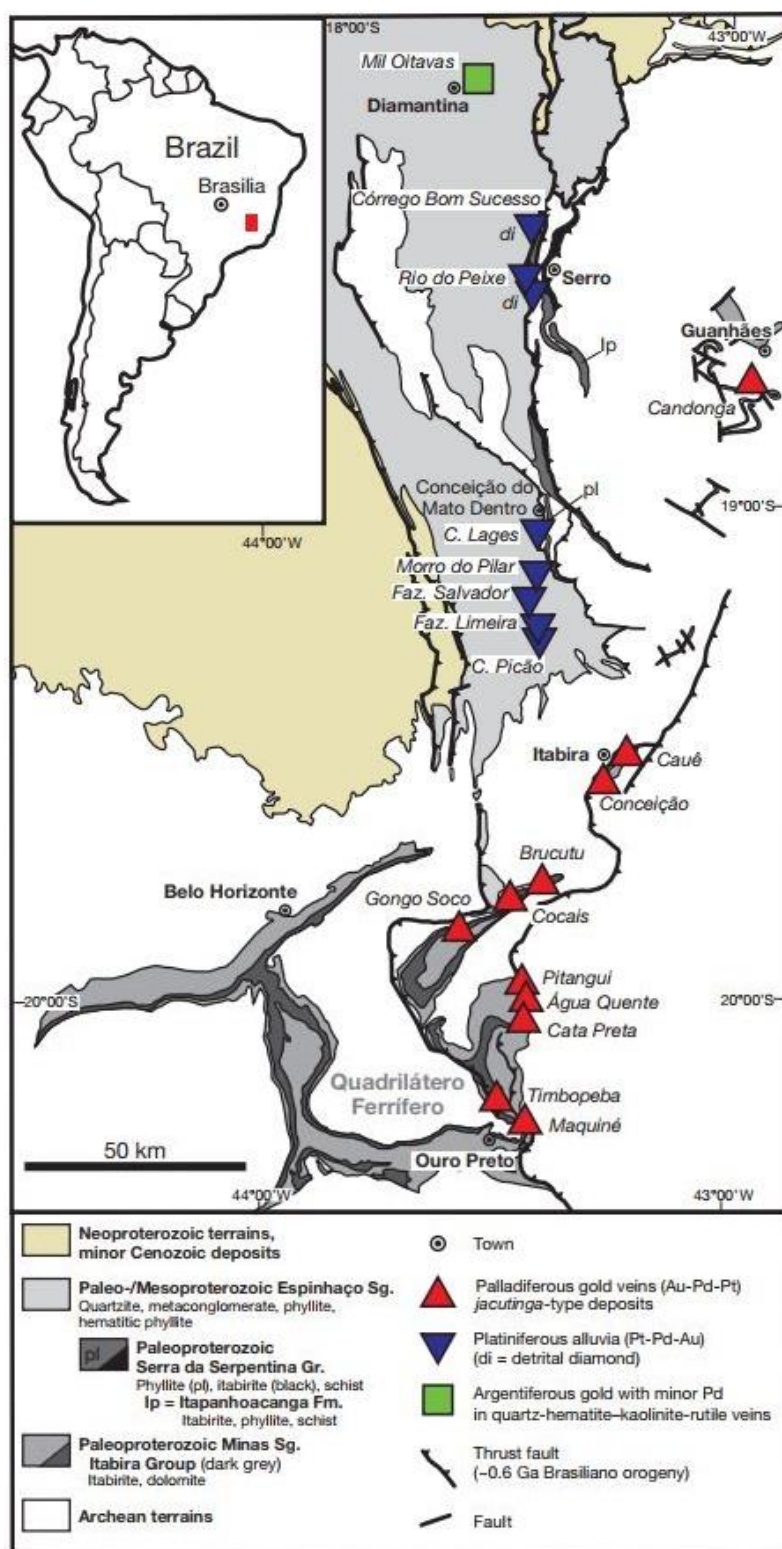


Figura 3. 2 - Ocorrências de minerais platiníferos e depósitos de ouro paladíferos segundo a direção N-S de Ouro Preto a Diamantina (retirado de Cabral et al. 2009).

3.2.3 - Idade das mineralizações

[Chauvet et al. \(2001\)](#) analisando biotitas contidas nas bordas de veios mineralizados e muscovita extraída de uma amostra do veio aurífero, ambos pelo método de datação $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, obtiveram idades entre 485 e 490 Ma. Este intervalo foi interpretado como sendo a idade do evento hidrotermal que teria originado o veio.

Para [Vial et al. \(2007\)](#), através de estudo realizado na mina da Passagem de Mariana, o fato dos veios auríferos de quartzo cortarem a foliação, ainda que com baixo ângulo, é um indicativo de que a mineralização aurífera seria posterior à formação do Anticlinal de Mariana, mas teria ocorrido ainda durante a orogenia transamazônica com uma idade entre 2.124 e 2.04 Ga.

Uma datação de monazita por U-Pb realizada em veio do tipo jacutinga no distrito de Itabira indicou uma idade de 495.6 ± 2.2 Ma, Brasiliano tardio, para o hidrotermalismo ([Cabral et al. 2015](#)). Estes veios ocorrem truncando a foliação e encaixados em falhas de empurrão da borda leste do Quadrilátero Ferrífero, que são relacionadas ao Brasiliano. Esta idade foi reforçada pelo trabalho de [Cabral & Zeh \(2015\)](#) que encontrou uma idade de 496.3 ± 2.0 Ma em datação U-Pb em xenotimas do depósito de Passagem de Mariana.

[Gonçalves et al. \(2019\)](#), em trabalho focado no estudo do hidrotermalismo ao longo do orógeno Araçuaí, dataram a idade de cristalização de monazita, rutilo e xenotima pelo método U-Pb de diversos depósitos obtendo como resultado idades variáveis entre 515 a 495 Ma para a circulação de fluido hidrotermal. Entre os depósitos amostrados no anticlinal de Mariana de quartzo/carbonato com topázio, o depósito de Bocaina obteve idade de 493 ± 9 Ma e o de Antônio Pereira de 495 ± 9 Ma, ambas as idades foram obtidas em rutilos.

CAPÍTULO 4

TOURMALINE IN THE AURIFEROUS QUARTZ LODGE OF THE VELOSO DEPOSIT, QUADRILÁTERO FERRÍFERO OF MINAS GERAIS, BRAZIL: MAJOR ELEMENTS, BORON ISOTOPES AND METALLOGENIC IMPLICATIONS^{1,2,3}

Abstract

Tourmaline, an elusive mineral in the auriferous quartz lode of the historical Veloso deposit in Ouro Preto, Brazil, was recovered from a heavy-mineral concentrate from the brecciated lode that characterises the gold deposit. The mineral mostly occurs independently as euhedral crystals and, notably, as inclusions in gold grains, suggesting a genetic link between hydrothermal tourmaline and gold mineralisation. Tourmaline is essentially Mg-rich dravite, but some zoned crystals have schorl rims. In-situ measurements for B isotopes yielded a wide range in $\delta^{11}\text{B}$ values from -21 to -9‰. This range is similar to that obtained from tourmaline of the Passagem de Mariana deposit, the best documented auriferous lode deposit in the region. The Veloso gold deposit is hosted in the Cauê Itabirite, a stratigraphic unit that is the hanging-wall of the Passagem de Mariana deposit. Like Veloso, Passagem is also located in the Mariana anticline; unlike Veloso, tourmaline is abundant at Passagem. The lowest $\delta^{11}\text{B}$ value of -21‰, found at Veloso, suggests that the tourmaline B was not exclusively sourced from surrounding clastic metasedimentary rocks, but also possibly from metamorphic equivalents of non-marine evaporite, which would have been leached during auriferous lode formation at the south-eastern edge of the Quadrilátero Ferrífero during the Brasiliano orogeny at ca. 500 Ma. The Veloso lode displays pervasive cataclastic overprint and oxidation of arsenopyrite to As-bearing goethite, features that differ from conventional orogenic lode-gold deposits.

Keywords: Tourmaline B isotopes; Veloso gold deposit; Mariana anticline; Quadrilátero Ferrífero; Minas Gerais.

¹ Authors: Júlia S. Pimenta, Alexandre R. Cabral, Gláucia Queiroga, Cristiano Lana, Miguel Tupinambá, Armin Zeh, Rogério Kwitko-Ribeiro

² Júlia Pimenta acknowledges a master scholarship from FAPEMIG (13597) and Prof. Dr. Maximiliano Martins, Tiago Bastos and Rodrigo Diniz for the partnership in mapping the mine. Miguel Tupinambá acknowledges CNPq for his research grant. The authors thank the Microscopy and Microanalysis Laboratory (LMic) of UFOP, in particular Dr Marco Paulo de Castro for carrying out the electron-microprobe analysis of tourmaline. We acknowledge the staff of Mina Du Veloso, represented by Eduardo Evangelista Ferreira, for permission to assess and sample the underground workings.

³ Submitted to the Journal “Mineralium Deposita” in October 16th, 2020

4.1- INTRODUCTION

Ouro Preto is the symbol of the gold rush in Brazil, which started at the end of the seventeenth century, to the highlands of a region that became known as Minas Gerais – i.e., the province of the general mines. The gold deposits of the Ouro Preto area are thought to either differ from conventional mesothermal gold deposits in that they formed during late-orogenic collapse tectonics, as advanced by [Chauvet et al. \(2001\)](#), or represent orogenic gold deposits, as proposed for the Passagem de Mariana lode by [Vial et al. \(2007\)](#), following the definition by [Groves et al. \(1998\)](#). However, apart from one large gold deposit, the Passagem de Mariana lode, which has been investigated in detail ([Eschwege 1833](#); [Ferrand 1894](#); [Hussak 1898](#); [Derby 1911](#); [Fleischer and Routhier 1973](#); [Ladeira 1988](#); [Chauvet et al. 2001](#); [Vial et al. 2007](#); [Cabral and Zeh 2015](#); [Trumbull et al. 2019](#)), and cited in classical textbooks (e.g., [Lindgren 1933](#), [Emmons 1940](#)), little is known about other gold deposits in the Ouro Preto area, situated in the Mariana anticline.

Veloso is one of the numerous underground workings for gold in the Ouro Preto area ([Eschwege 1833](#), [Lacourt 1937](#)), dating back to the first half of the nineteenth century. The Veloso deposit has again become accessible and it is currently a tourist site in the town of Ouro Preto. In the course of detailed underground mapping, we recovered tourmaline from the Veloso auriferous quartz lode, where tourmaline is not obvious to the naked eye. In contrast, tourmaline is abundant at Passagem de Mariana, for which a tourmaline B-isotope study has recently been published ([Trumbull et al. 2019](#)). Tourmaline B-isotope compositions are useful in distinguishing among different B reservoirs and, therefore, can assist in constraining provenance of fluids that formed hydrothermal ore deposits (e.g., [Slack et al. 1993](#); [Trumbull et al. 2011](#); [Mercadier et al. 2012](#)). Here, we provide background information on the Veloso auriferous lode, focussing on its tourmaline component, for which we present major-element and B-isotope compositions. Our data are compared with those from the Passagem de Mariana lode and then discussed in the geological context of the Mariana anticline.

4.2- GEOLOGICAL SETTING

The historical Veloso gold deposit is located in the south-eastern portion of the Quadrilátero Ferrífero, on the southern flank of the Mariana anticline ([Figure 4.1](#)). The Mariana anticline is approximately 5 km wide and comprises two ridges, Serra de Ouro Preto and Serra de Antônio Pereira, on the southern and northern flanks, respectively.

The core of the Mariana anticline encompasses rocks of the Rio das Velhas Supergroup, an Archaean greenstone-belt sequence, whereas the fold flanks have rocks of the Minas Supergroup, which unconformably rests on the former (Dorr 1969). The Minas Supergroup is a dominantly clastic metasedimentary sequence with an economically important chemical metasedimentary unit, the Itabira iron formation of Harder and Chamberlin (1915), or the Cauê Itabirite of Dorr (1969), which hosts world-class iron-ore deposits. This unit also hosts the Veloso lode. Stratigraphic units of the Minas Supergroup that are pertinent to this study are the Caraça Group, the Itabira Group and the Piracicaba Group (Figure 4.2).

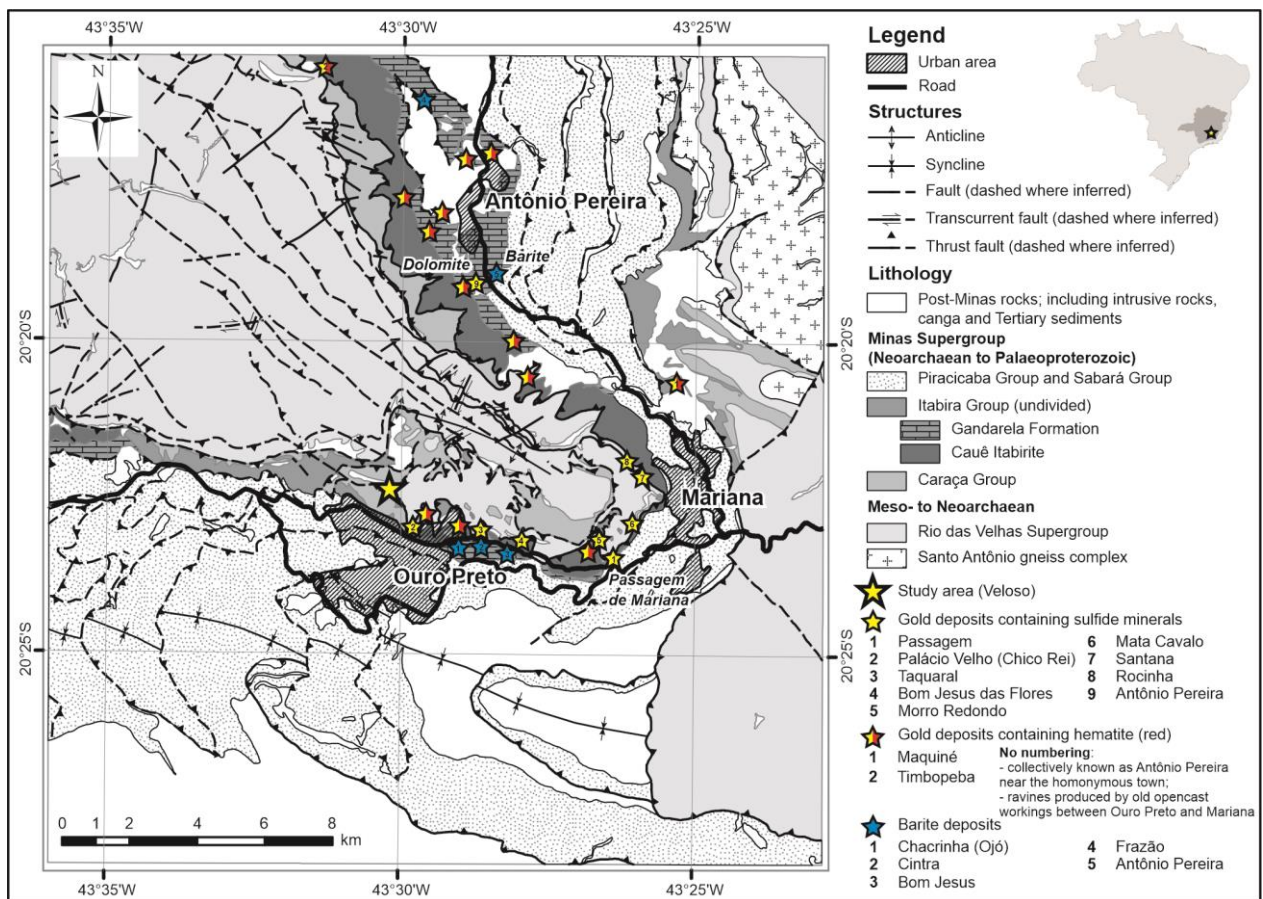


Figura 4. 1 - Geological map of the Mariana anticline with emphasis on the mineral deposits (Cabral et al. 2013). Stars locate the main deposits in the region, which are divided into barite deposits (blue), hematite-rich auriferous deposits (red and yellow), and sulfide auriferous deposits (yellow). Veloso, the study area, is classified as a sulfide-bearing auriferous deposit.

The basal unit of the Caraça Group has quartzite and minor metaconglomerate in its lowermost part, making up the Moeda Formation, which is locally interfingered with predominantly sericitic phyllite of the Batatal Formation (Wallace 1965; Dorr 1969). The latter, which also contains dolomitic

intercalations (Fleischer and Routhier 1973), grades into the chemical sedimentary rocks of the Itabira Group, consisting mainly of itabirite and dolomitic rocks. Itabirite is a metamorphosed iron formation of alternating bands rich in hematite and/or magnetite and in gangue minerals, mostly quartz. The itabirite unit passes gradually into the overlying dolomitic rocks of the Gandarela Formation. The depositional age of the Itabira Group is disputed. A Pb–Pb isochron age of 2.42 Ga for dolomitic rocks was proposed as the depositional age of the Itabira Group (Babinski et al. 1995), whereas an U–Pb zircon age of 2.65 Ga for an itabirite-hosted metavolcanic layer was interpreted to reflect volcanism coeval with the deposition of Fe-rich sediments (Cabral et al. 2012c). The Itabira Group is overlain by the Piracicaba Group over an erosive unconformity. The basal unit of the Piracicaba Group, the Cercadinho Formation, has ferruginous quartzite and phyllite (Dorr 1969).

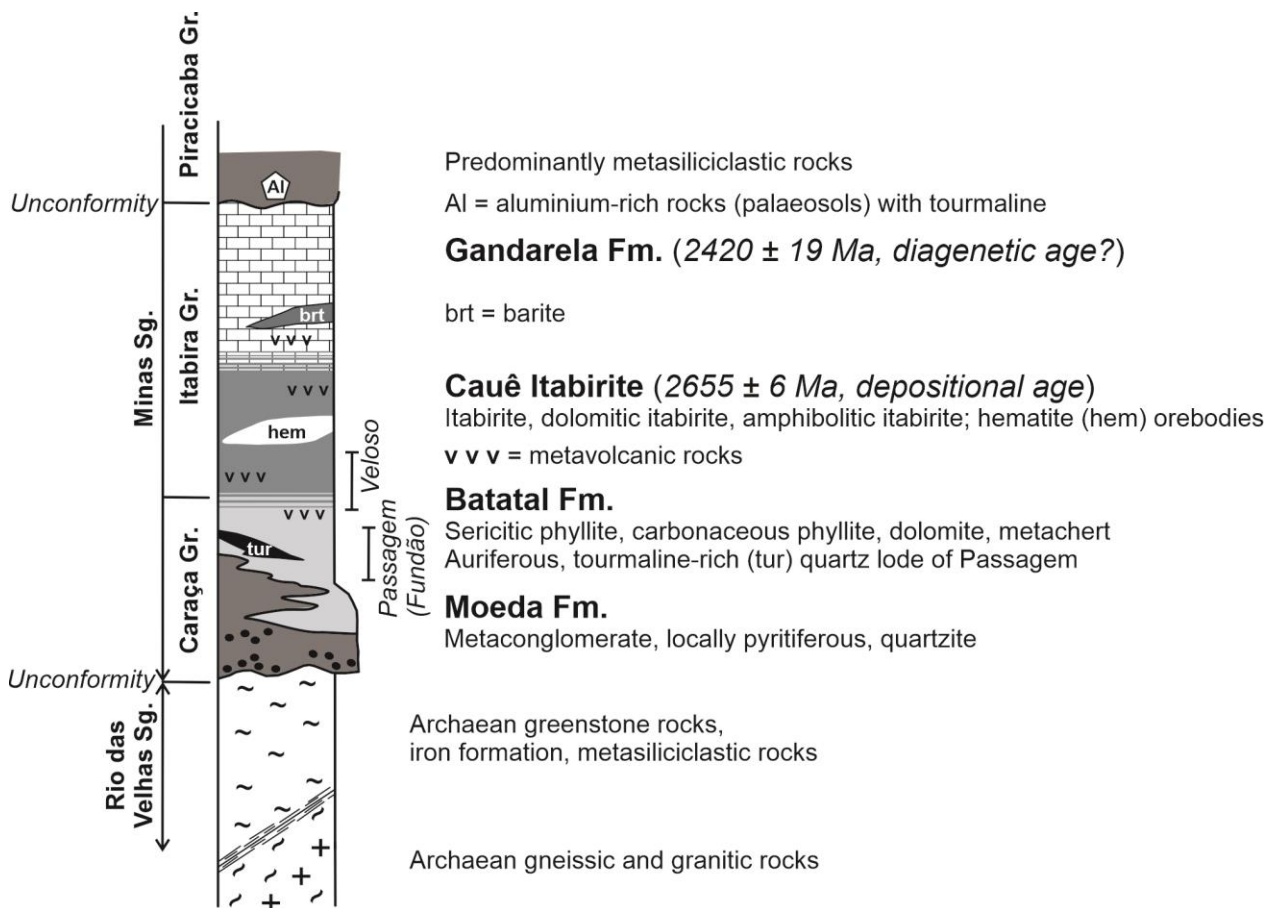


Figura 4. 2 - Schematic lithostratigraphic column of the Quadrilátero Ferrífero with emphasis on the Caraça and Itabira groups of the Minas Supergroup (Cabral et al. 2013, based on previous works – i.e., Harder and Chamberlin 1915, von Freyberg 1934, Lacourt 1938, Dorr 1969, Pires 1983, Alkmim and Marshak 1998, Vial et al. 2007). Age constraints on the Cauê Itabirite and the Gandarela Formation are from Cabral et al. (2012c) and Babinski et al. (1995), respectively, and the reference to palaeosols is from Cabral et al. (2020).

The Mariana anticline has been considered to result from two major tectonic events (Nalini 1993; Chemale et al. 1994; Alkmim and Marshak 1998): an early event, corresponding to the ~2.0-Ga Transamazonian orogeny, which was responsible for the regional folds and emplacement of gneissic domes of the Quadrilátero Ferrífero; and a late compressional event of thrust-and-fold tectonics, attributed to the ~0.6-Ga Brasiliano orogeny. While Nalini (1993) and Chemale et al. (1994) have envisaged an extensional setting for the Transamazonian orogeny, Alkmim and Marshak (1998) have advanced that the Transamazonian orogeny evolved from a compressional regime to an extensional setting of tectonic collapse. On the other hand, some authors have favoured that the main phase of regional folding and dome emplacement took place during the Brasiliano orogeny (Hippertt and Davis 2000). The aforementioned models illustrate that the tectonic evolution of the Quadrilátero Ferrífero is not consensual, but most authors agree that the pervasive foliation in the supracrustal rocks, particularly in the eastern part of the Quadrilátero Ferrífero, resulted from the Brasiliano overprint (e.g., Chemale et al. 1994; Alkmim and Marshak 1998; Rosière et al. 2001).

A variety of mineral deposits occur in the Mariana anticline. Their distribution shows a redox sulfate–hematite–sulfide zoning (Figure 4.1), given by barite deposits, hematite-rich gold deposits, and tourmaline–sulfide auriferous deposits, respectively (Cabral et al. 2013). The latter is typified by the Passagem de Mariana deposit, within the Batatal Formation of the Caraça Group (Fleischer and Routhier 1973; Vial et al. 2007). Passagem de Mariana is a quartz-lode deposit with carbonate minerals and ubiquitous tourmaline, and minor sulfide minerals, the most abundant of which is arsenopyrite; other sulfide minerals are pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, galena, löllingite, berthierite and maldonite (Vial et al. 2007). Graphite is present within the quartz lode (Oberthür and Weiser 2008; Cabral and Zeh 2015). The lode-hosted sulfide minerals and graphite define Passagem de Mariana as a reduced member of the redox zoning of mineral deposits in the Mariana anticline. It is appropriate to remark that the oxidised counterpart consists of barite veins that cut the foliation of the host rock at low angle. This low-angle cross-cutting relationship between veins and host rocks is also observed in the Passagem de Mariana lode (Chauvet et al. 2001; Vial et al. 2007; Cabral et al. 2013), as well as in the Veloso lode (this study). Chauvet et al. (2001) have suggested that the Passagem de Mariana deposit formed in response to the tectonic collapse of the Brasiliano orogeny, which is recorded in ^{40}Ar – ^{39}Ar ages between 490 and 485 Ma for white mica in the tourmaline-rich auriferous quartz lode of Passagem de Mariana, and in biotite from the wall rock. A different view is found in Vial et al. (2007), who have temporally associated the Passagem de Mariana deposit with the Transamazonian orogeny, indicating that the auriferous mineralisation formed between 2.12 and 2.04 Ga. Recent data, nevertheless, have favoured a late

Brasiliano age – i.e., a Concordia U–Pb age of 496.3 ± 2.0 Ma for xenotime crystals in a tourmaline pocket in the auriferous quartz lode of Passagem de Mariana (Cabral and Zeh 2015).

4.3- GEOLOGY OF THE AURIFEROUS LODE OF VELOSO VS. PASSAGEM DE MARIANA

The Veloso deposit is located in the town of Ouro Preto, about 100 km southeast of Belo Horizonte, the capital of Minas Gerais. Veloso is one of numerous underground workings that mined gold after the gold-rush peak, which focussed on alluvial gold in the eighteenth century (Eschwege 1833). It is located on the southern flank of the Mariana anticline, along which sites of gold mineralisation occur within rocks of the Caraça and Itabira groups (e.g., Chauvet et al. 2001; Vial et al. 2007; Cabral et al. 2013). The Veloso auriferous lode is hosted in itabirite of the Cauê Itabirite (Figure 4.3). The main adit strikes S–N for approximately 200 m, from the mine entrance to the currently accessible part. The host rock has a pervasive foliation, which gently dips towards ESE ($\sim 165^\circ/26^\circ$). The foliation is defined by the planar arrangement of specular-hematite-rich bands that alternate with quartz-rich bands. The auriferous mineralisation occurs as a quartz lode that is subconcordant with the host itabirite, truncating it at low angle. Where the main adit intercepts the quartz lode, the latter was mined along its strike, approximately E–W (Figure 4.3). The auriferous quartz lode of Veloso pinches out laterally, reaching approximately 1 meter in thickness (Figure 4.4a), the projection equivalent of which is 2 m (Figure 4.3). The quartz lode is extensively brecciated and oxidised (Figure 4.4b). Auriferous pockets are conspicuously brecciated due to concentrations of goethite, the aggregates of which show boxwork fabrics. Sulfide minerals are generally absent, but arsenopyrite and pyrite can sporadically be observed in goethite-rich pockets, with and without scorodite. Linear elements in the host itabirite, such as mineral lineation and fold axis, tend to be parallel to the dip direction of the itabirite foliation.

Tourmaline was not noticed in the lode during the underground mapping, but recovered from a heavy-mineral concentrate of a goethite-rich pocket of the brecciated lode (sample VEL-04). However, tourmaline was known from the early open-cast workings, where the mineral was recognised in the “carvoeira” underneath the itabirite sequence (Eschwege 1833). Eschwege (1833) defined the so-called “carvoeira” as friable tourmalinite containing manganese oxide – i.e., “ein mürbes Schörlgestein mit Mangan”, Eschwege 1833, p. 291. Eschwege (1833) further remarked that gold was sometimes so abundant that it became visible in the black mass of “carvoeira”. “Carvoeira” is no longer accessible at Veloso.

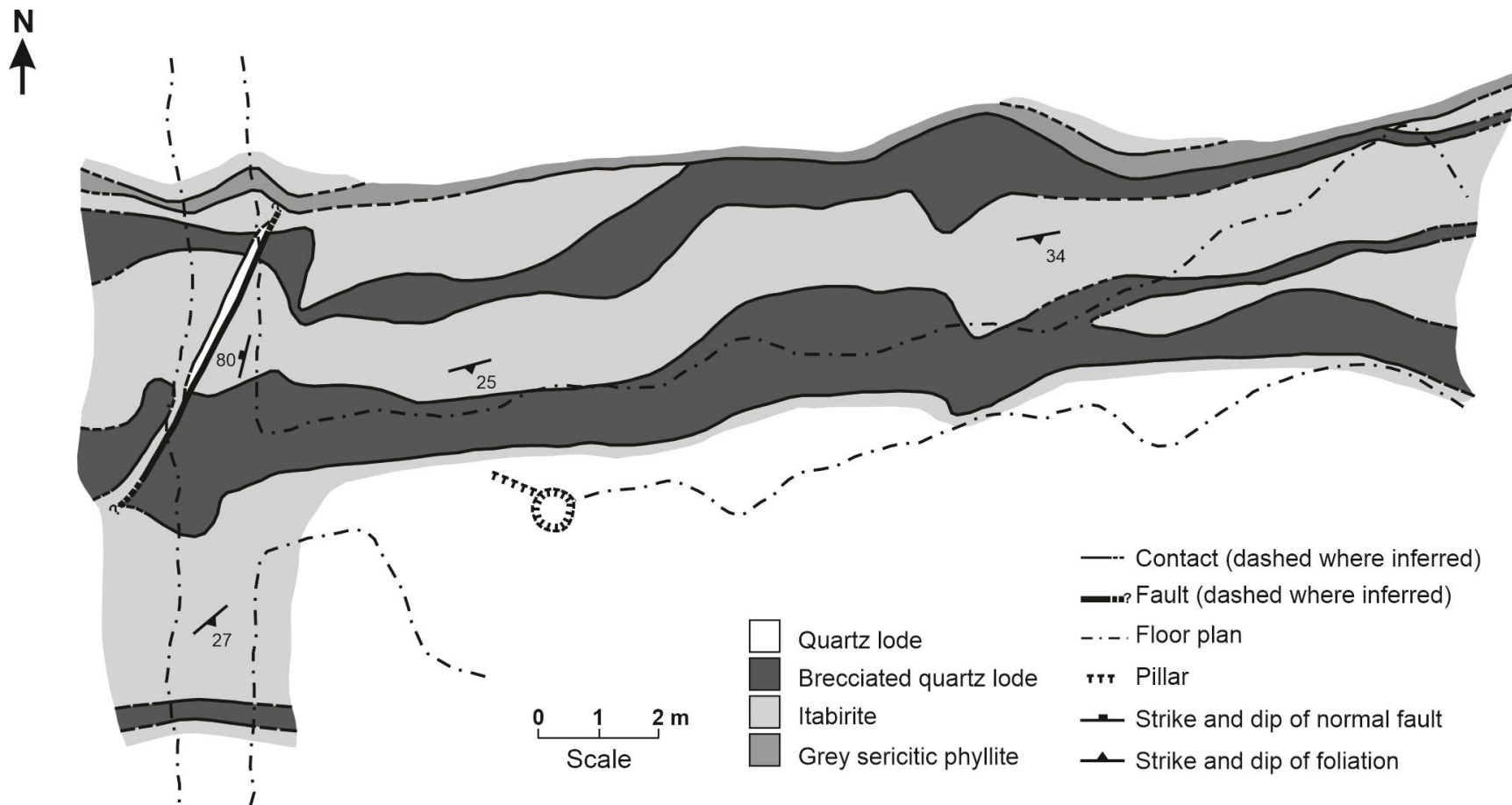


Figura 4. 3 - Geological map, projected onto a horizontal plane set at 2 m above the floor, showing where the main adit intercepts the brecciated quartz lode of the Veloso mine.

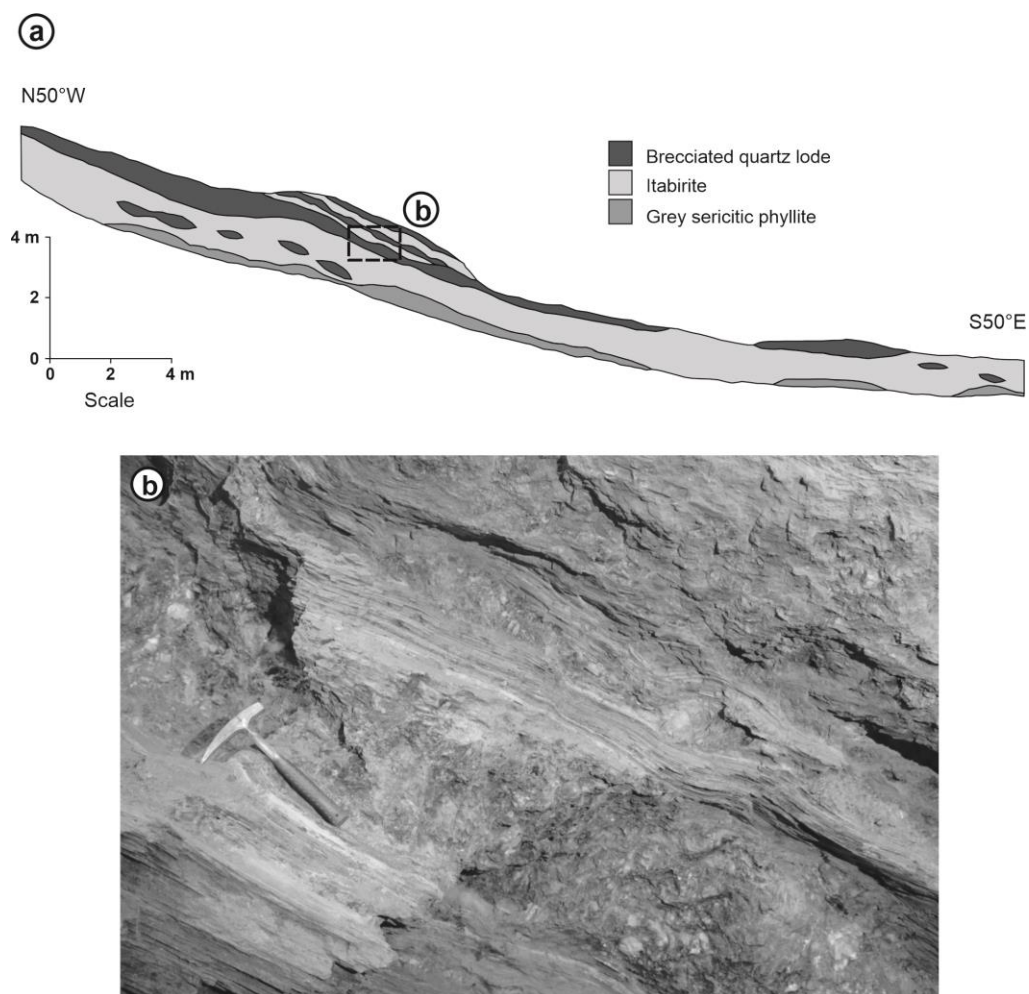


Figura 4. 4 - a. Geological cross-section of the Veloso lode. b. Photograph, looking NE, of the auriferous quartz lode. Note the foliated host rock, itabirite, and the rough surface of the brecciated quartz lode where quartz clasts appear white.

Regarding the Passagem de Mariana lode, three types of tourmaline occurrence have been described (Cavalcanti 2003; Cavalcanti and Xavier 2006; Vial et al. 2007; Trumbull et al. 2019): (i) tourmalinisation halo, (ii) tourmaline in vein quartz, (iii) tourmalinite (up to 80 vol% tourmaline; Trumbull et al. 2019). The association of gold with high concentrations of tourmaline has been recognised in the Passagem de Mariana mine by many authors (e.g., Eschwege 1833, Fleischer and Routhier 1973, Cavalcanti 2003). The Passagem de Mariana lode occurs within the Batatal Formation (Fleischer and Routhier 1973; Vial et al. 2007), whereas the Veloso deposit is hosted in the overlying itabirite unit (Figure 4.2). The accessible part of the Passagem de Mariana deposit is the Fundão orebody, where the auriferous lode is within a grey banded calcareous rock (Vial et al., 2007); also referred to as ferruginous dolomite by Fleischer and Routhier (1973). Compared to the “carvoeira” of the Passagem de Mariana

deposit, tourmaline is rare in the Veloso lode, where the mineral has only been observed in a heavy-mineral concentrate. The spatial connection of tourmaline with gold is highlighted by the finding of tourmaline inclusions in gold grains (Figure 4.5). Such a spatial association makes the study of the composition and origin of tourmaline relevant to the understanding of gold mineralisation in the Mariana anticline.

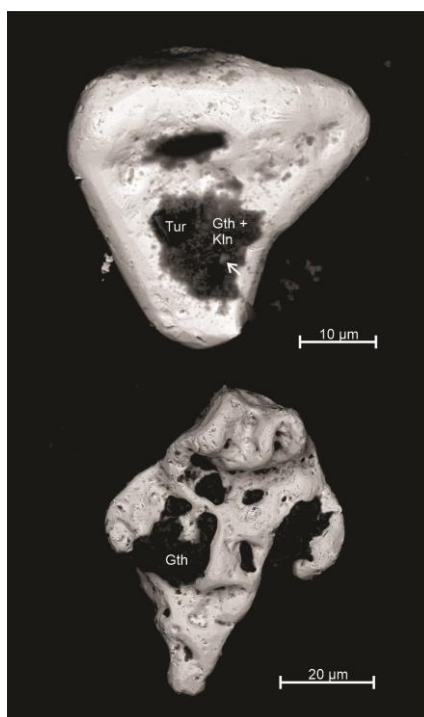


Figura 4. 5 - Backscattered-electron images of two gold grains (white), recovered from a heavy-mineral concentrate of the brecciated quartz lode. The upper gold grain, which partially exposes a tourmaline (Tur) inclusion, has a domain of goethite–kaolinite (Gth+Kln) coating with a scorodite-like mineral (arrow), while the lower gold grain is partially coated with goethite (Gth)

4.4- MATERIALS AND METHODS

Geological mapping of the underground mine was carried out at the scale of 1:100. The mapping followed a projection method, traditionally employed in the underground gold mines of Minas Gerais. The method consists in tangentially projecting points of geological elements, such as lithological contacts, using the plunge of the prominent lineation observed in the rocks, onto a horizontal plane (D. S. Vial, personal communication, 2019). The projection plane was set at 2 m above the floor, which is used as reference.

One of the samples collected from the lode, VEL 04, was processed to concentrate heavy minerals at the Laboratório Geológico de Preparação de Amostras, located at the Universidade Estadual do Rio de

Janeiro (UERJ). The sample was comminuted utilising a jaw crusher. Its heavy minerals were then concentrated by means of a Wilfley table. Further separation was performed through a heavy-liquid column of methylene iodide, followed by a Frantz isomagnetic separator of the <177- μm fraction. Tourmaline grains, identified in the 0.3- and 0.4-A magnetic fractions, were manually picked and embedded in resin for electron-probe microanalysis by wavelength-dispersive spectrometry (WDS), using a JXA-8230 JEOL electron microprobe, housed at the Microscopy and Microanalysis Laboratory (LMic), Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). The instrument was operated at 15 kV and 20 nA, with an electron-beam diameter of 5 μm , applying the ZAF matrix correction. Measuring times on peak and background positions were 10 and 5 seconds (s), respectively, for all elements (see below), but 30 and 15 s for Cl, Cr and Ti. Reference materials used for calibration were as follows: anorthoclase (Na), CaF_2 (F), quartz (Si), corundum (Al), olivine (Mg), magnetite (Fe), scapolite (Cl), chromite (Cr), diopside (Ca), fluor-apatite (P), rutile (Ti), microcline (K) and Mn (Mn); X-ray lines were $K\alpha$ for all elements. Analytical errors are between 0.2 and 1.0%. Average lower limits of detection per element are (in mass percentage, %): 0.07% Si, 0.06% Al, 0.03% Ti, 0.06% Fe, 0.06% Cr, 0.05% Mn, 0.05% Mg, 0.04% Ca, 0.04% Na, 0.02% K and 0.13% F. Total Fe content is expressed as FeO. Calculation of tourmaline formulae, in atoms per formula unit (apfu), is based on 15 cations for the tetrahedral and octahedral sites, whereas contents of B_2O_3 were calculated for B = 3 apfu, according to stoichiometric constraints.

Where possible, the electron-microprobe spot sites were analysed for B isotopes by means of a Thermo-Scientific Neptune Plus multi-collector ICP-MS, coupled to a Photon Machines 193 Excimer laser-ablation system at UFOP. The method is detailed in Albert et al. (2018) and only a summary is provided here. Laser fluence was $5.29 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ at a repetition rate of 15 Hz. Samples were ablated in a He atmosphere (0.8 L/min), which had a Helix ablation cell. Measurements for B isotopes were carried out in two sessions under the same analytical conditions. During the first session, 18 analytical spots had a diameter of 25 μm , but 40 μm for 17 analytical spots, for which the average standard deviation was 1.27‰ $\delta^{11}\text{B}$. For the second session, 30 spots of 20- μm diameter were measured, for which the average standard deviation was 0.27‰ $\delta^{11}\text{B}$.

Data quality was tested using reference material dravite (#108796, $\delta^{11}\text{B} = -6.6 \pm 0.1\text{‰}$; Dyar et al. 2001; Leeman and Tonarini 2001). External reference materials were elbaite (#98144, $\delta^{11}\text{B} = -10.4 \pm 0.2\text{‰}$; Dyar et al. 2001; Leeman and Tonarini 2001) and schorl (B4, $\delta^{11}\text{B} = -8.7 \pm 0.2\text{‰}$; Tonarini et al. 2003). Tourmaline schorl (#112566, $\delta^{11}\text{B} = -12.5 \pm 0.1\text{‰}$; Dyar et al. 2001; Leeman and Tonarini 2001) was employed as calibrant. The correction factor applied to calculate the values of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ varied from

0.8841 to 0.8610. A more detailed description of the reference materials for B isotope analysis can be found in Supplementary Table 1 ([Apêndice A](#)).

Sample VEL-06 was also crushed for concentrating heavy minerals. Its comminuted material was put through a Knelson gravity concentrator, housed at Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN, Belo Horizonte). After removing the magnetic fraction, an aliquot was further concentrated by heavy-liquid separation (bromoform). Gold grains were then manually picked from the concentrate, first for backscattered-electron imaging and energy-dispersive spectrometry (EDS), and then embedded in resin and polished for electron-probe microanalysis. The JXA-8230 JEOL electron microprobe of the LMic, UFOP was employed in the WDS mode to analyse gold grains at 20 kV and 40 nA, with an electron-beam diameter of 2 μm . Counting times on peak and background positions were 10 and 5 s, respectively, for all elements. Their X-lines and reference materials, in parentheses, are as follows: $K\alpha$ for O (magnetite), Co (pure metal), Fe (magnetite), S (pyrite), Cu, Ni and Mn (pure metals); $L\alpha$ for Se (pure metal), As (indium arsenide), Ag and Te (silver telluride), Sb (indium antimonide), Cd (cadmium sulfide), Sn (tin oxide), Pd and Mo (pure metals); and $M\alpha$ for Au, Bi and Pt (pure metals), and Hg (mercury sulfide). The ZAF method was applied for matrix correction. Analytical errors are between 0.16 and 0.75%. Average lower limits of detection per element are: 0.27% O, 0.36% Au, 0.06% Se, 0.15% As, 0.04% Te, 0.03% Sb, 0.05% Co, 0.04% Cd, 0.03% Ag, 0.05% Fe, 0.01% S, 0.14% Bi, 0.30% Hg, 0.05% Cu, 0.05% Ni, 0.04% Sn, 0.03% Pd, 0.04% Mn, 0.04% Mo and 0.10% Pt.

Goethite composition was also determined by WDS using the aforementioned electron microprobe, under conditions of 15 kV and 20 nA, with an electron-beam diameter of 2 μm . Counting times on peak and background positions were 10 and 5 s, respectively, for most elements (Si, Al, Mg, Fe, Cr, Ca, Ti, K, Mn), but 40 and 20 s for As and 30 and 15 s for Zn, P and Ni. Their X-lines and reference materials, in parentheses, are as follows: $K\alpha$ for Si (quartz), Al (corundum), Mg (olivine), Zn (gahnite), Fe (magnetite), Cr (chromite), Ca (diopside), P (fluor-apatite), Ti (rutile), Ni (Ni), K (microcline) and Mn (Mn); and $L\alpha$ for As (indium arsenide). The ZAF method was applied for matrix correction. Analytical errors are between 0.21 and 0.97%. Average lower limits of detection are: 0.07% SiO_2 , 0.04% Al_2O_3 , 0.11% As_2O_5 , 0.05% MgO , 0.15% ZnO , 0.10% FeO , 0.07% Cr_2O_3 , 0.05% CaO , 0.07% P_2O_5 , 0.04% TiO_2 , 0.08% NiO , 0.02% K_2O and 0.07% MnO . Total iron is reported as FeO .

4.5- RESULTS

4.5.1 - Tourmaline classification and major-element variations

Seventy-five electron-microprobe analyses were performed on 38 tourmaline grains, some of which are illustrated in [Figure 4.6](#). All tourmaline grains are documented in Supplementary Figure 1 ([Apêndice C](#)). Average values are 32.3% Al_2O_3 , 7.9% MgO , 4.7% FeO , 1.9% Na_2O and 0.5% CaO ([Table 4.1](#) and Supplementary Table 2, [Apêndice B](#)). Most microanalyses correspond to dravite, but some plot in the compositional fields of schorl and Mg-foitite in [Figure 4.7](#). Such Fe-rich compositions mainly represent rims on dravite cores. In general, tourmaline grains show no compositional zoning. Where found, grain zoning occurs on sections parallel to the c-axis. All microanalyses form an array along the dravite–Mg-foitite compositional trend in the plot Al vs. X-site vacancy ([Figure 4.8](#)). The rims compose an array along the schorl–dravite trend, while core compositions of grains with and without rims are roughly parallel to the $\text{AlO}(\text{Mg}(\text{OH}))_{-1}$ exchange vector, from a dravite-rich composition towards the "oxy-dravite"–povondraite trend, on which they cluster at about 6.4 apfu Al ([Figure 4.9](#)).

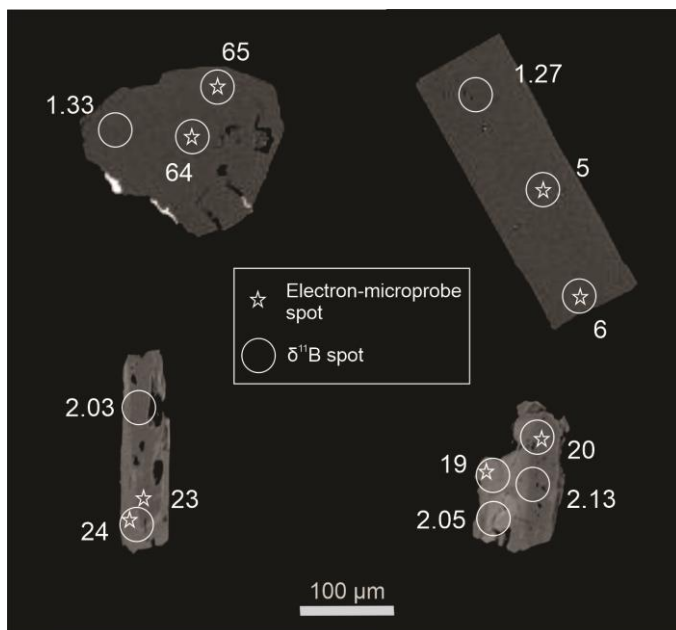


Figura 4. 6 - Backscattered-electron image of tourmaline (dark grey), embedded in resin (black). White stars represent electron-microprobe spots. Circles mark laser-ablation spots of multi-collector–ICP–MS analyses for B isotopes. Numbers correspond to individual analysis in [Table 4.1](#) and Supplementary Table 2 ([Apêndice B](#)). All grains analysed in this study are documented in Supplementary Figure 1 ([Apêndice C](#)).

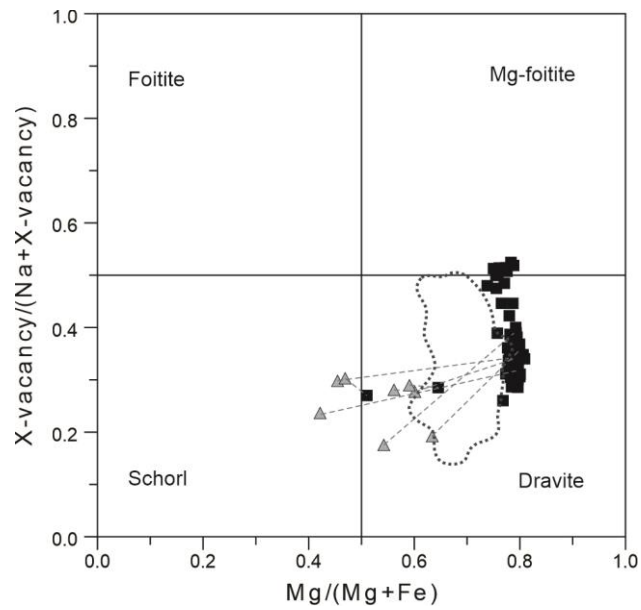


Figura 4. 7 - Diagram of $Mg/(Mg+Fe)$ vs. $X\text{-vacancy}/(Na+X\text{-vacancy})$ for tourmaline classification (Henry et al. 2003). Grey triangles correspond to rims of zoned crystals of tourmaline, whereas black squares refer to cores of tourmaline crystals with and without compositional zoning. Dashed lines connect rim and core analyses of a single grain. The area delimited in light grey marks the compositional distribution of tourmaline from the Passagem de Mariana mine, as compiled from the studies of Garda et al. 2009, Cavalcanti 2003, Cabral and Koglin 2012 and Trumbull et al. 2019 in Trumbull et al. 2019).

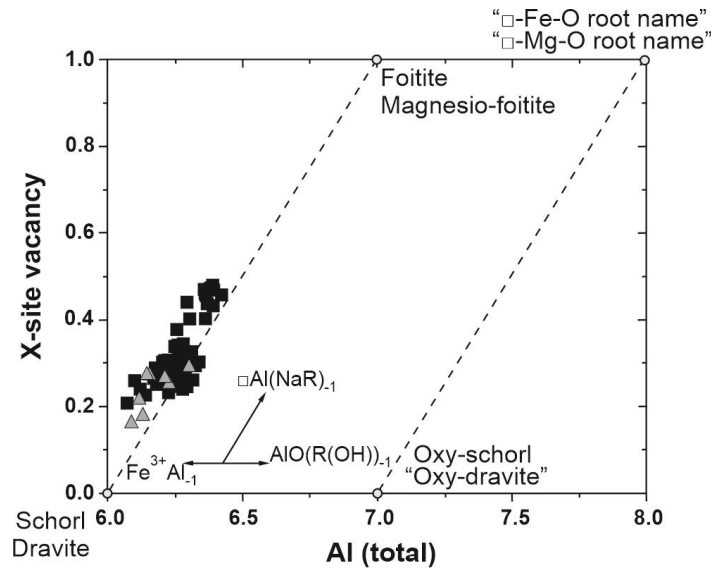


Figura 4. 8 - Diagram of total Al vs. X-site vacancy, in atoms per formula unit (apfu), for tourmaline classification (Henry and Dutrow 2012). For symbol explanation, see Figure 4.7. Quoted names correspond to hypothetical tourmaline species not currently approved by International Mineralogical Association (Henry et al. 2011).

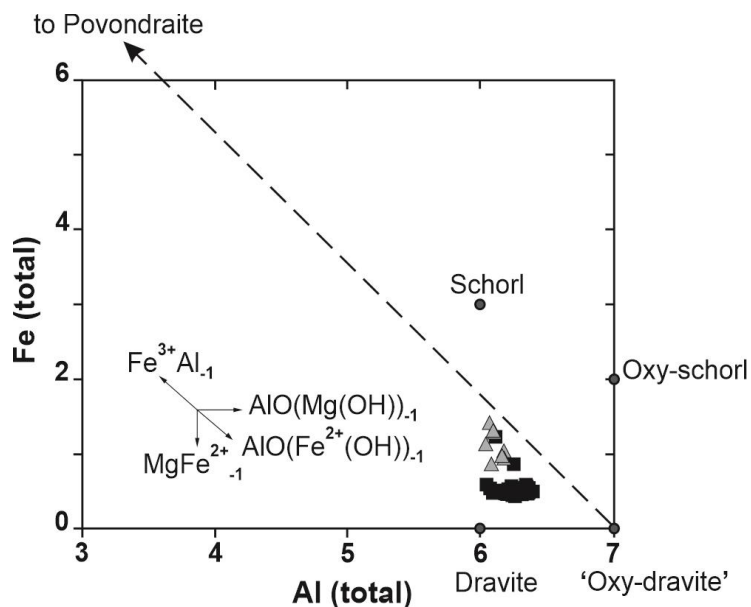


Figura 4. 9 - Diagram of Al (total) vs. Fe (total) of [Henry and Dutrow \(2012\)](#) for tourmaline from the Veloso lode. For symbol explanation, see [Figure 4.7](#).

4.5.2- Boron-isotope composition

Sixty-five spot analyses performed on 35 tourmaline grains (Supplementary Figure 1, [Apêndice C](#)) gave $\delta^{11}\text{B}$ values between -21‰ and -9‰ ([Table 4.1](#) and Supplementary Table 2, [Apêndice B](#)). The $\delta^{11}\text{B}$ data have an average value of -14‰, with 89% of the data are between -10‰ and -16‰ $\delta^{11}\text{B}$. The data reveal no obvious correlation between tourmaline chemical composition and $\delta^{11}\text{B}$ values ([Figure 4.10](#)). Considering the $\delta^{11}\text{B}$ analyses carried out on zoned grains, a tendency towards more negative values at the grain rim is noticed (see values for rim and core in Supplementary Table 2, [Apêndice B](#)). The maximum core–rim difference of $\delta^{11}\text{B}$ values is 6‰ in a single zoned grain of tourmaline (grain 50; Supplementary Table 2, [Apêndice B](#)).

Table 4.1 Representative boron-isotope compositions by LA-ICP-MS and electron-microprobe analyses of tourmaline from the Veloso lode

Spot number	5*	6*	8	19*	20*	24*	44	64*	65*	72	74	79	23*	1.27*	1.33*	2.03*	2.05*	2.13*
$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	-10.02	-10.82	-9.51	-15.88	-15.39	-17.42	-11.29	-19.08	-14.04	-12.91	-8.81	-14.25	-	-12.50	-14.92	-15.03	-15.35	-15.11
$\pm$ SD $\delta^{11}\text{B}$ (‰)	1.27	1.27	1.27	0.27	0.27	0.27	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27	0.27	-	1.27	1.85	0.27	0.27	0.27
B_2O_3 (%)	10.59	10.52	10.62	10.35	10.67	10.49	10.56	10.57	10.59	10.56	10.71	10.14	10.63	-	-	-	-	-
SiO_2	37.08	36.82	37.04	36.33	37.34	36.87	36.84	37.08	36.86	37.07	37.45	35.49	37.04	-	-	-	-	-
Al_2O_3	32.45	32.10	32.66	30.85	32.79	31.48	32.37	32.90	32.38	32.51	32.92	30.48	32.31	-	-	-	-	-
TiO_2	0.51	0.50	0.42	0.95	0.39	0.97	0.48	0.11	0.40	0.18	0.47	0.83	0.51	-	-	-	-	-
FeO (total)	3.91	3.93	3.64	8.71	3.97	6.91	3.97	4.45	3.88	4.31	4.04	9.78	3.94	-	-	-	-	-
Cr_2O_3	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	0.07	0.21	<0.06	<0.06	<0.06	0.07	<0.06	0.12	0.09	-	-	-	-	-
MnO	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	-	-	-	-	-
MgO	8.33	8.36	8.54	5.82	8.39	6.75	8.34	7.76	8.59	8.04	8.36	4.87	8.69	-	-	-	-	-
CaO	0.57	0.61	0.56	0.28	0.45	0.25	0.57	0.19	0.54	0.21	0.55	0.43	0.60	-	-	-	-	-
Na_2O	1.79	1.94	1.91	2.37	1.78	2.37	1.98	1.54	2.01	1.59	1.96	1.90	1.82	-	-	-	-	-
K_2O	<0.02	<0.02	<0.02	0.03	<0.02	0.05	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.17	<0.02	-	-	-	-	-
F	0.26	0.39	0.15	<0.13	0.23	0.19	0.27	<0.13	0.15	0.18	0.17	<0.13	0.21	-	-	-	-	-
	95.49	95.16	95.53	95.69	96.09	96.55	95.37	94.62	95.40	94.69	96.61	94.20	95.83	-	-	-	-	-
F-O	0.11	0.16	0.06	0.00	0.10	0.08	0.11	0.01	0.06	0.07	0.07	0.00	0.09	-	-	-	-	-
Total apfu	95.38	95.00	95.47	95.69	95.99	96.47	95.26	94.61	95.34	94.62	96.54	94.20	95.74	-	-	-	-	-
Si	6.085	6.085	6.063	6.099	6.081	6.107	6.066	6.096	6.051	6.104	6.078	6.085	6.055	-	-	-	-	-
Al	6.276	6.251	6.302	6.104	6.294	6.146	6.280	6.376	6.264	6.308	6.296	6.161	6.226	-	-	-	-	-
Mg	2.039	2.059	2.084	1.455	2.037	1.668	2.048	1.902	2.103	1.973	2.022	1.245	2.118	-	-	-	-	-
Fe	0.537	0.543	0.498	1.222	0.541	0.958	0.547	0.612	0.533	0.593	0.548	1.402	0.538	-	-	-	-	-
Cr					0.010	0.027				0.009		0.016	0.011	-	-	-	-	-
Ti	0.063	0.063	0.052	0.120	0.047	0.121	0.059	0.014	0.049	0.022	0.057	0.107	0.063	-	-	-	-	-
Ca	0.100	0.108	0.099	0.051	0.079	0.043	0.100	0.033	0.095	0.037	0.096	0.079	0.106	-	-	-	-	-
Na	0.570	0.623	0.605	0.772	0.563	0.762	0.632	0.491	0.638	0.508	0.616	0.632	0.575	-	-	-	-	-
K				0.007		0.010						0.038		-	-	-	-	-
Ca/(Ca+Na)	0.15	0.15	0.14	0.06	0.12	0.05	0.14	0.06	0.13	0.07	0.14	0.11	0.16	-	-	-	-	-
Mg/(Mg+Fe)	0.79	0.79	0.81	0.54	0.79	0.64	0.79	0.76	0.80	0.77	0.79	0.47	0.80	-	-	-	-	-
X/(X+Na)	0.37	0.30	0.33	0.18	0.39	0.19	0.30	0.49	0.29	0.47	0.32	0.28	0.36	-	-	-	-	-
X	0.33	0.27	0.30	0.17	0.36	0.18	0.27	0.48	0.27	0.46	0.29	0.25	0.32	-	-	-	-	-

SD of 1.27‰ and 0.27‰ stands for average standard deviation of the first and second sessions, respectively. Asterisks correspond to analytical spots shown in Figure 6.

Total Fe content is expressed as FeO. Atoms per formula unit (apfu) is based on 15 cations for the tetrahedral and octahedral sites. B_2O_3 is calculated for B = 3 apfu, according to stoichiometric constraints.

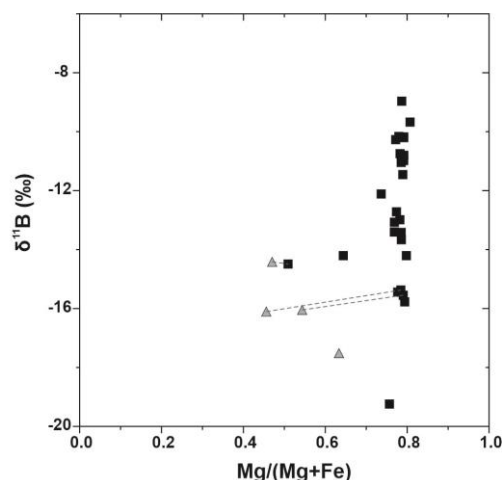


Figura 4. 10 - Diagram of Mg/(Mg+Fe) vs. $\delta^{11}\text{B}$ values for tourmaline from the Veloso lode (Table 4.1 and Supplementary Table 2, Apêndice B). Dashed lines connect rim and core microanalyses of a single grain. For symbol explanation, see Figure 4.7.

4.5.3- Chemical composition of gold

Gold occurs as free grains in the heavy-mineral concentrate of sample VEL-06, which represents the brecciated lode. Quantitative electron-probe microanalysis showed that Ag is the main alloying component, varying from 0.3 to 11.2%, and averaging 6.0% (Table 4.2). Backscattered-electron imaging of gold grains indicates minerals that are spatially associated with the gold (Figure 4.5). The minerals are either on the surface of, or included within, gold and consist of goethite, kaolinite, tourmaline, muscovite, scorodite and an As-bearing, florencite-like phase.

Table 4.2 Electron-microprobe analyses of gold grains from the Veloso lode

Gold grain	1	2	3	4	5	6	7	8	8	8	9	9
Spot location	-	-	-	-	-	-	-	Rim	Core	Rim	Rim	Core
Au (%)	95.07	95.09	94.83	94.09	94.24	98.92	93.88	92.56	93.51	91.87	88.27	89.40
Ag	4.38	4.98	4.04	5.45	5.41	0.33	5.87	6.91	6.07	7.31	11.18	9.89
S	0.01	0.02	0.03	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01
Fe	<0.05	<0.05	0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Cd	0.06	0.05	<0.04	0.08	0.09	0.05	0.10	0.09	0.07	0.10	0.09	0.09
Sb	<0.03	0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Hg	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30
Bi	0.36	0.40	0.35	0.26	0.36	0.36	0.30	0.36	0.38	0.39	0.37	0.34
Total	99.94	100.65	99.38	99.99	100.45	99.99	100.41	100.25	100.51	99.97	100.24	99.96

Measurements for the following elements were performed, but their concentrations are below the minimum limit of detection: O (<0.27%), Mn (<0.04%), Co (<0.05%), Ni (<0.05%), Cu (<0.05%), As (<0.15%), Se (<0.06%), Mo (<0.04%), Sn (<0.04%), Te (<0.04%), Pt (<0.10%) and Pd (<0.03%).

4.5.5- Chemical composition of goethite

Quartz and subordinate goethite are the main constituents of the Veloso lode. Boxwork fabrics characterise goethite pockets. Quantitative electron-probe microanalysis of the goethitic material yielded As, Al and P as minor constituents (Table 4.3). In particular, As contents are in the range from 0.8 to 6.3% As_2O_5 ; it has also been found as scorodite, a hydrous Fe-sulfate mineral that locally occurs in the goethitic material, as well as in a florencite-like mineral. Aluminium and P contents are between 0.1 and 4.1% Al_2O_3 , and 0.3 and 2.6 P_2O_5 .

Table 4.3 Electron-microprobe analyses of goethite from the Veloso lode

Spot number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fe_2O_3 (%)	79.33	76.99	77.06	79.82	77.84	75.83	79.20	76.74	76.74	76.90	72.13	75.25	71.89	71.35
Al_2O_3	0.27	0.46	1.00	0.23	0.78	1.26	0.07	0.62	0.45	1.14	4.06	1.73	2.74	2.31
SiO_2	0.43	0.44	0.27	0.49	0.31	0.22	0.58	0.30	0.37	0.26	0.22	0.24	0.14	0.15
P_2O_5	0.98	2.63	0.54	0.93	1.18	1.47	0.42	2.41	1.65	0.44	0.45	0.32	0.25	0.28
K_2O	<0.02	<0.02	0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
CaO	0.07	<0.05	0.13	<0.05	<0.05	0.08	<0.05	0.05	0.11	<0.05	0.07	<0.05	0.17	<0.05
MnO	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	0.08	0.08	<0.07	0.09	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07
As_2O_5	1.37	0.78	2.41	1.15	2.37	2.67	0.85	0.90	2.22	3.28	3.49	3.71	5.87	6.31
Total	82.44	81.29	81.42	82.62	82.48	81.61	81.20	81.02	81.64	82.03	80.42	81.26	81.06	80.40

Measurements for the following elements were performed, but their concentrations are below the minimum limit of detection: MgO (<0.05%), TiO_2 (<0.04%), Cr_2O_3 (<0.07%), NiO (<0.08%), ZnO (<0.15%). Total Fe content is expressed as Fe_2O_3 .

4.6- DISCUSSION

4.6.1- Goethite-rich pockets in brecciated quartz lode

The Veloso lode is highly oxidised, as expressed by goethite-rich pockets that typically have boxwork fabrics. Little is preserved from the primary sulfide mineralogy, apart from rarely observed arsenopyrite and pyrite. Although the presence of sulfide is not obvious, the goethitic material is arseniferous, indicating that part of the goethite could have been formed from the oxidation of arsenopyrite. The finding of tourmaline in goethite-rich pocket and the characterisation of tourmaline as dravite connect the Veloso lode with the arsenopyrite–tourmaline quartz lode of Passagem de Mariana (Figure 4.7; e.g., Cavalcanti 2003, Garda et al. 2009), which is hosted in reduced rocks of the Caraça Group (Fleischer and Routhier 1973; Vial et al. 2007). Reduced rocks refer to the presence of graphite, carbonaceous matter and sulfide minerals in the Caraça Group. The Veloso deposit is regarded as a secondary, oxidised equivalent of the Passagem arsenopyrite–tourmaline assemblage, but hosted in itabirite and lacking abundant tourmaline.

The Veloso quartz lode is pervasively brecciated. Breccias are particularly conspicuous in goethite-rich pockets. It is thus likely that oxidised aqueous solutions percolated through the breccias and interacted with arsenopyrite to form arseniferous goethite and scorodite. Quartz-lode brecciation and secondary overprint distinguish Veloso from Passagem de Mariana. The brittle rupturing that affected Veloso is an indication of late- to post-orogenic timing, perhaps in an orogenic collapse setting, as envisaged by [Chauvet et al. \(2001\)](#). Alternatively, Veloso may represent a brittle overprint on an orogenic lode-gold deposit. [Lacourt \(1937\)](#) noted that post-tectonic cataclastic deformation affected the auriferous lodes of the Ouro Preto area, indicating that “fracturing facilitated the oxidation of sulfides (arsenopyrite predominating over pyrite), liberating part of the gold” ([Lacourt 1937](#), p. 92). Here, it is instructive to draw attention to the microfracturing overprint on the Passagem de Mariana lode ([Chauvet et al. 2001](#)). Although it lacks the cataclastic aspect of the Veloso lode, Passagem de Mariana records the occurrence of microfractures, where gold, maldonite and aurostibite occur in vein arsenopyrite ([Chauvet et al. 2001](#)). The occurrence is so outstanding microscopically that led [Oberthür and Weiser \(2008\)](#) to state that the Passagem de Mariana has an epithermal-like overprint on an otherwise mesothermal (orogenic) gold lode.

4.6.2- Tourmaline and B isotopes

Although tourmaline as tourmalinisation halo and tourmalinite has not been found at Veloso, Passagem de Mariana and Veloso show a similar range in tourmaline B-isotope composition, with mean $\delta^{11}\text{B}$ of -13‰ and -14‰, respectively ([Figure 4.11](#)). Furthermore, both deposits are located in the same structure – i.e., the southern flank of the Mariana anticline ([Figure 4.1](#)). These lines of evidence suggest a common origin of B in the lode-forming fluids of both deposits.

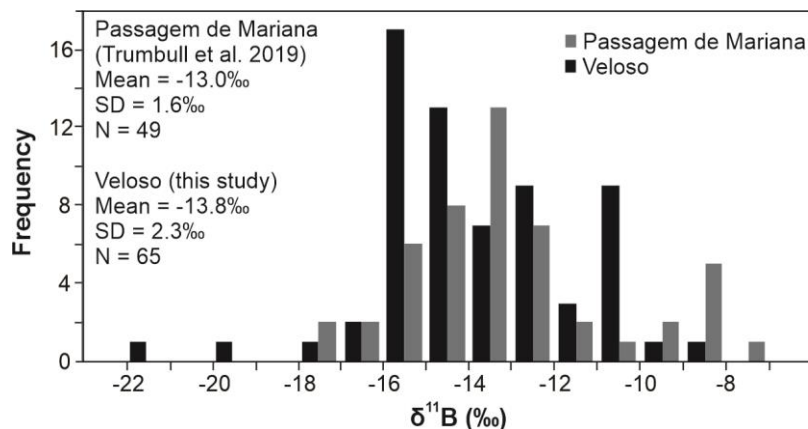


Figura 4. 11 - Frequency histograms of B-isotope ratios of the Veloso tourmaline (this study), in comparison with tourmaline from Passagem de Mariana lode ([Trumbull et al. 2019](#)).

An essential factor for the formation of tourmaline is the availability of B in the system. Boron can originate from different sources in the crust and $\delta^{11}\text{B}$ values can help to resolve its origin. Boron-isotope data from the Veloso lode have a minimum value of $-21 \pm 0.3\text{‰}$ $\delta^{11}\text{B}$ and a maximum of $-9 \pm 1.3\text{‰}$ $\delta^{11}\text{B}$, with an average value of -14‰ $\delta^{11}\text{B}$ (Figure 4.11). This range rules out a marine origin for the tourmaline B. Considering the metasedimentary sequence and the range of $\delta^{11}\text{B}$ values obtained from tourmaline in the Mariana anticline during this and previous studies (Figure 4.12; Cabral et al. 2017; Trumbull et al. 2019), it is apparent that most of the B is sourced from clastic metasedimentary rocks, particularly those containing white mica (e.g., Albert et al. 2018). Analyses for tourmaline in Minas Gerais show average $\delta^{11}\text{B}$ values of approximately -5‰ in the Espinhaço region, north of the Quadrilátero Ferrífero (Serra and Diamantina), whereas tourmaline from the Quadrilátero Ferrífero have significantly lower average values of approximately -14‰ (Figure 4.12). The lightest $\delta^{11}\text{B}$ values obtained in the deposits of the Quadrilátero Ferrífero are beyond those known from all clastic metasedimentary rocks (Figure 4.12), suggesting that an additional reservoir was involved.

Assuming that all tourmaline B originated from clays that have a maximum content of 2000 ppm B, as clay-adsorbed and -substituted B, Plimer (1988) estimated that the resulting metamorphic rock would contain 4% by volume of tourmaline, which is much less than observed in massive tourmalinite, which has above 15% tourmaline (e.g., Slack et al. 1984; Cavalcanti and Xavier 2006). It thus seems reasonable to consider that the massive tourmalinite, such as that in the Passagem de Mariana lode and that previously described by in the Veloso deposit by Eschwege (1833), does not only contain B derived from in-situ metamorphic transformation of surrounding metapelitic rocks, but also from distinct, perhaps more remote sources. A suitable source should conciliate extremely negative $\delta^{11}\text{B}$ values and locally high B concentrations. It also needs to be taken into account that B isotopic fractionation can occur under greenschist-facies metamorphic conditions, which affected the Mariana anticline (Herz 1978). As the Passagem de Mariana lode and the Veloso lode truncate the foliation of the host rock at low angle, both lodes likely formed after the metamorphic peak that attained temperature of about 500°C (Chauvet et al. 2001). Under such a temperature, the isotopic fractionation of B between tourmaline and aqueous fluid is about -2‰ (Meyer et al. 2008). Therefore, simple isotopic fractionation caused by metamorphic overprint cannot explain the most negative $\delta^{11}\text{B}$ values measured at Veloso (Figure 4.12). A significant intragranular difference in $\delta^{11}\text{B}$ values of up to 6‰ has been recorded for zoned tourmaline from the Veloso mine, whereby the rims tend to have more negative $\delta^{11}\text{B}$ values compared to the cores. This observation contradicts Rayleigh fractionation that would result in a progressive increase in $\delta^{11}\text{B}$ values from core to rim (e.g., Meyer et al. 2008; Pal et al. 2010). The tendency of decreasing $\delta^{11}\text{B}$ values from

core to rim in a few zoned crystals and the total range of $\delta^{11}\text{B}$ values, between -21‰ and -9‰, suggest that the fluid system from which the tourmaline crystals precipitated experienced temporal fluctuation in respect of boron-isotope composition.

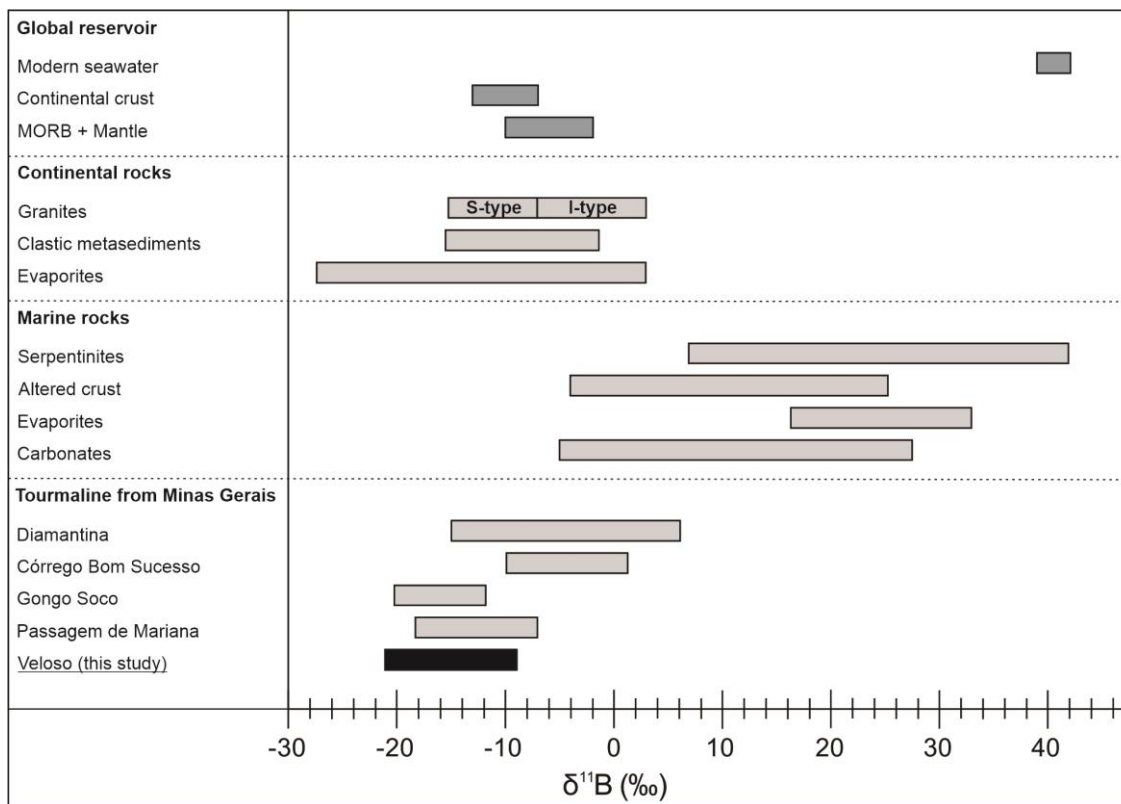


Figura 4. 12 - Comparison of B-isotope values of different B reservoirs with those found in tourmaline from Minas Gerais (Cabral et al. 2012a; Cabral et al. 2011; Cabral et al. 2012b; Trumbull et al. 2019). Data compilation for global reservoirs, continental and marine rocks is from Trumbull et al. (2019).

Extremely negative $\delta^{11}\text{B}$ values are known from non-marine, borate-rich evaporitic rocks (Figure 4.12; Slack et al. 1989, 1993; Palmer and Slack 1989; Palmer and Helvacı 1997). Presently, there is no direct evidence for the existence of meta-evaporitic rocks in the Minas Supergroup, but some indirect evidence, for example, the study of Zhelezinskaia et al. (2014), applying multiple S isotopes to the Batatal Formation, the unit in which the Passagem de Mariana lode is hosted (Fundão orebody, Vial et al. 2007); and the study of Cabral et al. (2020) that analysed tourmaline from metamorphic rocks of the Cercadinho Formation on the base of Piracicaba Group above the Itabire iron formation (Figure 4.2). The results of the former study suggest that at least part of the carbonate rocks of the Batatal Formation were deposited in an evaporitic environment containing sulfate, which was considered by those authors to have a marine origin. The study of Cabral et al. (2020) points out the possibility that the Cercadinho Formation contains a metamorphosed palaeosol that represents lateritic weathering residues with an overprint by B-rich

evaporitic fluids of continental origin. In this context, it should be noted that dissolution of preexisting borate minerals in a clay–sulfate (gypsum) matrix, coupled with substantial loss of B from the system, is known to produce secondary borate with very light $\delta^{11}\text{B}$ value – e.g., -24‰ (Palmer and Helvacı 1997). Henry et al. (2008) showed that the composition of tourmaline formed from B-rich evaporitic fluids follows the povondraite–‘oxy-dravite’ trend. This trend is not strictly followed by the Veloso tourmalines, which offset from the trend roughly along the $\text{AlO}(\text{Mg}(\text{OH}))_1$ exchange vector (Figure 4.9). This offset does not necessarily disprove a meta-evaporitic origin of the B needed to form the Veloso tourmaline, but may result from a different redox state during tourmaline formation. We note that the “evaporitic trend” of Henry et al. (2008) was derived from tourmaline formed under highly oxidised conditions, whereas the Veloso tourmaline likely crystallised in a reduced milieu, as deduced from arsenopyrite relicts in goethite-rich pockets. At Passagem, reduced conditions are indicated by sulfide minerals closely associated with tourmaline and by the presence of graphite within the quartz lode (Oberthür and Weiser 2008; Cabral and Zeh 2015). Graphite, however, has not been observed in the Veloso lode. It is pertinent to point out that evaporitic rocks are easily erased from the geological record by deformational and metamorphic processes (e.g., Slack et al. 1993; Warren 2016).

Apart from the extremely negative $\delta^{11}\text{B}$ values found in tourmaline, there is additional evidence suggesting the pre-existence of a non-marine evaporitic reservoir in the Quadrilátero Ferrífero. A first-order indicator is sulfate, which occurs as barite veins in dolomitic rocks of the Itabira Group around the Mariana anticline (Figure 4.1). The past existence of sulfate in an evaporitic environment is suggested by the S-isotope data obtained from the Batatal Formation (Zhelezinskaia et al. 2014), but there is hitherto no genetic link between the Batatal Formation and the dolomite-hosted barite veins. The barite veins and the tourmaline-bearing auriferous lodes of Veloso and Passagem de Mariana cut both the penetrative foliation of their host rocks at low angle (von Freyberg 1934; Cabral et al. 2013; this study), suggesting a common structural setting. Another indicator is the presence of sulfate-rich fluid inclusions trapped in itabirite-hosted hematite–quartz veins. Such fluid inclusions have low Cl/Br ratios (~100, mass; Boiron et al. 1999), which point to Br enrichment after interaction with halite (Boiron et al. 1999; Lüders et al. 2005). According to Boiron et al. (1999), the Br enrichment resulted from the leaching of sulfate–clay layers. Those authors also recorded very high B content, up to 6233 ppm, in the fluid inclusions of the hematite–quartz veins, where tourmaline was not reported (Boiron et al. 1999). Very low B/Li ratios, as determined by Boiron et al. (1999), further suggest that evaporitic sulfate–clay leaching occurred in a non-marine evaporitic setting (Vengosh et al. 1992), rather than in a marine environment. It seems that the late tectonic hydrothermal leaching of sulfate-bearing metapelitic layers from originally continental evaporitic deposits is the best explanation for the very light $\delta^{11}\text{B}$ value in the Veloso tourmaline.

It should be noted that recent work has expanded the range of $\delta^{11}\text{B}$ values for clastic (meta)sedimentary rocks to -25‰ and 10‰, averaging around -8‰ (Trumbull et al. 2020). Although this new range encompasses the $\delta^{11}\text{B}$ values obtained for the Veloso tourmaline, there are lines of evidence for evaporitic settings within the Batatal Formation and the Cercadinho Formation – i.e., stratigraphically above and below the itabirite-hosted Veloso lode –, paving the ground for interpreting an evaporitic contribution for the B in the Veloso tourmaline.

Finally, it is worth noticing that the elusive occurrence of tourmaline in the Veloso lode is not fortuitous; on the contrary, the mineral is spatially associated with gold (Figure 4.5). It is relevant to highlight here that the occurrence of tourmaline intergrowth with gold is known from the eastern Quadrilátero Ferrífero – e.g., at the Ouro Fino gold deposit within the Moeda Formation (Koglin et al. 2012), and at the Cata Preta gold deposit within the Cercadinho Formation (Cabral et al. 2017). The currently accessible underground workings of Veloso should be viewed as the tourmaline-poor part of a lode system that contained abundant tourmaline – i.e., “carvoeira” – beneath the itabirite sequence (Eschwege 1833). While B sourced from clastic metasedimentary rocks can explain the $\delta^{11}\text{B}$ range between -15‰ and -9‰, it is difficult to reconcile an ordinary clastic reservoir with $\delta^{11}\text{B}$ values lower than approximately -15‰ (Trumbull et al. 2019). Although derivation from low $\delta^{11}\text{B}$ from clastic metasediments cannot be excluded, a non-marine evaporitic source not only accounts for the extremely low $\delta^{11}\text{B}$ values, but also for the occurrence of abundant tourmaline (Fleischer and Routhier 1973), barite deposits in the Mariana anticline (Figure 4.1), and the S-isotope data from the Batatal Formation (Zhelezinskaia et al. 2014). Even where present as an elusive mineral, tourmaline was nonetheless metaphorically recorded as profuse by Eschwege (1833), when the Veloso “carvoeira” was mined for gold.

4.7- CONCLUSIONS

The finding of tourmaline in goethite-rich pockets, where arsenopyrite relicts are occasionally observed, and its characterisation as dravite connect the Veloso lode with the arsenopyrite–tourmaline (dravite) quartz lode of Passagem de Mariana, a historically and economically relevant gold deposit in the Mariana anticline. Similar signatures of tourmaline B isotopes at Veloso and at Passagem de Mariana suggest a common origin of B in the lode-forming fluids. The Veloso tourmaline, like that from Passagem de Mariana, has low values of $\delta^{11}\text{B}$, in the range from -21 to -9‰. The extremely low $\delta^{11}\text{B}$ values, together with other lines of geological and geochemical evidence, are best viewed as B originated from non-marine evaporitic rocks perhaps mixed with such from metapelitic lithologies.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS ADICIONAIS

Os dados apresentados neste capítulo se referem a dados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho que ou não constam no manuscrito apresentado no Capítulo 4 ou não foram apresentados na sua totalidade. São dados importantes e que complementam o estudo de caracterização do depósito aurífero da mina do Veloso e do fluido hidrotermal que teria dado origem ao depósito.

5.1- MAPEAMENTO DA MINA

O ádito principal da mina do Veloso se estende por cerca de 200 m para norte a partir da boca da mina. Por quase toda a sua extensão a rocha aflorante é o itabirito que alterna entre variedades como itabirito bandado, laminado, ocre e transposto (com lâminas transpostas, exibindo dobras sem raiz). O mapeamento não distinguiu entre as variedades petrográficas de itabirito, havendo, no entanto, a predominância das variedades laminada e transposta na porção adjacente ao filão representada no mapa da [Figura 4.3](#). Foi observado ainda a presença de camadas de filito de espessura até 30 cm intercaladas com o itabirito, uma das quais está representada no mapa da [Figura 4.3](#) e no perfil da [Figura 4.4a](#); assim como a ocorrência de rocha branca, decimétrica, friável e untosa, concordante à foliação do itabirito encaixante, a qual mereceu estudo específico apresentado no Apêndice F.

No ponto onde a galeria encontra o veio principal o desenvolvimento segue a direção deste, para E–SE, onde foi desenvolvido um mapa de detalhe na escala de 1:100 ([Figura 4.3](#)). No mapa também é possível observar uma falha de direção NNE–SSW, subvertical e preenchida por quartzo, que corta o veio principal. O perfil da [Figura 4.4a](#), que representa a disposição do veio a aproximadamente 4 m a sul em planta da área mapeada, salienta *boudinage* deste. Detalhes do mapeamento são encontrados no Capítulo 4.

O filão aurífero da mina Veloso está encaixado em itabirito, rocha que caracteriza o Itabirito Cauê ([Dorr 1969](#)). O filão é composto primordialmente por quartzo e goethita, com rara presença de sulfeto e escorodita. Este encontra-se brechado e oxidado ([Figura 5.1](#)), com as porções de maior concentração de

material goethítico em trama *boxwork* (Figura 5.2), às quais a mineralização encontra-se espacialmente associada.



Figura 5. 1 - Fotografia do filão aurífero da mina Veloso (centro, onde se encontra o martelo de escala). Visada para NE.



Figura 5. 2 - Fotografia de material goethítico formando boxwork acima da cabeça do martelo de escala, no filão aurífero. Visada para E. (Foto: Armin Zeh)

O itabirito no interior da mina possui estruturas como *boudins*, dobras em kink, dobras sem raiz e dobra em bainha (Figura 5.3). O itabirito encaixante mergulha em baixo ângulo para SSE – i.e., média das medidas de foliação é $169^{\circ}/27^{\circ}$ (Figura 5.4) - e elementos lineares como lineação mineral e eixo de dobras tendem a ficar paralelos à direção de máximo declive.

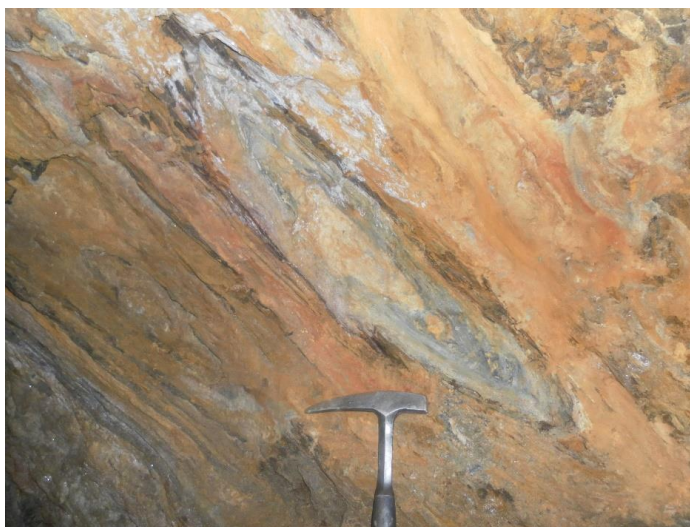


Figura 5. 3 - Fotografia mostrando núcleo de dobra em bainha em itabirito. Visada para NE.

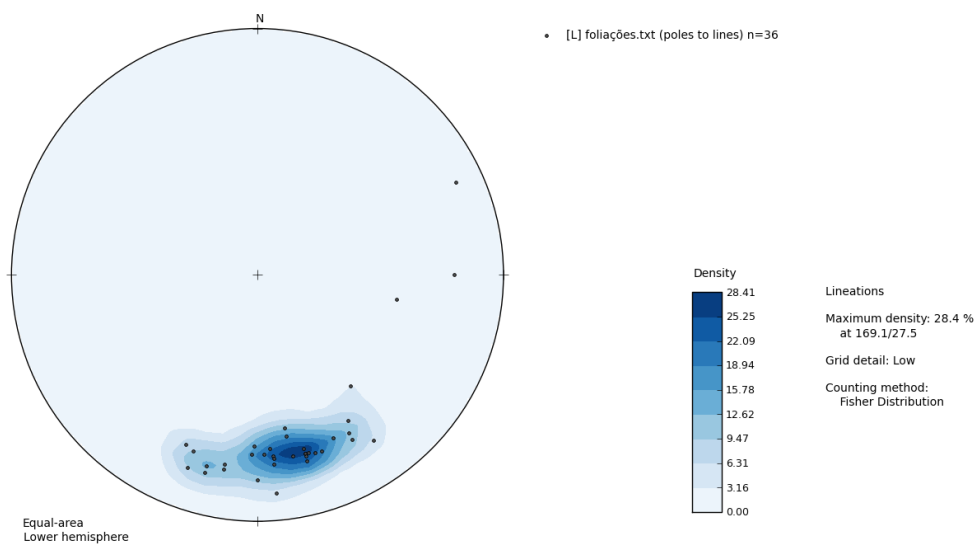


Figura 5. 4 - Estereograma das linhas de maior caimento da foliação (hemisfério inferior) do itabirito na mina do Veloso. Software Stereonet.

5.2- PETROGRAFIA DO FILÃO

Observações petrográficas de duas lâminas e três seções polidas do filão, por luz transmitida e refletida, respectivamente, confirmaram predominância de goethita e quartzo, e ainda revelaram a presença de ouro (Figura 5.5), arsenopirita, turmalina e relictos de pirita (Figura 5.6), principalmente tramas *boxwork* de goethita. Na borda da trama *boxwork* frequentemente a goethita assume aspecto botrioidal. O contato intergranular entre goethita e quartzo muitas vezes é sinuoso (Figura 5.6), indicando dissolução de borda no quartzo.

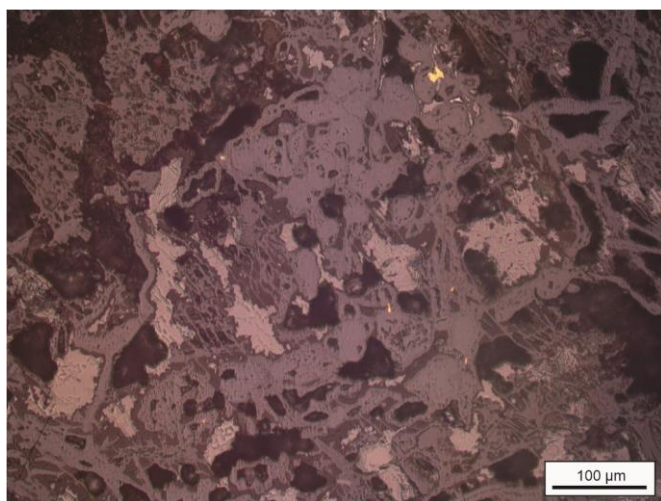


Figura 5. 5 - Fotomicrografia de luz refletida de amostra do filão (VEL-Pa) Ouro (amarelo) ocorre associado à goethita (cinza) em trama boxwork. Ganga de quartzo (cinza escuro) em meio à goethita denota aspecto brechado.



Figura 5. 6 - Fotomicrografia de luz refletida de amostra do filão (VEL-08a), na qual pirita (creme) ocorre em ganga (quartzo, cinza escuro), cujo contato com goethita coloforme (cinza claro) é sinuoso. Nota-se pseudomorfo de goethita a partir de provável pirita.

5.3- QUÍMICA DE ROCHA TOTAL

Três amostras do filão foram usadas para análises de química de rocha total, VEL-05, VEL-08a e VEL-08b, e todas retornaram valores de mais de 90% SiO₂ e Fe₂O₃ (total), somados, em sua composição. Os valores completos para as três amostras estão listados na [Tabela 5.1](#). Conteúdos de As variam de 3708 a 4935 ppm, enquanto Au alcança 1,1 ppm. Conteúdos de Bi estão entre 2,3 e 18 ppm, ao passo que Sb fica entre 16 e 48 ppm, chegando Se a 5,4 ppm. Tais valores de As, Au, Bi, Sb e Se ([Figura 5.7](#)), representam anomalias positivas em relação à crosta continental superior (CCS, [Rudnick & Gao 2003](#)).

Tabela 5.1 Análises de química de rocha total do filão do Veloso

	VEL-5	VEL-08a	VEL-08b		VEL-5	VEL-08a	VEL-08b
SiO ₂ (wt.%)	42.81	84.02	67.43	Pb	62	4.6	8.5
Al ₂ O ₃	1.41	0.24	0.39	Rb	2.8	0.2	<0.1
Fe ₂ O ₃	48.33	13.25	28.41	Sb	37	16	48
MgO	<0.01	<0.01	<0.01	Sc	10	3	6
CaO	0.03	<0.01	0.01	Se	<0.5	1.9	5.4
Na ₂ O	<0.01	<0.01	<0.01	Sn	<1	<1	<1
K ₂ O	0.06	<0.01	<0.01	Sr	0.9	1.1	0.8
TiO ₂	0.03	<0.01	<0.01	Ta	<0.1	<0.1	<0.1
P ₂ O ₅	0.37	0.09	0.11	Th	0.7	<0.2	<0.2
MnO	0.06	0.01	0.01	Tl	<0.1	<0.1	<0.1
Cr ₂ O ₃	0.002	<0.002	<0.002	U	16	0.3	0.7
LOI	6.8	2.4	3.6	V	17	<8	<8
Sum	99.92	99.93	99.88	W	3.5	<0.5	1.7
Total C	0.05	0.02	0.03	Zn	39	9	9
Total S	<0.02	0.10	0.07	Zr	14	1.6	1.8
Ag (ppm)	<0.1	<0.1	0.1	Y	73	13	15
As	4935	3277	3708				
Au (ppb)	104	1138	58	La	15.8	5.6	4.7
Ba (ppm)	10	6	2	Ce	34.9	7.8	8.5
Bi	2.3	4.0	18	Pr	5.13	0.96	1.09
Be	3	1	<1	Nd	24.6	3.9	4.9
Cd	1.0	<0.1	<0.1	Sm	6.38	0.76	1.04
Co	14	0.5	0.7	Eu	2.82	0.28	0.39
Cs	<0.1	<0.1	<0.1	Gd	8.49	1.12	1.58
Cu	144	141	313	Tb	1.40	0.16	0.23
Ga	1.0	<0.5	<0.5	Dy	8.80	1.09	1.44
Hf	0.2	<0.1	<0.1	Ho	2.12	0.26	0.38
Hg	0.07	0.11	0.23	Er	6.49	0.86	1.12
Mo	1.6	0.3	0.8	Tm	1.01	0.11	0.16
Nb	0.3	0.5	0.3	Yb	6.29	0.68	1.01
Ni	44	2.9	4.1	Lu	1.04	0.15	0.18

As amostras do filão exibem distribuição de elementos terras raras (ETR), em relação a PAAS (Post-Archaean Australian Shale, McLennan 1989), na qual há empobrecimento relativo em ETR leves - todas as amostras têm razão $(La/Yb)_n < 1$ (onde n indica normalização a PAAS), assim como anomalias positivas de Y (Figura 5.8). Nota-se que uma amostra (VEL-05) possui anomalia positiva de Eu, apesar do conteúdo relativamente elevado de Al_2O_3 . As outras duas amostras apresentam "corcundas" entre Sm e Tb, semelhantes à forma côncava que caracteriza efeito *tetrad* (Bau 1996).

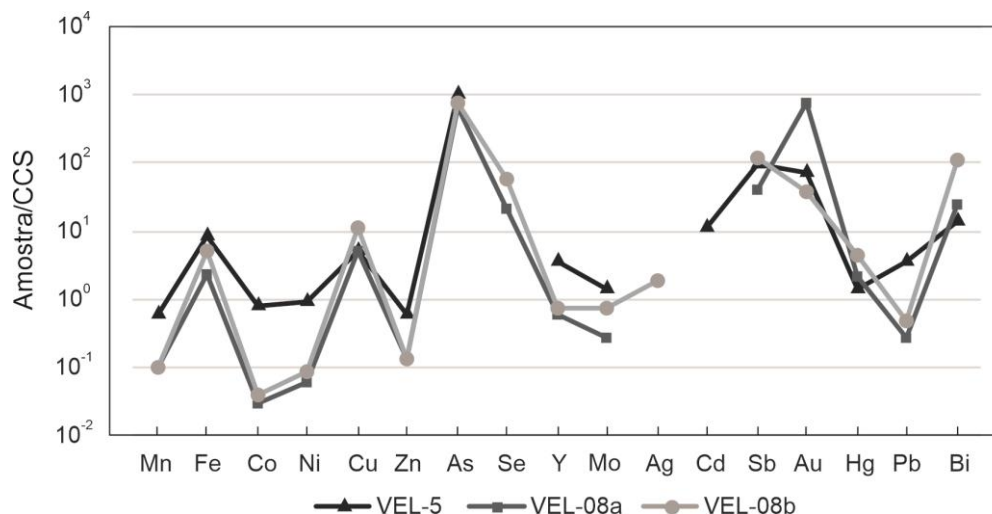


Figura 5. 7 - Valores de química de rocha total de metais das amostras do Veloso normalizados pelos da crosta continental superior (CCS, Rudinick & Gao 2003).

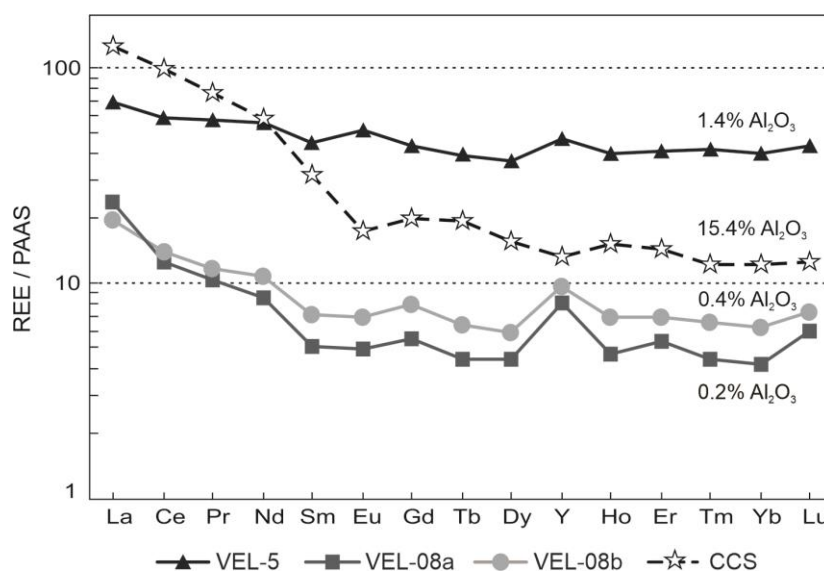


Figura 5. 8 - Elementos terras raras (Rare Earth Elements, REE) das amostras do Veloso normalizados por PAAS (Post-Archaean australian Shale; McLennan 1989).

5.4- QUÍMICA DO OURO

O ouro foi encontrado e analisado em seção polida de amostra do veio (VEL-Pa) e como grãos livres que foram isolados de concentrado de minerais pesados (amostra VEL-06) (Apêndice D). Em seção polida o metal ocorre em grãos de até 20 μm e em filetes de espessura menor que 1 μm (Figura 5.9), onde foram analisados 41 pontos por microsonda eletrônica em grãos com tamanho mínimo de 5 μm . Entre os grãos livres foram analisados 40 pontos em 11 grãos. A separação e análise de grãos livres teve por objetivo avaliar a possível interferência da matrix goethítica nas microanálises in situ na seção polida. Os resultados da química mineral dos grãos de ouro in situ retornaram valores de Fe entre 0,8 e 10,9%, o que não foi observado nas análises realizadas em grãos livres, onde os valores de Fe não chegaram a ultrapassar o limite de detecção de 0,05%. As microanálises nos grãos de ouro livre mostraram que o ouro é pobre em prata, com valores de Au entre 87,7% e 98,9%, com Ag entre 0,3% e 11,2% (média de 5,9%) (Figura 5.10). Enquanto o Bi aparece em porcentagem média de 0,27% associado ao ouro, Pd e Pt encontram-se abaixo do limite de detecção (respectivamente 0,03% e 0,10%). Imagens de elétrons retroespalhados de grãos de ouro livre, combinadas com EDS, indicaram minerais espacialmente associados ao ouro, como goethita, caulinita, turmalina, muscovita, escorodita e As-fluorencita (Figura 4.5).

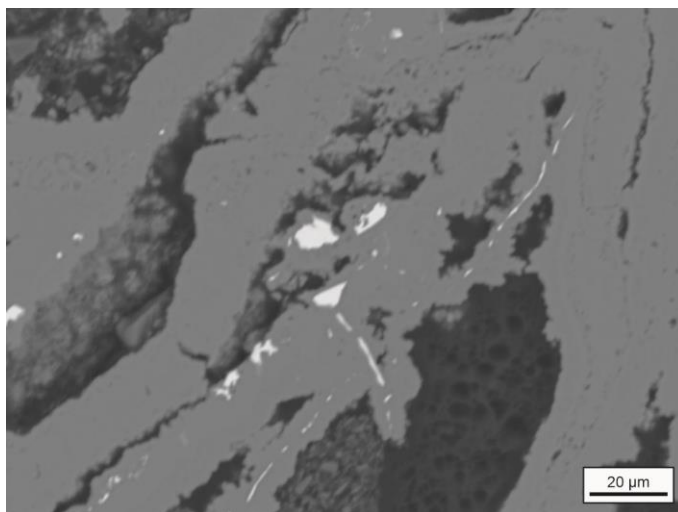


Figura 5. 9 - Imagens de elétrons retroespalhados de ouro (branco) em matriz goethítica (cinza). O metal ocorre em grãos e filetes. Os últimos seguem ora paralelos ora, em alto ângulo à banda goethítica.

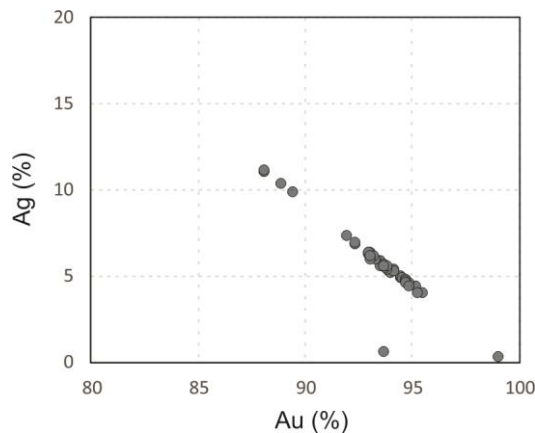


Figura 5. 10 – Gráfico de porcentagem Au vs. Ag obtidos para os grãos de ouro livre.

5.5- QUÍMICA DA GOETHITA

Material goethítico é onipresente no filão quartzoso (Figura 5.11 a,b) e comumente se apresenta em trama *boxwork* (Figura 5.11a). Microanálises quantitativas por microsonda eletrônica no material goethítico indicam conteúdos variáveis de As, entre 0.6 e 6.8%, com uma microanálise chegando a 16,2% (Apêndice E). Arsênio também pode ser encontrado como escorodita, um mineral de arsenato de Fe hidratado que ocorre localmente associado ao material goethítico. Em algumas porções, especialmente na borda de domínios *boxwork*, onde a goethita se apresenta com hábito coloforme (Figura 5.11b), há valores anômalos para Ca e Mg.

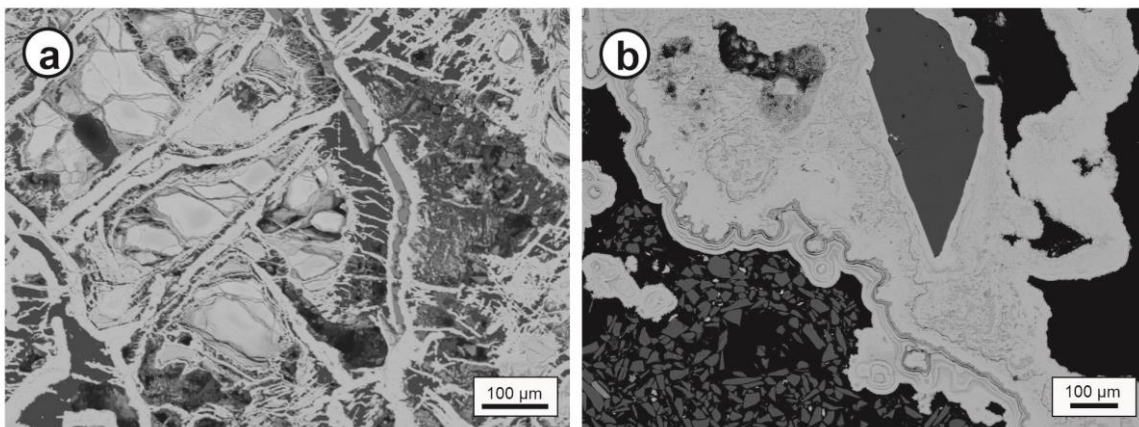


Figura 5. 11 - Imagens de elétrons retroespalhados de goethita (cinza claro) do filão aurífero. (a) O mineral ocorre como vênulas ao redor de domínios de agregados compactos, estes últimos também de material goethítico. (b) Goethita forma bandas coloformes envolvendo canga ganga de quartzo, que aparece como fragmento anguloso cinza escuro.

CAPÍTULO 6

DISCUSSÕES E CONCLUSÃO

O filão aurífero da mina do Veloso é composto essencialmente de quartzo e goethita. A última comumente ocorre em trama *boxwork*, que indica oxidação da mineralogia primária de sulfeto. Raras ocorrências de pirita e arsenopirita foram observadas no filão. Observações microscópicas em rocha e concentrado de minerais pesados levaram à identificação de ouro, turmalina, muscovita, caulinita. As análises de química de rocha total e pontuais de goethita indicaram altos teores de As, que somados à presença, mesmo que escassa, de arsenopirita e escorodita, sugerem que a mineralogia primária do filão continha sulfeto, principalmente arsenopirita. A identificação de turmalina e sua caracterização como dravita, e a presença de arsenopirita aproximam o depósito da mina do Veloso ao depósito de Passagem de Mariana (e.g., Fleischer & Routhier 1973; Cavalcanti 2003; Vial et al. 2007; Garda et al. 2009). O depósito do Veloso seria, então, equivalente oxidado da associação mineral arsenopirita–turmalina da mina da Passagem, mas hospedado em itabirito e sem turmalina abundante.

Algumas observações, como a ausência de hematita especular, ouro desprovido de Pd – i.e., abaixo do limite de detecção ($<0.03\%$ Pd) – e a presença de pirita e arsenopirita no filão, descartam a possibilidade de o depósito ser classificado como jacutinga, ainda que esteja hospedado em itabirito. Ao contrário, Veloso parece estar geneticamente ligado à mina da Passagem. Outras linhas de evidência corroboram tal ligação, como a localização tectono-estrutural, ambos os depósitos estão na aba sul do anticlinal de Mariana, truncando em baixo ângulo a foliação da rocha encaixante; e intervalos semelhantes de $\delta^{11}\text{B}$ em turmalina – i.e., média de -13% para Passagem de Mariana e de -14% para o Veloso. Estes últimos sugerem origem comum para o B presente nos fluidos formadores dos filões de ambos os depósitos.

O elemento B pode advir de diferentes fontes na crosta, que podem ser discriminadas através dos valores de $\delta^{11}\text{B}$ de turmalina. Os dados de $\delta^{11}\text{B}$ do filão do Veloso têm valor mínimo de $-21,3 \pm 0,3\%$ $\delta^{11}\text{B}$ e máximo de $-8,9 \pm 1,3\%$ $\delta^{11}\text{B}$ (Figura 4.11). Estes valores descartam uma origem marinha para o B da turmalina e reforçam uma proveniência de rochas metassedimentares clásticas (Figura 4.12). Há ainda que se considerar a possibilidade de contribuição granítica na origem do B (e.g. Zheng et al. 2019; Sunde et al. 2020). Turmalinitos tem sido descritos associados a borda do Complexo Bação com B isotopicamente leve, cuja ocorrência foi atribuída ao metamorfismo em facies anfibolito alto de muscovitas e/ou cloritas

(Albert et al. 2018). Zheng et al. (2019) relacionam as turmalinas de granitos como pertencentes à série schorlitica, o que afastaria a hipótese de origem granítica para o B das turmalinas do Veloso e de Passagem de Mariana que são predominantemente dravitas. Sobretudo, os valores mais negativos obtidos no Veloso extrapolam aqueles esperados para o B advindo de metassedimentos clásticos e de granitos, o que sugere que um reservatório adicional estaria envolvido.

Considerando a turmalinização associada ao depósito da mina da Passagem (Cavalcanti 2003; Cavalcanti & Xavier 2006; Vial et al. 2007; Trumbull et al. 2019), assim como aquela observada por Eschwege (1833) na antiga lavra a céu aberto do Veloso e os dados deste estudo, uma fonte de B deve conciliar valores de $\delta^{11}\text{B}$ extremamente negativos a concentrações localmente altas de B.

Valores extremamente negativos de $\delta^{11}\text{B}$ são conhecidos de rochas evaporíticas não marinhas ricas em borato (Figura 4.12; Slack et al. 1989, 1993; Palmer & Slack 1989; Palmer & Helvacı 1997). Atualmente, não há evidência direta da existência de rochas evaporíticas no Supergrupo Minas, mas alguma evidência indireta (Capítulo 4). É pertinente não perder de vista que sedimentos evaporíticos são facilmente apagados do registro geológico por processos deformacionais e metamórficos (e.g., Slack et al. 1993; Warren 2016).

Além dos valores extremamente negativos de $\delta^{11}\text{B}$ encontrados na turmalina, há linhas de evidência adicional que sugerem um reservatório evaporítico não marinho no Quadrilátero Ferrífero. Um indicador de primeira ordem é sulfato, que ocorre como veios de barita em rochas dolomíticas do Grupo Itabira ao redor do anticlinal de Mariana (Figura 4.1). Os veios de barita e os filões auríferos com turmalina de Veloso e Passagem de Mariana cortam a foliação penetrativa de suas rochas hospedeiras em baixo ângulo (von Freyberg 1934; Cabral et al. 2013; este estudo), sugerindo uma configuração estrutural comum. Outro indicador é a presença de inclusões fluidas ricas em sulfato e em B aprisionadas em veios de quartzo–hematita hospedados em itabirito (Boiron et al. 1999; Lüders et al. 2005; ver Capítulo 4 para mais detalhes). A partir da interpretação do diagrama de ETR sugere-se que a anomalia positiva de Y representa fracionamento de Y de Ho no fluido hidrotermal (Bau 1996), no qual o Y talvez tenha sido transportado como F complexo (Bau & Dulski 1995), sugerindo um fluido relativamente ácido. O caráter ácido do fluido encontra suporte nos dados de Boiron et al. (1999), onde os veios de quartzo e hematita possuem pH baixo e alto conteúdo de B em inclusões fluidas. No diagrama de ETR também é possível observar anomalia positiva de Eu, o que sugere que o filão de quartzo e sulfeto teria se formado a temperatura de pelo menos 250 °C (Bau & Dulski 1995). Bismuto ocorre como subproduto na mina da Passagem de Mariana (e.g., Chauvet et al. 2001; Vial et al. 2007) e o depósito da mina do Veloso também

está enriquecido neste metal. Vale destacar que a $T > 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ o metal Bi poderia ter sido transportado na fase líquida (*melt*) e Bi (nativo) foi descrito na mina da Passagem de Mariana (Vial et al. 2007; Oberthür & Weiser 2008).

É importante notar que a elusiva ocorrência de turmalina no veio do Veloso não é fortuita; pelo contrário, o mineral está espacialmente associado ao ouro (Figura 4.5). A turmalina está diretamente relacionada à mineralização e concentração do ouro, tendo sido o intercrescimento de ouro e turmalina já observado em outros depósitos da região (Koglin et al. 2012; Cabral et al. 2017).

O ouro do Veloso é relativamente pobre em Ag. A alta concentração de Au, que chega a valores de 98,9%, incluso em material goethítico, aponta para enriquecimento supergênico do ouro a partir da oxidação da arsenopirita e fracionamento da Ag em relação ao elemento Au em condições supergênicas (Desborough 1970; Freyssinet et al. 1989; Krupp & Weiser 1992). Vale destacar que o ouro ocorre como grãos e como filetes que, por vezes, cortam banda coloforme de goethita (Figura 5.9). Estas linhas de evidência indicam que, além do ouro primário rico em Ag (Figura 5.10), há ouro secundário, supergênico, pobre em Ag.

Foi desenvolvido, em paralelo à pesquisa aqui apresentada, um estudo sobre rocha exposta na mina do Veloso (Cabral et al. 2020; Apêndice F). A rocha em questão se trata de um leito branco, decimétrico, friável e untoso, concordante à foliação do itabirito encaixante, que os autores definiram como rocha intrusiva de composição híbrida. Datação U–Pb de zircão extraído do leito aponta para idade de cristalização no Neoproterozóico, em torno de 620 Ma. Considerando que a rocha intrusiva está contida no depósito da mina do Veloso e sua ocorrência dista cerca de 30 m em planta do filão aurífero, foco deste estudo, alguns aspectos devem ser enfatizados. A cristalização da rocha intrusiva ocorreu em torno de 620 Ma, mas a rocha apresenta-se foliada. Ou seja, a rocha intrusiva sofreu deformação dúctil, atribuído à orogenia Brasileira, junto com o pacote de itabirito encaixante (Cabral et al. 2020). O filão aurífero da mina do Veloso corta a foliação (dúctil) do itabirito encaixante, ainda que em baixo ângulo. Assim, o filão aurífero é mais jovem que 620 Ma. A idade obtida em xenotima para a sobreposição hidrotermal da mina da passagem de Mariana é de $496,3 \pm 2,0$ Ma (Cabral & Zeh 2015), interpretada como fase de colapso da orogenia Brasileira (Chauvet et al., 2001). A brechação do filão do Veloso, assim como a falha subvertical preenchida por veio de quartzo que o corta (Figura 4.3), parece ser tardia em relação à sobreposição hidrotermal da mina da Passagem – i.e., mais jovem que ca. 500 Ma, em condições crustais francamente rúpteis. Nota-se que filão amplamente brechado como o do Veloso não tem sido descrito na mina da Passagem.

Em conclusão, os estudos na mina do Veloso demonstraram que a sobreposição hidrotermal responsável pela mineralização aurífera seria semelhante àquela da mina da Passagem de Mariana. No entanto, o veio da mina do Veloso foi brechado em fase de deformação dútil tardi- e/ou pós-Brasiliana. A brechagem permitiu a percolação de fluidos meteóricos, tendo oxidado a mineralização primária de sulfeto. Esta oxidação também foi responsável pela formação de ouro secundário, supergênico depositado ao longo de fissuras em goethita. A descoberta de turmalina em bolsões ricos em goethita, onde relictos de arsenopirita são ocasionalmente observados, e sua caracterização como dravita é um importante fator que conecta o veio de Veloso ao veio de quartzo com arsenopirita-turmalina (dravita) da mina da Passagem de Mariana. Assinaturas semelhantes de $\delta^{11}\text{B}$ para ambos os depósitos sugerem uma origem comum de B nos fluidos formadores dos filões. A turmalina do Veloso, assim como a da Passagem de Mariana, tem baixos valores de $\delta^{11}\text{B}$, na faixa de -21 a -9 ‰. Os valores extremamente baixos de $\delta^{11}\text{B}$, juntamente com outras linhas de evidência geológica e geoquímica, adequam-se melhor ao B originado de rochas evaporíticas não marinhas.

Referências

- Albert, C., Lana, C., Gerdes, A., Schannor, M., Narduzzi, F., Queiroga, G., 2018. Archean magmatic-hydrothermal fluid evolution in the Quadrilátero Ferrífero (SE Brazil) documented by B isotopes (LA MC-ICPMS) in tourmaline. *Chem Geol*, 481:95–109.
- Alkmim, F.F., Marshak, S., 1998. Transamazonian orogeny in the Southern São Francisco craton region, Minas Gerais, Brazil: evidence for Paleoproterozoic collision and collapse in the Quadrilátero Ferrífero. *Precambrian Research*, 90:29–58.
- Babinski, M., Chemale Jr., F., Van Schmus, W.R., 1995. The Pb/Pb age of the Minas Supergroup carbonate rocks, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Precambrian Res.*, 72: 235–245.
- Baltazar, O.F., Zucchetti, M., 2007. Lithofacies associations and structural evolution of the Archean Rio das Velhas greenstone belt, Quadrilátero Ferrífero, Brazil: A review of the setting of gold deposits. *Ore Geology Reviews*, 32: 471–499.
- Barbosa, A.L.M., 1969. Geologic map of Ouro Preto, Mariana, Antônio Pereira e São Bartolomeu quadrangles, Minas Gerais, Brazil. U.S. Geological Survey, Professional paper, 641:7-10.
- Bau, M., 1996. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contrib Mineral Petrol*, 123:323–333.
- Bau, M., Dulski, P., 1995. Comparative study of yttrium and rareearth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids. *Contrib Mineral Petrol*, 119:213–223.
- Boiron, M.C., Moissette, A., Cathelineau, M., Banks, D., Monnin, C., Dubessy, J., 1999. Detailed determination of palaeofluid chemistry: an integrated study of sulphate-volatile rich brines and aquocarbonic fluids in quartz veins from Ouro Fino (Brazil). *Chem Geol*, 154:179–192.
- Cabral, A.R., DeFerreira, T.H., Lana, C., Castro, M.P., Queiroga, G., 2020. Tourmaline composition and boron isotopes record lateritic weathering during the Great Oxidation Event. *Terra Nova*. <https://doi.org/10.1111/ter.12490>
- Cabral, A.R., Koglin, N., 2012. Hydrothermal fluid source constrained by Co/Ni ratios in coexisting arsenopyrite and tourmaline: the auriferous lode of Passagem, Quadrilátero Ferrífero of Minas Gerais, Brazil. *Miner Petrol*, 104:137–145.
- Cabral, A.R., Koglin, N., 2014. Hydrothermal overprint on Cenozoic sediments in the Quadrilátero Ferrífero of Minas Gerais: implications for precious metals in cratonic terrains. *Terra Nova*, 26(2):111–119.
- Cabral, A.R., Koglin, N., Strauss, H., Brätz, H., Kwitko-Ribeiro, R., 2013. Regional sulfate–hematite–sulfide zoning in the auriferous Mariana anticline, Quadrilátero Ferrífero of Minas Gerais, Brazil. *Mineralium Deposita*, 48:805–816.
- Cabral, A.R., Lehmann, B., Tupinambá, M., Schlosser, S., Kwitko-Ribeiro, R., de Abreu, F.R., 2009. The platiniferous Au–Pd belt of Minas Gerais, Brazil, and genesis of its botryoidal Pt–Pd–Hg aggregates. *Economic Geology*, 104:1265–1276.
- Cabral, A.R., Tupinambá, M., Zeh, A., Lehmann, B., Wiedenbeck, M., Brauns, M., Kwitko-Ribeiro, R., 2017. Platiniferous gold–tourmaline aggregates in the gold–palladium belt of Minas Gerais, Brazil: implications for regional boron metasomatism. *Miner Petrol*, 111: 807–819.
- Cabral, A.R., Wiedenbeck, M., Koglin, N., Lehmann, B., de Abreu, F.R., 2012a. Boron-isotopic constraints on the petrogenesis of hematitic phyllite in the southern Serra do Espinhaço, Minas Gerais, Brazil. *Lithos*, 140–141:224–233.

- Cabral, A.R., Wiedenbeck, M., Rios, F.J., Seabra Gomes, A.A.Jr., Jones, R.D., Rocha Filho, O.G., 2012b. Talc mineralisation associated with soft hematite ore, Gongo Soco deposit, Minas Gerais, Brazil: petrography, mineral chemistry and boron-isotope composition of tourmaline. *Mineral Deposita*, 47:411–424.
- Cabral, A.R., Zeh, A., 2015. Detrital zircon without detritus: a result of 496-Ma-old fluid-rock interaction during the gold-lode formation of Passagem, Minas Gerais, Brazil. *Lithos*, 212–215:415–427.
- Cabral, A.R., Zeh, A., Galbiatti, H.F., Lehmann, B., 2015. Late Cambrian Au–Pd mineralization and Fe enrichment in the Itabira district, Minas Gerais, Brazil, at 496 Ma: constraints from U–Pb monazite dating of a jacutinga lode. *Economic Geology*, 110:263–272.
- Cabral, A.R., Zeh, A., Koglin, N., Gomes Jr, A.A.S., Viana, D.J., Lehmann, B., 2012c. Dating the Itabira iron formation, Quadrilátero Ferrífero of Minas Gerais, Brazil, at 2.65 Ga: depositional U–Pb age of zircon from a metavolcanic layer. *Precambrian Res*, 204–205:40–45.
- Cavalcanti, J.A.D., 1999. Mineralização Aurífera de Lajes-Antônio Dias, Ouro Preto-MG: Controles Litoestratigráficos e Estruturais. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 125 p.
- Cavalcanti, J.A.D., 2003. Origem dos Turmalinitos Auríferos da Região Sudeste do Quadrilátero Ferrífero-MG: Evidências de Campo, Petrografia, Química Mineral e Dados Isotópicos de Nd e Sr. DS Thesis, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 172 p.
- Cavalcanti, J.A.D., Xavier, R.P., 2006. Origem dos turmalinitos auríferos da região sudeste do Quadrilátero Ferrífero-MG: geologia, petrografia, química mineral e isótopos de Nd. *Rev Bras Geoci*, 36(4):636–647.
- Chauvet, A., Faure, M., Dussin, I.A., Charvet, J., 1994a. A three-stage structural evolution of the Quadrilátero Ferrífero: consequences for the Neoproterozoic age and the formation of gold concentrations of the Ouro Preto area, Minas Gerais, Brazil. *Precambrian Research*, 68: 139–167.
- Chauvet, A., Dussin, I.A., Faure, M., Charvet, J., 1994b. Mineralização aurífera de idade proterozoica superior e evolução estrutural do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais – Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 24(3): 150–159.
- Chauvet, A., Piantone, P., Barbanson, L., Nehlig, P., Pedroletti, I., 2001. Gold Deposit Formation during Collapse Tectonics: Structural, Mineralogical, Geochronological, and Fluid Inclusion Constraints in the Ouro Preto Gold Mines, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Economic Geology*, 96: 25–48.
- Chemale, F.Jr., Rosière, C.A., Endo, I., 1994. The tectonic evolution of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Precambrian Research*, 65:25–54.
- Costa, T.C., 2012. Análise do Controle Litoestrutural do Depósito Aurífero de Felipe dos Santos, Morro da Queimada, Flanco Sul do Anticlinal de Mariana, Quadrilátero Ferrífero - MG. Monografia Departamento de geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 81 p.
- de Oliveira, E.F., Castaneda, C., Eeckhout, S.G., Gilmar, M.M., Kwitwo, R.R., De Grave, E., Botelho, N.F., 2002. Infrared and Mössbauer study of Brazilian tourmalines from different geological environments. *American Mineralogist*, 87: 1154–1163.
- Derby, O.A., 1911. On the mineralization of the gold-bearing lode of Passagem, Minas Gerais, Brazil. *American Journal of Science*, 32:185–190.
- Desborough, G.A., 1970. Silver depletion indicated by microanalysis of gold from placer occurrences, western United States. *Econ Geol*, 65: 304–311.
- Dorr, J.V.N., 1969. Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. U.S. Geological Survey Professional Paper, 641-A.
- Duarte, B.P., 1991. Contribuição ao estudo da geologia do corpo de minério fundão do depósito aurífero de Passagem, Mariana, MG. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 175 p.

- Dyar, M.D., Wiedenbeck, M., Robertson, D., Cross, L.R., Delaney, J.S., Ferguson, K., Francis, C.A., Grew, E.S., Guidotti, C.V., Hervig, R.L., Hughes, J.M., Husler, J., Leeman, W., McGuire, A.V., Rhede, D., Rothe, H., Paul, R.L., Richards, I., Yates, M., 2001. Reference minerals for microanalysis of light elements. *Geostand Newslett*, 25:441–463.
- Emmons, W.H., 1940. *The Principles of Economic Geology*. McGraw-Hill Book Company, New York, 539 p.
- Endo, I., 1997. Regimes tectônicos do Arqueano e Proterozóico no Interior da Placa Sanfranciscana: Quadrilátero Ferrífero e áreas adjacentes, Minas Gerais. DS Thesis, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 243p.
- Endo, I., Oliveira, A.H., Peres, G.G., Guimarães, M.L.V., Lagoeiro, L.E., Machado, R., Zavaglia, G., Rosas, C.F., Melo, R.J., 2005. Nappe Curral: uma megaestrutura alóctone do Quadrilátero Ferrífero e controle da mineralização. In: *Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos*, 10; *International Symposium on Tectonics*, 4. Curitiba, p. 279-282, 2005. *Boletim de Resumos Expandidos*.
- Eschwege, W.L. von., 1833. *Pluto Brasiliensis*. Berlim: Reimer, 622 p.; tradução em português. de F. Murta: *Pluto brasiliensis*. Itatiaia/Edusp, Belo Horizonte/São Paulo, 2 vol.
- Farina, F., Albert, C., Martínez Dopico, C., Aguilar Gil, C., Moreira, H., Hippertt, J.P., Cutts, K., Alkmim, F.F., Lana, C., 2016. The Archean-Paleoproterozoic evolution of the Quadrilátero Ferrífero (Brasil): Current models and open questions. *Journal of South American Earth Sciences*, 68: 4-21.
- Ferrand, P., 1894. *L'Or a Minas Geraes (Brésil)*. Imprensa Oficial do Estado de Minas Geraes, Ouro Preto.
- Ferreira, E. E., 2017. Patrimônio mineiro na Serra do Veloso em Ouro Preto/MG: Registro, análise e proposição de circuitos geoturísticos interpretativos. MS Dissertation, Departamento de geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 151 p.
- Fleischer, R., Routhier, P., 1973. The “consanguineous” origin of a tourmaline-bearing gold deposit: Passagem de Mariana (Brazil). *Economic Geology*, 68, 11–22.
- Freyssinet, P.h., Zeegers, H., Tardy, Y., 1989. Morphology and geochemistry of gold grains in lateritic profiles of southern Mali. *J Geochem Explor*, 32: 17–31.
- Galbiatti, H.F., Fonseca, M.A., Pereira, M.C., Polônia, J.C. 2007. Structural control of Au-Pd mineralization (Jacutinga): An example from the Cauê mine, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Ore Geology Reviews*, 32:614–628.
- Garda, G.M., Schorscher, J.H.D., Beljavskis, P., Mansueto, M.S., Navarro, M.S., Mota, A.A., 2009. Composição química da turmalina de turmalinitos estratiformes da mina de Passagem de Mariana, sudeste do Quadrilátero Ferrífero (MG). *Revista do Instituto de Geociências – USP*, 9(2):3–22.
- Gonçalves, G.O., Lana, C., Buick, I.S., Alkmim, F.F., Scholz, R., Queiroga, G., 2019. Twenty million years of post-orogenic fluid production and hydrothermal mineralization across the external Araçuaí orogeny and adjacent São Francisco craton, SE Brazil. *Lithos*, 342-343: 557-572.
- Groves, D.I., Goldfarb, R.J., Gebre-Mariam, M., Hagemann, S.G., Robert, F., 1998. Orogenic gold deposits: A proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposit types. *Ore Geol Rev*, 13:7–27.
- Harder, E. C., Chamberlin, R. T., 1915. The geology of central Minas Gerais, Brazil. *Journal of Geology*, 23:341–378, 385–424.
- Henry, D.J., Dutrow, B.L., 2012. Tourmaline at diagenetic to low-grade metamorphic conditions: Its petrologic applicability. *Lithos*, 154:16–32.
- Henry, D.J., Dutrow, B.L., Selverstone, J., 2003. Compositional asymmetry in replacement tourmaline – An example from the Tauern Window, Eastern Alps. *Am Mineral*, 88(8-9):1399.
- Henry, D.J., Novák, M., Hawthorne, F.C., Ertl, A., Dutrow, B.L., Uher, P., Pezzotta, F., 2011. Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals. *Am Mineral*, 96:895–913.

- Henry, D.J., Sun, H., Slack, J.F., Dutrow, B.L., 2008. Tourmaline in meta-evaporites and highly magnesian rocks: perspectives from Namibian tourmalinites. *Eur J. Mineral*, 20: 889-904.
- Henwood, W.J., 1871. On the gold mines of Minas Geraes, in Brazil. *Transactions of the Royal Geological Society of Cornwall*, 8:168–370.
- Herz, N., 1978. Metamorphic rocks of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *US Geol Surv Prof Pap*, 641-C:1–81.
- Hippertt, J., Davis, B., 2000. Dome emplacement and formation of kilometre-scale synclines in a granite–greenstone terrain (Quadrilátero Ferrífero, southeastern Brazil). *Precambrian Res*, 102(1-2):99–121.
- Hussak, E., 1898. Der goldführende, kiesige Quarzlagengang von Passagem in Minas Geraes, Brasilien. *Zprakt Geol*, 5:345–357.
- Hussak, E., 1906. O paládio e a platina no Brasil. Comissão Geológica de São Paulo. Tradução de M.A. Ribeiro Lisboa: Über das Vorkommen von Palladium und Platin in Brasilien. *Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften*, 113(1):379–466.
- Koglin, N., Cabral, A.R., Brunetto, W.J., Vymazalova, A., 2012. Gold-tourmaline assemblage in a Witwaterstrand-like gold deposit, Ouro Fino, Quadrilátero Ferrífero of Minas Gerais, Brazil: the composition of gold and metallogenic implications. *Neues Jahrbuch Mineral. Abhandlungen J Mineral Geochem*, 189 (3): 263 e 273.
- Krupp, R.E., Weiser, T., 1992. On the stability of gold–silver alloys in the weathering environment. *Miner Deposita*, 27: 268–275.
- Lacourt, F., 1937. Jazidas auríferas de Ouro Preto e Marianna, Estado de Minas Geraes – II, minas de Santo Antonio, Camargos, Maquiné, Taquara Queimada, Sumidouro, Furquim, Cibrão, Ouro Preto, Antonio Pereira, Tapera, Ajuda, Lavras Novas, Venda do Campo, Falcão, Morro do Bule e Pinheiros. *Min Metall*, 2:87–95.
- Lacourt, F., 1938. Baritita e pirita no município de Ouro Preto, Minas Gerais. *Min Metall*, 3:298–301.
- Ladeira, E.A., 1988. Metalogenia dos depósitos de ouro do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. In: Schobbenhaus C, Coelho CES (eds) *Principais Depósitos Minerais do Brasil*, Brasília DNPM/CVRD 3:301–375.
- Ladeira, E.A., 1991. Genesis of gold in Quadrilátero Ferrífero: a remarkable case of permanency, recycling and inheritance – a tribute to Djalma guimarães, Pierre routhier and Hans Ramberg. In: Ladeira, E.A. (ed), *Brazil Gold'91*, Belo Horizonte, Balkema, 11-30.
- Leeman, W.P., Tonarini, S., 2001. Boron isotopic analysis of proposed borosilicate mineral reference samples. *Geostand Newslett*, 25(2-3):399–403.
- Lindgren, W., 1933. *Mineral Deposits*. McGraw-Hill Book Company, New York, 941 p.
- Lobato, L.M., Costa, M.A., Hagemann, S.G., Martins, R., 2016. Ouro no Brasil: principais depósitos, produção e perspectivas. In: Melfi, A.J., Misi, A., Campos, D.A., Cordani, U.G., (eds). *Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios*. Rio de Janeiro, Academia Brasileira de Ciências, 422 p.
- Lobato, L.M., Vieira, F.W.R., Ribeiro-Rodrigues, L.C., Pereira, L.M.M., Menezes, M.G., Junqueira, P.A., Pereira, S.L.M., 1998. Styles of hidrothermal alteration and gold mineralizations associated with the Nova Lima Group of the Quadrilátero Ferrífero: Part I, description of selected gold deposits. *Revista Brasileira de Geociências*, 28(3): 339-354.
- Lüders, V., Romer, R.L., Cabral, A.R., Schmidt, C., Banks, D.A., Schneider, J., 2005. Genesis of itabirite-hosted Au-Pd-Pt-bearing hematite-(quartz) veins, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil: constraints from fluid inclusion infrared microthermometry, bulk crush-leach analysis and U-Pb systematics. *Mineralium Deposita*, 40: 289-306.
- Machado, N., Schrank, A., Noce, C.M., Gauthier, G., 1996. Ages of detrital zircon from Archean-Paleoproterozoic sequences: implications for Greenstone Belt setting evolution of a Transamazonian foreland basin in Quadrilátero Ferrífero, southeast Brazil. *Earth Planet Sci Lett*, 141: 259-276.

- McLennan, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Reviews in Mineralogy*, 21:169–200.
- Mercadier, J., Richard, A., Cathelineau, M., 2012. Boron- and magnesium-rich marine brines at the origin of giant unconformity-related uranium deposits: $\delta^{11}\text{B}$ evidence from Mg-tourmalines. *Geology*, 40(3):231–234.
- Meyer, C., Wunder, B., Meixner, A., Romer, R.L., Heinrich, W., 2008. Boron-isotope fractionation between tourmaline and fluid: an experimental re-investigation. *Contrib Mineral Petrol*, 156:259–267.
- Nalini Jr, H.A., 1993. Análise estrutural descritiva e cinemática do flanco sul e terminação periclinal do Anticlinal de Mariana e adjacências, região sudeste do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 132 p.
- Oberthür, T., Weiser, T.W., 2008. Gold-bismuth-telluride-sulphide assemblages at the Viceroy Mine, Harare-Bindura-Shamva greenstone belt, Zimbabwe. *Mineralogical Magazine*, 72(4):953–970.
- Oliveira, F.R., 1998. Contribuição ao estudo da geologia estrutural e da gênese do depósito aurífero de Passagem de Mariana – MG. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 148 p.
- Oliveira, L.A.R., Rios, F.J., Rosière, C.A., Wälle, M., Ortell, M., Kouzmanov, K., 2017. Nature and evolution of fluids associated with specularite-bearing Fe and Au-PGE (Jacutinga) mineralization during the Brasiliano orogeny in the eastern São Francisco Craton, Minas Gerais, Brazil. *Ore Geology Reviews*, 86:130–153.
- Palmer, M.R., Helvacı, C., 1997. The boron isotope geochemistry of the neogene borate deposits of western Turkey. *Geochim Cosmochim Acta*, 61(15):3161–3169.
- Palmer, M.R., Slack, J.F., 1989. Boron isotopic composition of tourmaline from massive sulphide deposits and tourmalinites. *Contrib Mineral Petrol*, 103:434–451.
- Pires, F.R.M., 1983. Greenstones as a part of the Minas Supergroup in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Rev Bras Geoci*, 13:106–112.
- Plimer, I.R., 1988. Tourmalinites associated with Australian proterozoic submarine exhalative ores. In: Friedrich GH, Herzig PM (eds) *Base metal sulfide deposits in sedimentary and volcanic environments*. Special Publication of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits, vol 5. Springer, Berlin, Heidelberg, pp 255–283.
- Renger, F.E., Noce, C.M., Romano, A.W., Machado, N., 1994. Evolução sedimentar do Superggrupo Minas: 500 Ma. de registro geológico no quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil. *Geonomos*, 2 (1): 1-11.
- Rosière, C.A., Siemes, H., Quade, H., Brokmeier, H-G., Jansen, E.M., 2001. Microstructures, textures and deformation mechanisms in hematite. *J Struct Geol*, 23:1429–1440.
- Rosière, C.A., Spier, C.A., Rios, F.J., Suckau, V.E., 2008. The itabirites of the Quadrilátero Ferrífero and related high-grade iron ore deposits: an overview. *Reviews in Economic Geology*, 15: 223-254.
- Rudinick, R.L., Gao, S., 2003. Composition of the Continental Crust. *Treatise Geochem*, 3: 1-64.
- Slack, J.F., Herriman, N., Barnes, R.G., Plimer, I.R., 1984. Stratiform tourmalinites in metamorphic terranes and their geologic significance. *Geology*, 12:713–716.
- Slack, J.F., Palmer, M.R., Stevens, B.P.J., 1989. Boron isotope evidence for the involvement of non-marine evaporates in the origin of the Broken Hill ore deposits. *Nature*, 342:913–916.
- Slack, J.F., Palmer, M.R., Stevens, B.P.J., Barnes, R.G., 1993. Origin and significance of tourmaline-rich rocks in the Broken Hill district, Australia. *Econ Geol*, 88:505–541.
- Sunde, O., Friis, H., Andersen, T., Trumbull, R.B., Wiedenbeck, M., Lyckberg, P., Agostini, S., Casey, W.H., Yu, P., 2020. Boron isotope compositions of coexisting tourmaline and hambergite in alkaline and granitic pegmatites. *Lithos*, 352-353:105293.

- Tonarini, S., Pennisi, M., Adorni-Braccesi, A., Dini, A., Ferrara, G., Gonfiantini, R., Wiedenbeck, M., Gröning, M., 2003. Intercomparison of boron isotope and concentration measurements. Part I: Selection, preparation and homogeneity tests of the intercomparison materials. *Geostand Newslett*, 27(1):21-39.
- Trumbull, R.B., Codeço, M.S., Jiang, S.Y., Palmer, M.R., Slack, J.F., 2020. Boron isotope variations in tourmaline from hydrothermal ore deposits: A review of controlling factors and insights for mineralizing systems. *Ore Geol Rev.* <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103682>
- Trumbull, R.B., Garda, G.M., Xavier, R.P., Cavalcanti, J.A.D., Codeço, M.S., 2019. Tourmaline in the Passagem de Mariana gold deposit (Brazil) revisited: major-element, trace-element and B-isotope constraints on metallogenesis. *Mineralium Deposita*, 54:395–414.
- Trumbull, R.B., Slack, J.F., Krienitz, M.-S., Belkin, H.E., Wiedenbeck, M., 2011. Fluid sources and metallogenesis in the Blackbird Co–Cu–Au–Bi–Y–REE district, Idaho, U.S.A.: insights from major-element and boron isotopic compositions of tourmaline. *Can Mineral*, 49:225–244.
- Vengosh, A., Starinsky, A., Kolodny, Y., Chivas, A.R., Raab, M., 1992. Boron isotope variations during fractional evaporation of sea water: New constraints on the marine vs. nonmarine debate. *Geology*, 20(9):799–802.
- Vial, D.S., Duarte, B.P., Fuzikawa, K., Vieira, M.B.H., 2007. An epigenetic origin for the Passagem de Mariana golddeposit, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Ore Geology Reviews*, 32:596–613.
- von Freyberg, B., 1934. Die Bodenschätze des Staates Minas Geraes (Brasilien). E Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- Wallace, R.M., 1965. Geology and mineral resources of the Pico de Itabirito district, Minas Gerais, Brazil. *US Geol Surv Prof Pap*, 341-F.
- Warren, J.K., 2016. Meta-evaporites. In: *Evaporites*. Springer, Cham, pp 1375–1468.
- Whitney, D.L., Evans, B.W., 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95:185-187.
- Zhelezinskaia, I., Kaufman, A.J., Farquhar, J., Cliff, J., 2014. Large sulfur isotope fractionations associated with Neoproterozoic microbial sulfate reduction. *Science*, 346(6210):742–744.
- Zheng, Z., Chen, Y., Deng, X., Yue, S., Chen, H., Wang, Q., 2019. Tourmaline geochemistry and boron isotopic variations as a guide to fluid evolution in the Qimantagh W-Sn belt, East Kunlun, China. *Geoscience Frontiers*, 10: 569-580.

Apêndice A

Supplementary Table 1

Measurements for tourmaline boron isotopes

First round of analysis - 07th of June 2019

Spot	EM spot*		Spot size	¹¹ B (mV)	¹¹ B/ ¹⁰ B	SE**	¹¹ B/ ¹⁰ B	± 1σ	δ ¹¹ B	± 1σ	
1.01	1	Reference material	Schorl	20	2.227	4.516	0.003	3.995	0.070	-12.14	0.70
		Reference material	Schorl	20	2.238	4.511	0.004	3.990	0.084	-13.24	0.84
		Reference material	Schorl	20	2.194	4.516	0.004	3.995	0.097	-12.09	0.97
		Reference material	Dravite	20	2.587	4.541	0.004	4.014	0.088	-7.23	0.88
		Reference material	Dravite	20	2.589	4.544	0.004	4.017	0.088	-6.64	0.88
		Reference material	Dravite	20	2.648	4.543	0.006	4.016	0.131	-6.81	1.31
		Sample		20	1.922	4.528	0.006	4.003	0.140	-10.04	1.40
		Sample		20	1.871	4.525	0.005	4.000	0.118	-10.74	1.18
		Sample		20	1.386	4.487	0.007	3.966	0.166	-19.08	1.66
		Sample		20	1.412	4.510	0.006	3.987	0.124	-14.04	1.24
		Sample		20	1.637	4.504	0.006	3.982	0.128	-15.28	1.28
		Sample		20	2.018	4.526	0.005	4.001	0.108	-10.58	1.08
		Sample		20	1.964	4.528	0.007	4.003	0.157	-10.00	1.57
		Sample		20	1.983	4.519	0.005	3.995	0.121	-11.95	1.21
		Sample		20	1.705	4.528	0.005	4.003	0.103	-10.11	1.03
		Sample		20	2.103	4.524	0.007	4.000	0.145	-10.88	1.45
		Sample		20	2.079	4.515	0.005	3.991	0.109	-12.91	1.09
		Sample		20	2.124	4.528	0.006	4.003	0.129	-10.02	1.29
1.13	6	Sample		20	2.187	4.524	0.005	4.000	0.117	-10.82	1.17
1.14	8	Sample		20	2.184	4.530	0.006	4.005	0.127	-9.51	1.27
1.15	7	Sample		20	2.061	4.515	0.006	3.992	0.143	-12.83	1.43
1.16	74	Sample		20	2.035	4.534	0.006	4.008	0.128	-8.81	1.28
1.17	15	Sample		20	2.355	4.525	0.006	4.001	0.142	-10.64	1.42
1.18	44	Sample		20	2.416	4.522	0.006	3.998	0.132	-11.29	1.32
		Reference material	Dravite	20	2.589	4.544	0.004	4.017	0.088	-6.60	0.88
		Reference material	Dravite	20	2.596	4.546	0.005	4.019	0.103	-6.12	1.03
		Reference material	Dravite	20	2.641	4.542	0.004	4.015	0.097	-7.03	0.97
		Reference material	Schorl	20	2.228	4.514	0.005	3.993	0.104	-12.47	1.04
		Reference material	Schorl	20	2.166	4.516	0.008	3.994	0.171	-12.15	1.71
		Reference material	Schorl	20	2.258	4.517	0.007	3.996	0.154	-11.90	1.54

Spot	EM spot*		Spot size	¹¹ B (mV)	¹¹ B/ ¹⁰ B	SE**	¹¹ B/ ¹⁰ B	± 1σ	δ ¹¹ B	± 1σ	
		Reference material	Schorl	40	5.396	4.515	0.006	3.996	0.134	-11.87	1.34
		Reference material	Schorl	40	5.529	4.509	0.010	3.990	0.231	-13.21	2.31
		Reference material	Schorl	40	5.509	4.513	0.007	3.993	0.159	-12.53	1.59
		Reference material	Dravite	40	6.247	4.546	0.007	4.015	0.157	-7.01	1.57
		Reference material	Dravite	40	6.273	4.550	0.005	4.018	0.100	-6.27	1.00
		Reference material	Dravite	40	6.458	4.552	0.005	4.020	0.113	-5.81	1.13
1.19	11	Sample		40	5.405	4.518	0.008	3.990	0.171	-13.24	1.71
1.20	16	Sample		40	5.490	4.519	0.006	3.990	0.134	-13.26	1.34
1.21	45	Sample		40	5.185	4.522	0.005	3.993	0.105	-12.56	1.05
1.22	17	Sample		40	5.637	4.518	0.005	3.989	0.112	-13.50	1.12
1.23	26	Sample		40	4.651	4.507	0.006	3.979	0.124	-15.94	1.24
1.24		Sample		40	5.616	4.517	0.005	3.988	0.112	-13.85	1.12
1.25		Sample		40	5.761	4.522	0.006	3.992	0.126	-12.86	1.26
1.26		Sample		40	5.485	4.516	0.004	3.986	0.093	-14.16	0.93
1.27		Sample		40	5.282	4.524	0.004	3.993	0.095	-12.50	0.95
1.28		Sample		40	5.611	4.523	0.006	3.992	0.122	-12.88	1.22
1.29		Sample		40	5.299	4.527	0.004	3.995	0.099	-12.12	0.99
1.30		Sample		40	5.551	4.521	0.007	3.989	0.162	-13.43	1.62
1.31		Sample		40	5.552	4.528	0.007	3.995	0.146	-11.95	1.46
1.32		Sample		40	5.310	4.524	0.005	3.992	0.102	-12.83	1.02
1.33		Sample		40	5.068	4.515	0.008	3.983	0.185	-14.92	1.85
1.34		Sample		40	5.062	4.521	0.005	3.988	0.113	-13.74	1.13
1.35		Sample		40	4.945	4.527	0.005	3.993	0.109	-12.41	1.09
		Reference material	Dravite	40	6.022	4.552	0.004	4.015	0.087	-7.13	0.87
		Reference material	Dravite	40	6.103	4.555	0.005	4.017	0.107	-6.54	1.07
		Reference material	Dravite	40	6.036	4.552	0.004	4.015	0.089	-7.17	0.89
		Reference material	Schorl	40	5.217	4.519	0.004	3.992	0.088	-12.71	0.88
		Reference material	Schorl	40	5.350	4.524	0.004	3.996	0.088	-11.81	0.88
		Reference material	Schorl	40	5.508	4.518	0.005	3.991	0.110	-13.05	1.10

Second round of analysis - 6th of December 2019

Spot	EM spot*		Spot size	¹¹ B (mV)	¹¹ B/ ¹⁰ B	SE**	¹¹ B/ ¹⁰ B	± 1σ	δ ¹¹ B	± 1σ	
		Reference material	Schorl	20	0.696	4.594	0.002	3.991	0.043	-12.90	0.43
		Reference material	Schorl	20	0.716	4.598	0.002	3.994	0.044	-12.32	0.44
		Reference material	Schorl	20	0.697	4.600	0.002	3.995	0.043	-12.06	0.43
		Reference material	Dravite	20	0.709	4.633	0.002	4.016	0.042	-6.94	0.42
		Reference material	Dravite	20	0.703	4.635	0.002	4.017	0.043	-6.70	0.43
		Reference material	Dravite	20	0.739	4.637	0.002	4.017	0.042	-6.49	0.42
		Reference material	Elbaite	20	0.622	4.620	0.002	4.002	0.042	-10.30	0.42
		Reference material	Elbaite	20	0.653	4.619	0.002	4.000	0.043	-10.70	0.43
		Reference material	Elbaite	20	0.667	4.618	0.002	3.999	0.044	-11.01	0.44
		Reference material	B4 (Schorl)	20	0.555	4.626	0.002	4.006	0.042	-9.42	0.42
		Reference material	B4 (Schorl)	20	0.578	4.626	0.002	4.005	0.044	-9.64	0.44
		Reference material	B4 (Schorl)	20	0.566	4.627	0.002	4.005	0.043	-9.53	0.43
	2.01	20	Sample	20	0.470	4.600	0.002	3.981	0.043	-15.39	0.43
2.02	24	Sample	20	0.546	4.592	0.002	3.973	0.043	-17.42	0.43	
2.03		Sample	20	0.527	4.603	0.002	3.983	0.043	-15.03	0.43	
2.04	19	Sample	20	0.477	4.600	0.002	3.979	0.043	-15.88	0.43	
2.05		Sample	20	0.491	4.603	0.002	3.982	0.043	-15.35	0.43	
2.06		Sample	20	0.579	4.605	0.002	3.982	0.041	-15.13	0.41	
		Reference material	B4 (Schorl)	20	0.562	4.637	0.002	4.009	0.042	-8.54	0.42
		Reference material	B4 (Schorl)	20	0.557	4.636	0.002	4.008	0.042	-8.89	0.42
		Reference material	B4 (Schorl)	20	0.557	4.638	0.002	4.009	0.043	-8.57	0.43
		Reference material	Elbaite	20	0.589	4.630	0.002	4.002	0.043	-10.37	0.43
		Reference material	Elbaite	20	0.586	4.631	0.002	4.002	0.042	-10.38	0.42
		Reference material	Elbaite	20	0.595	4.634	0.002	4.004	0.042	-9.88	0.42
		Reference material	Dravite	20	0.650	4.652	0.002	4.018	0.042	-6.24	0.42
		Reference material	Dravite	20	0.655	4.651	0.002	4.018	0.042	-6.44	0.42
		Reference material	Dravite	20	0.670	4.652	0.002	4.017	0.043	-6.48	0.43
		Reference material	Schorl	20	0.641	4.614	0.002	3.992	0.042	-12.83	0.42
		Reference material	Schorl	20	0.649	4.617	0.002	3.994	0.042	-12.31	0.42
		Reference material	Schorl	20	0.634	4.619	0.002	3.995	0.042	-11.92	0.42

Spot	EM spot*		Spot size	¹¹ B (mV)	¹¹ B/ ¹⁰ B	SE**	¹¹ B/ ¹⁰ B	± 1σ	δ ¹¹ B	± 1σ	
		Reference material	Schorl	20	0.639	4.620	0.001	3.993	0.018	-12.54	0.18
		Reference material	Schorl	20	0.598	4.621	0.001	3.994	0.017	-12.38	0.17
		Reference material	Schorl	20	0.609	4.620	0.001	3.993	0.021	-12.54	0.21
		Reference material	Dravite	20	0.663	4.654	0.001	4.017	0.019	-6.55	0.19
		Reference material	Dravite	20	0.661	4.655	0.001	4.017	0.020	-6.46	0.20
		Reference material	Dravite	20	0.706	4.656	0.001	4.018	0.019	-6.33	0.19
		Reference material	Elbaite	20	0.534	4.636	0.001	4.000	0.019	-10.69	0.19
		Reference material	Elbaite	20	0.534	4.638	0.001	4.002	0.021	-10.30	0.21
		Reference material	Elbaite	20	0.551	4.639	0.001	4.003	0.022	-10.01	0.22
2.07	78	Sample	20	0.418	4.620	0.001	3.986	0.023	-14.33	0.23	
2.08	79	Sample	20	0.438	4.620	0.001	3.986	0.026	-14.25	0.26	
2.09	76	Sample	20	0.434	4.621	0.001	3.987	0.025	-14.05	0.25	
2.10		Sample	20	0.441	4.621	0.001	3.986	0.026	-14.26	0.26	
2.11		Sample	20	0.445	4.619	0.001	3.984	0.023	-14.78	0.23	
2.12		Sample	20	0.471	4.617	0.001	3.982	0.021	-15.14	0.21	
2.13		Sample	20	0.427	4.618	0.001	3.983	0.019	-15.11	0.19	
2.14	25	Sample	20	0.452	4.618	0.001	3.982	0.022	-15.21	0.22	
2.15		Sample	20	0.454	4.617	0.001	3.981	0.020	-15.45	0.20	
2.16	29	Sample	20	0.455	4.616	0.001	3.980	0.021	-15.61	0.21	
2.17		Sample	20	0.476	4.616	0.001	3.980	0.025	-15.65	0.25	
2.18		Sample	20	0.484	4.621	0.001	3.984	0.022	-14.68	0.22	
		Reference material	Elbaite	20	0.549	4.639	0.001	4.000	0.020	-10.85	0.20
		Reference material	Elbaite	20	0.547	4.642	0.001	4.002	0.022	-10.33	0.22
		Reference material	Elbaite	20	0.549	4.642	0.001	4.002	0.020	-10.40	0.20
		Reference material	Dravite	20	0.618	4.662	0.001	4.018	0.019	-6.22	0.19
		Reference material	Dravite	20	0.621	4.661	0.001	4.017	0.018	-6.48	0.18
		Reference material	Dravite	20	0.644	4.663	0.001	4.019	0.020	-6.12	0.20
		Reference material	Schorl	20	0.579	4.629	0.001	3.994	0.021	-12.37	0.21
		Reference material	Schorl	20	0.570	4.629	0.001	3.994	0.019	-12.35	0.19
		Reference material	Schorl	20	0.536	4.630	0.001	3.995	0.020	-12.12	0.20

Spot	EM spot*		Spot size	¹¹ B (mV)	¹¹ B/ ¹⁰ B	SE**	¹¹ B/ ¹⁰ B	± 1σ	δ ¹¹ B	± 1σ
	Reference material	Schorl	20	0.551	4.631	0.001	3.993	0.017	-12.58	0.17
	Reference material	Schorl	20	0.555	4.632	0.001	3.993	0.019	-12.55	0.19
	Reference material	Schorl	20	0.550	4.632	0.001	3.993	0.019	-12.39	0.19
	Reference material	Dravite	20	0.604	4.668	0.001	4.020	0.021	-5.84	0.21
	Reference material	Dravite	20	0.658	4.664	0.001	4.017	0.020	-6.68	0.20
	Reference material	Dravite	20	0.648	4.662	0.001	4.015	0.017	-7.17	0.17
	Reference material	Elbaite	20	0.518	4.644	0.001	4.000	0.021	-10.86	0.21
	Reference material	Elbaite	20	0.512	4.644	0.001	3.999	0.020	-10.95	0.20
	Reference material	Elbaite	20	0.532	4.643	0.001	3.999	0.022	-11.09	0.22
2.19	Sample		20	0.447	4.621	0.001	3.980	0.021	-15.80	0.21
2.20	Sample		20	0.432	4.620	0.001	3.979	0.019	-16.05	0.19
2.21	Sample		20	0.463	4.624	0.001	3.982	0.020	-15.35	0.20
2.22	Sample		20	0.476	4.626	0.001	3.984	0.023	-14.85	0.23
2.23	Sample		20	0.468	4.628	0.001	3.985	0.022	-14.42	0.22
2.24	Sample		20	0.470	4.596	0.001	3.958	0.024	-21.27	0.24
2.25	Sample		20	0.439	4.618	0.001	3.976	0.028	-16.64	0.28
2.26	Sample		20	0.438	4.625	0.001	3.982	0.023	-15.21	0.23
2.27	Sample		20	0.413	4.623	0.001	3.980	0.022	-15.62	0.22
2.28	Sample		20	0.441	4.630	0.001	3.987	0.022	-14.09	0.22
2.29	Sample		20	0.439	4.629	0.001	3.986	0.021	-14.28	0.21
2.30	Sample		20	0.413	4.631	0.001	3.987	0.021	-13.95	0.21
	Reference material	Elbaite	20	0.471	4.648	0.001	4.002	0.022	-10.34	0.22
	Reference material	Elbaite	20	0.475	4.647	0.001	4.001	0.018	-10.42	0.18
	Reference material	Elbaite	20	0.528	4.645	0.001	4.000	0.021	-10.84	0.21
	Reference material	Dravite	20	0.590	4.664	0.001	4.016	0.019	-6.84	0.19
	Reference material	Dravite	20	0.598	4.667	0.001	4.018	0.020	-6.36	0.20
	Reference material	Dravite	20	0.592	4.667	0.001	4.018	0.021	-6.31	0.21
	Reference material	Schorl	20	0.563	4.633	0.001	3.993	0.020	-12.44	0.20
	Reference material	Schorl	20	0.587	4.633	0.001	3.993	0.021	-12.59	0.21
	Reference material	Schorl	20	0.542	4.635	0.001	3.994	0.020	-12.19	0.20

* Electron-microprobe reference for coincident spots (see Supplementary Table 2 and Supplementary Figure 1)

** Internal precision (standard error of the mean)

Apêndice B

Supplementary Table 2

Spot number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	15	16	17	19	20	24	25
Grain	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	8	8	9	10	10	12	13
Spot location	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Rim	Core	Rim	Core
$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	-10.0	-10.74	-10.58	-10.00	-10.02	-10.82	-12.83	-9.51	-11.95	-10.11	-13.24	-10.64	-13.26	-13.50	-15.88	-15.39	-17.42	-15.21
$\delta^{11}\text{B}$ (SD)	1.4	1.18	1.08	1.57	1.29	1.17	1.43	1.27	1.21	1.03	1.71	1.42	1.34	1.12	0.43	0.43	0.43	0.22
B_2O_3 (wt%)	10.50	10.63	10.57	10.54	10.59	10.52	10.65	10.62	10.56	10.55	10.64	10.50	10.56	10.63	10.35	10.67	10.49	10.63
SiO_2	36.92	37.14	36.85	36.94	37.08	36.82	37.79	37.04	37.08	36.92	37.28	36.79	36.88	37.06	36.33	37.34	36.87	37.12
Al_2O_3	32.30	32.65	32.19	32.33	32.45	32.10	32.20	32.66	32.90	32.19	33.09	31.77	32.29	32.58	30.85	32.79	31.48	32.13
TiO_2	0.47	0.42	0.50	0.41	0.51	0.50	0.49	0.42	0.23	0.50	0.10	0.49	0.47	0.52	0.95	0.39	0.97	0.59
FeO (total)	3.81	3.97	4.17	4.12	3.91	3.93	4.11	3.64	4.76	4.32	4.27	3.99	4.07	4.07	8.71	3.97	6.91	4.21
Cr_2O_3	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	0.07	0.21	<0.06
MnO	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
MgO	8.11	8.36	8.42	8.18	8.33	8.36	8.27	8.54	7.46	8.19	7.96	8.50	8.35	8.38	5.82	8.39	6.75	8.59
CaO	0.57	0.54	0.66	0.50	0.57	0.61	0.62	0.56	0.20	0.51	0.17	0.69	0.53	0.66	0.28	0.45	0.25	0.64
Na_2O	1.76	1.92	2.01	1.78	1.79	1.94	1.97	1.91	1.61	1.99	1.53	1.91	1.97	1.79	2.37	1.78	2.37	1.85
K_2O	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.03	<0.02	0.05	<0.02
F	0.23	0.23	0.24	0.16	0.26	0.39	0.18	0.15	0.15	0.19	<0.13	0.31	0.23	0.18	<0.13	0.23	0.19	0.29
	94.66	95.85	95.59	94.96	95.49	95.16	96.26	95.53	94.94	95.37	95.04	94.95	95.34	95.88	95.69	96.09	96.55	96.04
F-O	0.10	0.10	0.10	0.07	0.11	0.16	0.07	0.06	0.06	0.08	0.00	0.13	0.10	0.08	0.00	0.10	0.08	0.12
Total	94.56	95.75	95.49	94.89	95.38	95.00	96.19	95.47	94.87	95.28	95.04	94.81	95.24	95.80	95.69	95.99	96.47	95.92
apfu																		
Si	6.112	6.075	6.061	6.090	6.085	6.085	6.171	6.063	6.104	6.082	6.092	6.090	6.071	6.059	6.099	6.081	6.107	6.068
Al	6.301	6.293	6.240	6.281	6.276	6.251	6.197	6.302	6.383	6.251	6.372	6.199	6.263	6.278	6.104	6.294	6.146	6.190
Mg	2.001	2.038	2.064	2.010	2.039	2.059	2.012	2.084	1.830	2.010	1.940	2.098	2.048	2.043	1.455	2.037	1.668	2.094
Fe	0.527	0.543	0.574	0.568	0.537	0.543	0.560	0.498	0.655	0.594	0.584	0.552	0.560	0.557	1.222	0.541	0.958	0.575
Cr																0.010	0.027	
Ti	0.058	0.051	0.061	0.051	0.063	0.063	0.060	0.052	0.028	0.062	0.012	0.061	0.058	0.064	0.120	0.047	0.121	0.073
Ca	0.100	0.094	0.116	0.088	0.100	0.108	0.108	0.099	0.035	0.091	0.030	0.123	0.093	0.116	0.051	0.079	0.043	0.113
Na	0.565	0.609	0.641	0.570	0.570	0.623	0.622	0.605	0.513	0.637	0.485	0.612	0.628	0.566	0.772	0.563	0.762	0.586
K															0.007		0.010	
Ca/(Ca+Na)	0.15	0.13	0.15	0.13	0.15	0.15	0.15	0.14	0.06	0.12	0.06	0.17	0.13	0.17	0.06	0.12	0.05	0.16
Mg/(Mg+Fe)	0.79	0.79	0.78	0.78	0.79	0.79	0.78	0.81	0.74	0.77	0.77	0.79	0.79	0.79	0.54	0.79	0.64	0.78
X/(X+Na)	0.37	0.33	0.28	0.38	0.37	0.30	0.30	0.33	0.47	0.30	0.50	0.30	0.31	0.36	0.18	0.39	0.19	0.34
X	0.33	0.30	0.24	0.34	0.33	0.27	0.27	0.30	0.45	0.27	0.49	0.27	0.28	0.32	0.17	0.36	0.18	0.30

Chemical data are from boron-isotope compositions by LA-ICP-MS and electron-microprobe analyses of tourmaline from the Veloso lode. Total Fe content is expressed as FeO. Formula calculation in atoms per formula unit (apfu) is based on 15 cations for the tetrahedral and octahedral sites. B_2O_3 is calculated for $\text{B} = 3$ apfu, according to stoichiometric constraints.

Spot number	26	29	44	45	64	65	66	70	72	74	76	78	79	12	13	14	18	22
Grain	13	15	21	21	30	30	31	33	34	35	36	37	37	6	7	7	9	11
Spot location	Rim	Core	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Core	Core	Rim	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned
$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	-15.94	-15.61	-11.29	-12.56	-19.08	-14.04	-10.88	-15.28	-12.91	-8.81	-14.05	-14.33	-14.25	-	-	-	-	-
$\delta^{11}\text{B}$ (SD)	1.24	0.21	1.32	1.05	1.66	1.24	1.45	1.28	1.09	1.28	0.25	0.23	0.26	-	-	-	-	-
B_2O_3 (wt%)	10.32	10.52	10.56	10.62	10.57	10.59	10.60	10.56	10.56	10.71	10.37	10.22	10.14	10.67	10.58	10.54	10.64	10.66
SiO_2	36.91	36.62	36.84	37.05	37.08	36.86	37.06	36.79	37.07	37.45	35.96	35.75	35.49	37.45	36.88	36.86	37.14	37.31
Al_2O_3	31.09	32.32	32.37	33.35	32.90	32.38	32.61	32.32	32.51	32.92	31.85	30.69	30.48	33.20	32.32	32.32	32.45	31.82
TiO_2	0.64	0.52	0.48	0.10	0.11	0.40	0.46	0.46	0.18	0.47	0.59	0.92	0.83	0.17	0.52	0.48	0.46	0.83
FeO (total)	9.78	3.86	3.97	4.10	4.45	3.88	4.02	4.26	4.31	4.04	6.63	9.13	9.78	3.95	3.95	3.84	3.88	4.42
Cr_2O_3	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	0.07	<0.06	<0.06	0.12	0.12	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
MnO	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
MgO	4.60	8.35	8.34	7.87	7.76	8.59	8.25	8.30	8.04	8.36	6.72	5.31	4.87	8.07	8.47	8.34	8.63	8.64
CaO	0.37	0.70	0.57	0.26	0.19	0.54	0.61	0.45	0.21	0.55	0.45	0.44	0.43	0.23	0.61	0.62	0.61	0.74
Na_2O	1.97	1.80	1.98	1.52	1.54	2.01	1.93	1.95	1.59	1.96	2.05	2.07	1.90	1.72	1.93	1.98	1.98	1.90
K_2O	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.17	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
F	0.28	0.18	0.27	0.17	<0.13	0.15	0.26	0.27	0.18	0.17	0.20	0.16	<0.13	<0.13	0.28	0.22	0.16	0.18
	95.97	94.87	95.37	95.04	94.62	95.40	95.79	95.35	94.69	96.61	94.83	94.81	94.20	95.46	95.54	95.21	95.94	96.50
F-O	0.12	0.07	0.11	0.07	0.01	0.06	0.11	0.11	0.07	0.07	0.09	0.07	0.00	0.00	0.12	0.09	0.07	0.08
Total	95.85	94.80	95.26	94.97	94.61	95.34	95.68	95.24	94.62	96.54	94.74	94.74	94.20	95.46	95.42	95.11	95.87	96.43
apfu																		
Si	6.217	6.051	6.066	6.068	6.096	6.051	6.076	6.053	6.104	6.078	6.027	6.083	6.085	6.103	6.060	6.078	6.066	6.082
Al	6.171	6.294	6.280	6.437	6.376	6.264	6.300	6.267	6.308	6.296	6.292	6.154	6.161	6.377	6.258	6.281	6.246	6.114
Mg	1.154	2.057	2.048	1.921	1.902	2.103	2.016	2.037	1.973	2.022	1.679	1.346	1.245	1.962	2.075	2.051	2.102	2.100
Fe	1.378	0.533	0.547	0.561	0.612	0.533	0.551	0.586	0.593	0.548	0.929	1.298	1.402	0.538	0.543	0.530	0.530	0.603
Cr									0.009			0.016	0.016					
Ti	0.081	0.065	0.059	0.013	0.014	0.049	0.056	0.057	0.022	0.057	0.074	0.118	0.107	0.021	0.065	0.060	0.056	0.102
Ca	0.067	0.123	0.100	0.046	0.033	0.095	0.107	0.078	0.037	0.096	0.081	0.080	0.079	0.041	0.108	0.109	0.107	0.129
Na	0.644	0.576	0.632	0.481	0.491	0.638	0.613	0.622	0.508	0.616	0.667	0.682	0.632	0.542	0.614	0.633	0.625	0.600
K													0.038					
Ca/(Ca+Na)	0.09	0.18	0.14	0.09	0.06	0.13	0.15	0.11	0.07	0.14	0.11	0.10	0.11	0.07	0.15	0.15	0.15	0.18
Mg/(Mg+Fe)	0.46	0.79	0.79	0.77	0.76	0.80	0.79	0.78	0.77	0.79	0.64	0.51	0.47	0.78	0.79	0.79	0.80	0.78
X/(X+Na)	0.31	0.34	0.30	0.50	0.49	0.29	0.31	0.33	0.47	0.32	0.27	0.26	0.28	0.43	0.31	0.29	0.30	0.31
X	0.29	0.30	0.27	0.47	0.48	0.27	0.28	0.30	0.46	0.29	0.25	0.24	0.25	0.42	0.28	0.26	0.27	0.27

Spot number	23	27	28	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	46	47	48	52
Grain	12	14	14	15	15	16	16	17	17	18	18	19	19	20	20	22	22	23	24
Spot location	Core	Core	Rim	Rim	Rim	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned
$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\delta^{11}\text{B}$ (SD)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B ₂ O ₃ (wt%)	10.63	10.57	10.16	10.25	10.40	10.69	10.51	10.66	10.65	10.45	10.58	10.62	10.63	10.67	10.63	10.60	10.57	10.65	10.60
SiO ₂	37.04	36.87	35.74	35.81	36.41	37.32	36.80	37.44	37.44	36.24	37.55	37.21	37.32	37.29	37.00	36.87	37.01	37.44	37.15
Al ₂ O ₃	32.31	32.13	30.40	31.23	31.69	32.97	32.34	32.57	33.298	31.04	31.69	33.15	32.38	32.28	32.31	32.81	32.41	32.32	33.10
TiO ₂	0.51	0.57	1.12	0.79	0.60	0.46	0.42	0.21	0.1	0.66	0.51	0.12	0.42	0.50	0.55	0.44	0.46	0.48	0.12
FeO (total)	3.94	3.97	10.51	7.98	7.39	4.17	4.16	4.17	4.118	4.71	3.95	4.40	3.87	4.12	4.20	3.91	3.85	4.02	3.89
Cr ₂ O ₃	0.09	0.07	0.17	0.09	0.07	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
MnO	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
MgO	8.69	8.55	4.32	5.76	6.28	8.22	8.05	8.36	7.827	8.65	8.55	7.78	8.52	8.69	8.55	8.29	8.35	8.49	8.03
CaO	0.60	0.59	0.35	0.47	0.38	0.54	0.52	0.31	0.213	0.68	0.46	0.18	0.50	0.65	0.84	0.57	0.60	0.55	0.20
Na ₂ O	1.82	1.92	2.12	1.97	2.05	1.90	1.84	1.88	1.513	2.05	2.09	1.52	1.87	1.98	1.76	1.86	1.84	1.86	1.50
K ₂ O	<0.02	<0.02	0.05	<0.02	0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
F	0.21	0.17	<0.13	0.18	<0.13	0.18	0.17	0.21	<0.13	0.24	0.36	<0.13	0.32	0.42	0.30	0.19	0.21	0.21	<0.13
	95.83	95.41	94.93	94.52	95.29	96.45	94.81	95.81	95.15	94.70	95.75	95.04	95.82	96.58	96.13	95.55	95.30	96.01	94.61
F-O	0.09	0.07	0.00	0.07	0.00	0.08	0.07	0.09	0.00	0.10	0.15	0.02	0.13	0.18	0.13	0.08	0.09	0.09	0.01
Total apfu	95.74	95.34	94.93	94.44	95.29	96.37	94.74	95.72	95.15	94.60	95.59	95.02	95.68	96.41	96.01	95.47	95.22	95.92	94.60
Si	6.055	6.062	6.118	6.073	6.085	6.068	6.085	6.108	6.113	6.030	6.167	6.090	6.103	6.073	6.050	6.045	6.085	6.110	6.092
Al	6.226	6.226	6.133	6.241	6.243	6.316	6.302	6.263	6.407	6.086	6.134	6.394	6.240	6.195	6.226	6.339	6.281	6.217	6.397
Mg	2.118	2.095	1.101	1.456	1.564	1.993	1.985	2.034	1.905	2.146	2.093	1.899	2.076	2.110	2.084	2.025	2.048	2.065	1.964
Fe	0.538	0.546	1.504	1.131	1.033	0.566	0.575	0.569	0.562	0.655	0.542	0.602	0.529	0.561	0.574	0.536	0.530	0.549	0.534
Cr	0.011	0.010	0.023	0.012	0.010														
Ti	0.063	0.071	0.144	0.100	0.075	0.056	0.053	0.025	0.012	0.082	0.063	0.015	0.052	0.061	0.067	0.055	0.056	0.059	0.014
Ca	0.106	0.104	0.063	0.086	0.068	0.094	0.092	0.055	0.037	0.120	0.082	0.031	0.088	0.113	0.146	0.101	0.106	0.096	0.035
Na	0.575	0.611	0.705	0.647	0.664	0.598	0.591	0.593	0.479	0.661	0.666	0.483	0.593	0.624	0.559	0.592	0.586	0.589	0.476
K			0.011		0.005														
Ca/(Ca+Na)	0.16	0.15	0.08	0.12	0.09	0.14	0.13	0.08	0.07	0.15	0.11	0.06	0.13	0.15	0.21	0.15	0.15	0.14	0.07
Mg/(Mg+Fe)	0.80	0.79	0.42	0.56	0.60	0.78	0.78	0.78	0.77	0.77	0.79	0.76	0.80	0.79	0.78	0.79	0.79	0.79	0.79
X/(X+Na)	0.36	0.32	0.24	0.29	0.28	0.34	0.35	0.37	0.50	0.25	0.27	0.50	0.35	0.30	0.35	0.34	0.34	0.35	0.51
X	0.32	0.28	0.22	0.27	0.26	0.31	0.32	0.35	0.48	0.22	0.25	0.49	0.32	0.26	0.30	0.31	0.31	0.32	0.49

Spot number	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	67	68	69	71	73	75
Grain	24	25	25	26	26	27	27	28	28	29	29	31	32	32	33	34	35
Spot location	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned
$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\delta^{11}\text{B}$ (SD)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B ₂ O ₃ (wt%)	10.70	10.55	10.54	10.57	10.61	10.64	10.70	10.53	10.73	10.62	10.57	10.68	10.58	10.60	10.55	10.61	10.71
SiO ₂	37.42	36.83	36.63	36.97	37.47	37.29	37.70	36.80	37.58	37.22	37.12	37.26	36.96	36.84	36.37	36.98	37.26
Al ₂ O ₃	33.45	32.15	32.27	32.00	32.72	33.25	33.32	32.12	32.94	33.11	32.36	32.87	32.68	32.73	32.59	32.90	32.82
TiO ₂	0.15	0.44	0.42	0.51	0.23	0.20	0.19	0.50	0.50	0.11	0.18	0.50	0.48	0.46	0.50	0.49	0.48
FeO (total)	4.03	3.92	4.05	4.16	4.34	4.46	4.50	4.04	3.92	4.60	4.61	4.13	3.94	3.93	4.05	3.83	3.77
Cr ₂ O ₃	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	0.07	<0.06
MnO	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
MgO	8.07	8.52	8.45	8.51	7.86	7.66	7.69	8.33	8.40	7.67	7.99	8.24	8.18	8.34	8.36	8.20	8.67
CaO	0.19	0.56	0.56	0.52	0.24	0.20	0.19	0.53	0.66	0.18	0.34	0.70	0.53	0.59	0.66	0.64	0.64
Na ₂ O	1.50	1.92	2.00	1.96	1.71	1.64	1.57	1.90	1.78	1.52	1.84	1.97	1.87	1.75	1.91	1.80	1.87
K ₂ O	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
F	<0.13	<0.13	0.18	0.21	0.20	0.20	<0.13	0.26	0.28	<0.13	0.17	0.32	0.23	0.33	0.25	0.22	0.27
	95.60	94.99	95.10	95.41	95.37	95.53	95.87	95.01	96.77	95.06	95.17	96.70	95.45	95.57	95.23	95.74	96.48
F-O	0.04	0.05	0.08	0.09	0.08	0.08	0.00	0.11	0.12	0.01	0.07	0.14	0.09	0.14	0.10	0.09	0.11
Total apfu	95.55	94.94	95.02	95.32	95.29	95.44	95.87	94.90	96.65	95.05	95.10	96.56	95.36	95.43	95.13	95.65	96.36
Si	6.078	6.069	6.041	6.079	6.139	6.095	6.124	6.077	6.090	6.094	6.108	6.068	6.070	6.040	5.995	6.059	6.050
Al	6.404	6.243	6.272	6.201	6.318	6.405	6.379	6.252	6.290	6.389	6.275	6.308	6.326	6.325	6.330	6.353	6.281
Mg	1.953	2.094	2.077	2.085	1.920	1.866	1.862	2.051	2.029	1.873	1.960	2.001	2.004	2.039	2.054	2.004	2.099
Fe	0.547	0.540	0.558	0.572	0.595	0.609	0.611	0.558	0.531	0.630	0.634	0.562	0.541	0.539	0.559	0.524	0.511
Cr																0.009	
Ti	0.018	0.054	0.052	0.063	0.028	0.025	0.024	0.062	0.060	0.014	0.023	0.061	0.059	0.056	0.062	0.060	0.059
Ca	0.034	0.099	0.099	0.092	0.042	0.035	0.033	0.094	0.115	0.031	0.060	0.122	0.094	0.103	0.117	0.112	0.111
Na	0.471	0.612	0.640	0.625	0.542	0.518	0.495	0.608	0.558	0.484	0.585	0.621	0.597	0.558	0.610	0.572	0.590
K												0.007					
Ca/(Ca+Na)	0.07	0.14	0.13	0.13	0.07	0.06	0.06	0.13	0.17	0.06	0.09	0.16	0.14	0.16	0.16	0.16	0.16
Mg/(Mg+Fe)	0.78	0.80	0.79	0.78	0.76	0.75	0.75	0.79	0.79	0.75	0.76	0.78	0.79	0.79	0.79	0.79	0.80
X/(X+Na)	0.51	0.32	0.29	0.31	0.43	0.46	0.49	0.33	0.37	0.50	0.38	0.29	0.34	0.38	0.31	0.36	0.34
X	0.50	0.29	0.26	0.28	0.42	0.45	0.47	0.30	0.33	0.49	0.36	0.25	0.31	0.34	0.27	0.32	0.30

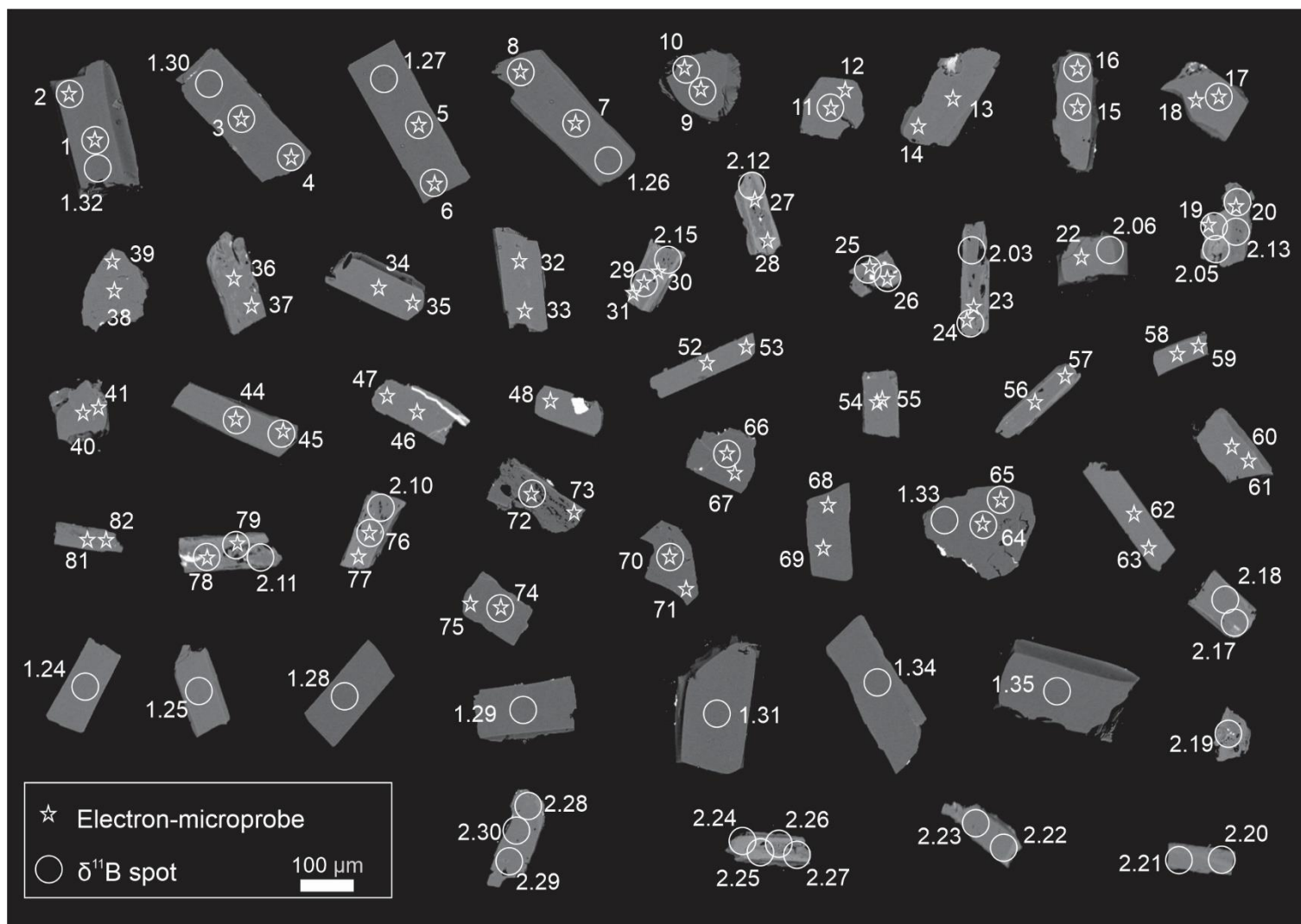
Spot number	77	81	82	1.24	1.25	1.26	1.27	1.28	1.29	1.30	1.31	1.32	1.33	1.34	1.35	2.03	2.05	2.06
Grain	36	38	38	39	40	4	3	41	42	2	43	1	30	44	45	12	10	11
Spot location	Rim	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Core	Rim	Unzoned
$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	-	-	-	-13.85	-12.86	-14.16	-12.50	-12.88	-12.12	-13.43	-11.95	-12.83	-14.92	-13.74	-12.41	-15.03	-15.35	-15.13
$\delta^{11}\text{B}$ (SD)	-	-	-	1.12	1.26	0.93	0.95	1.22	0.99	1.62	1.46	1.02	1.85	1.13	1.09	0.43	0.43	0.41
B ₂ O ₃ (wt%)	10.39	10.56	10.57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO ₂	36.37	36.91	37.18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	31.59	31.88	32.35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	0.59	0.42	0.24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FeO (total)	7.63	4.06	4.17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	<0.06	0.14	0.11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MnO	<0.05	<0.05	<0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	6.21	8.68	8.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	0.33	0.35	0.26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	2.03	2.07	1.76	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K ₂ O	<0.02	<0.02	<0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F	0.22	0.44	0.18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	95.36	95.49	95.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F-O	0.09	0.18	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	95.27	95.31	94.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
apfu				-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Si	6.084	6.076	6.115	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	6.227	6.184	6.270	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg	1.549	2.129	2.012	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	1.067	0.559	0.573	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr		0.018	0.015	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	0.074	0.052	0.029	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	0.060	0.061	0.047	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	0.658	0.662	0.562	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K				-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca/(Ca+Na)	0.08	0.08	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg/(Mg+Fe)	0.59	0.79	0.78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
X/(X+Na)	0.30	0.30	0.41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
X	0.28	0.28	0.39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Spot number	2.10	2.11	2.12	2.13	2.15	2.17	2.18	2.19	2.20	2.21	2.22	2.23	2.24	2.25	2.26	2.27	2.28	2.29	2.30
Grain	36	37	14	10	15	46	46	47	48	48	49	49	50	50	50	50	51	51	51
Spot location	Core	Core	Rim	Core	Rim	Rim	Core	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Unzoned	Rim	Rim	Core	Core	Unzoned	Unzoned	Unzoned
$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	-14.26	-14.78	-15.14	-15.11	-15.45	-15.65	-14.68	-15.80	-16.05	-15.35	-14.85	-14.42	-21.27	-16.64	-15.21	-15.62	-14.09	-14.28	-13.95
$\delta^{11}\text{B}$ (SD)	0.26	0.23	0.21	0.19	0.20	0.25	0.22	0.21	0.19	0.20	0.23	0.22	0.24	0.28	0.23	0.22	0.22	0.21	0.21
B_2O_3 (wt%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al_2O_3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FeO (total)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr_2O_3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na_2O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K_2O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F-O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
apfu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca/(Ca+Na)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg/(Mg+Fe)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
X/(X+Na)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Apêndice C

Supplementary Figure 1

Supplementary Figure 1. Backscattered-electron images of tourmaline (dark grey), embedded in resin (black). White stars represent electron-microprobe spots. Circles mark laser-ablation spots of multi-collector-ICP-MS analyses for B isotopes. Numbers correspond to individual analysis in Supplementary Table 2



Apêndice D

Tabela química mineral ouro

Spot number	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	2.10	2.11	2.12	2.13	2.14
Grain	1	1	1	2	2	2	3	4	5	5	5	5	5	5	6	6	6	7	7	7	8	8
O	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27
Au	95.07	94.96	95.19	95.09	94.57	94.76	94.83	94.81	94.36	94.17	94.09	94.16	92.96	93.95	93.06	94.24	93.36	93.34	94.18	93.94	98.92	95.66
Se	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
As	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15
Te	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	0.05	<0.04	<0.04	<0.04	0.05	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
Sb	<0.03	<0.03	<0.03	0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Co	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Cd	0.06	0.06	0.07	0.05	0.08	0.07	<0.04	0.07	0.08	0.09	0.08	0.09	0.07	0.05	0.05	0.09	0.06	0.11	0.08	0.08	0.05	<0.04
Ag	4.38	4.96	5.08	4.98	4.81	4.64	4.04	4.73	5.37	5.27	5.45	5.53	6.43	5.29	6.37	5.41	5.49	5.86	5.75	0.63	0.33	4.04
Fe	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
S	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.04	0.03	0.02	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.02	<0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.01	0.02
Bi	0.36	0.44	0.33	0.40	0.35	0.37	0.35	0.36	0.36	0.35	0.26	0.31	0.32	0.34	0.29	0.36	0.32	0.28	0.35	0.45	0.36	0.38
Hg	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30
Cu	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Ni	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Sn	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
Pd	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Mn	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
Mo	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
Pt	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Total	99.94	100.52	100.79	100.65	99.92	99.95	99.38	100.14	100.51	100.21	99.99	100.35	100.00	99.84	100.07	100.45	99.59	99.80	100.60	100.32	99.99	100.44

Spot numbers starting with 1 and 2 refer to the two polished sections made for free gold grains and the one starting with 3 refers to the polished section of the lode sample in which the gold was found in the middle of the goethitic matrix.

Spot number	2.15	2.16	2.17	2.18	2.19	2.20	2.21	2.22	2.23	2.24	2.25	2.26	2.27	2.28	2.29	2.30	2.31	2.32	2.33	2.34	3.1
Grain	8	8	9	9	9	9	9	10	10	10	10	10	10	10	10	10	11	11	11	11	
O	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	<0.27	-
Au	94.65	94.79	93.88	93.71	94.05	93.32	92.73	92.56	93.11	93.33	93.51	93.51	93.25	93.19	93.04	91.87	87.66	89.40	88.34	88.27	97.16
Se	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.07
As	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.12
Te	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
Sb	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Co	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Cd	0.08	0.06	0.10	0.08	0.08	0.08	0.08	0.09	0.08	0.08	0.07	0.06	0.09	0.10	0.06	0.10	0.15	0.09	0.08	0.09	<0.06
Ag	4.60	4.40	5.87	5.74	5.61	5.55	5.54	6.91	5.96	6.17	6.07	6.36	6.38	6.19	7.03	7.31	10.98	9.89	10.26	11.18	<0.03
Fe	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	2.29
S	0.02	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.02	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.02
Bi	0.47	0.47	0.30	0.37	0.39	0.41	0.35	0.36	0.32	0.38	0.38	0.36	0.32	0.37	0.38	0.39	0.36	0.34	0.42	0.37	0.19
Hg	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	0.30	<0.30	<0.30	<0.30	0.46
Cu	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.12
Ni	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.11
Sn	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.09
Pd	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Mn	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
Mo	<0.04	0.05	<0.04	<0.04	<0.04	0.06	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
Pt	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Total	99.99	100.00	100.41	100.10	100.30	99.85	98.99	100.25	99.81	100.14	100.51	100.64	100.37	100.21	100.76	99.97	99.53	99.96	99.40	100.24	100.21

Spot number	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.9	3.10	3.11	3.13	3.14	3.15	3.16	3.17	3.18	3.19	3.20	3.21	3.22	3.23	3.24	3.26
Grain																					
O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	97.66	97.60	98.57	95.30	98.79	97.71	96.70	92.61	96.07	93.04	93.99	94.26	94.52	93.95	93.50	93.58	93.02	93.28	95.83	96.98	94.92
Se	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07
As	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	0.18	<0.12	<0.12	<0.12
Te	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
Sb	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Co	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Cd	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	0.07	<0.06	<0.06	<0.06
Ag	<0.03	0.29	<0.03	0.06	0.45	<0.03	0.04	<0.03	<0.03	4.47	4.42	3.42	3.22	3.05	4.00	3.91	3.93	0.51	0.79	0.51	2.06
Fe	2.03	1.66	1.81	4.44	0.80	1.17	1.77	6.81	4.10	2.55	1.53	2.44	2.23	2.81	2.56	2.55	2.16	5.43	3.04	1.87	2.32
S	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.04	0.01	0.03	<0.01	<0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	<0.01	0.01	0.02	0.02	<0.01
Bi	<0.14	0.20	0.27	0.19	<0.14	<0.14	0.17	<0.14	<0.14	0.17	0.24	0.20	0.14	<0.14	0.15	<0.14	0.25	<0.14	0.20	0.25	0.18
Hg	0.68	0.65	<0.45	<0.45	0.45	0.47	0.45	<0.45	<0.45	<0.45	0.65	0.51	0.45	0.78	0.47	0.50	0.61	0.59	<0.45	<0.45	<0.45
Cu	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12
Ni	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11
Sn	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
Pd	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Mn	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
Mo	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	0.09
Pt	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Total	100.54	100.56	101.24	100.42	100.71	99.65	99.32	100.06	100.71	100.88	101.00	100.97	100.72	100.78	100.76	100.74	100.27	100.31	100.15	100.12	100.09

Spot number	3.28	3.29	3.30	3.31	3.32	3.33	3.34	3.35	3.36	3.37	3.38	3.39	3.40	3.42	3.43
Grain															
O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	93.40	95.45	94.20	94.36	94.31	93.35	88.70	88.07	94.67	93.90	92.95	97.82	96.83	95.58	95.95
Se	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07
As	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	0.21	0.25	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	0.23
Te	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
Sb	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Co	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Cd	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
Ag	4.30	3.21	4.06	4.21	3.69	3.28	<0.03	<0.03	1.11	1.47	4.94	<0.03	<0.03	0.03	0.63
Fe	1.95	1.29	1.95	1.40	1.90	2.97	9.74	10.98	3.41	2.01	2.32	2.29	2.86	3.72	2.56
S	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	0.02	0.02	0.02
Bi	0.19	<0.14	0.25	0.26	0.16	0.16	<0.14	0.21	0.30	0.22	<0.14	0.19	<0.14	0.19	<0.14
Hg	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45	0.47	<0.45	<0.45	0.48	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45	0.58	0.54
Cu	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12
Ni	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11
Sn	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
Pd	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Mn	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
Mo	0.05	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	0.04	<0.04
Pt	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Total	100.30	100.34	100.98	100.77	100.48	100.37	99.33	99.68	100.14	100.98	100.51	100.65	100.43	100.20	100.11

Apêndice E

Tabela química mineral goethita

Spot number	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	1.11	1.12	1.13	1.14	1.15	1.16	1.17	1.18	1.19	1.20	1.21	1.22
SiO ₂	0.30	0.43	0.57	0.39	0.44	0.35	0.45	0.33	0.38	0.27	0.41	0.42	0.49	0.36	0.40	0.31	0.36	0.49	0.39	0.40	0.47	0.28
Al ₂ O ₃	0.77	0.27	0.15	0.52	0.46	0.48	0.27	0.58	0.20	1.00	0.32	0.28	0.23	0.73	0.30	0.78	0.28	0.09	0.25	0.31	0.07	0.48
As ₂ O ₅	1.29	1.37	1.17	0.73	0.78	1.34	1.55	0.84	1.12	2.41	1.35	1.29	1.15	2.04	1.47	2.37	1.39	0.71	1.38	1.44	0.68	1.33
MgO	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
ZnO	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15
Fe ₂ O ₃	76.36	79.33	79.79	76.50	76.99	77.85	79.34	78.02	79.07	77.06	77.78	79.77	79.82	76.14	79.75	77.84	78.73	80.11	79.20	80.20	81.72	76.58
Cr ₂ O ₃	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07
CaO	<0.05	0.07	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.05	0.05	<0.05	0.13	0.09	<0.05	<0.05	0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.06	0.06
P ₂ O ₅	2.21	0.98	0.88	2.43	2.63	2.22	0.96	2.53	0.86	0.54	0.72	0.88	0.93	0.79	0.77	1.18	0.85	0.71	0.82	0.79	0.68	2.14
TiO ₂	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
NiO	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08
K ₂ O	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.03	<0.02	<0.02	0.02	0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
MnO	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	0.09	<0.07	0.10	<0.07	0.08	0.08	<0.07	0.07	0.09	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	0.08	<0.07	0.09
Total	80.92	82.44	82.57	80.57	81.29	82.24	82.75	82.35	81.73	81.42	80.76	82.73	82.62	80.18	82.78	82.48	81.60	82.10	82.05	83.21	83.67	80.96

Total Fe content is expressed as Fe₂O₃. Spot numbers starting with 1 and 2 refer to the two polished sections made of Veloso lode samples.

Spot number	1.23	1.24	1.25	1.26	1.27	1.28	1.29	1.30	1.31	1.32	1.33	1.34	1.35	1.36	1.37	1.38	1.39	1.40	1.41	1.42	1.43	1.44
SiO ₂	0.50	0.40	0.22	0.58	0.69	0.50	0.31	0.36	0.30	0.37	0.33	0.38	0.44	0.31	0.45	0.43	0.56	0.40	0.37	0.44	0.40	0.37
Al ₂ O ₃	0.13	0.25	1.26	0.07	0.09	0.17	0.43	0.49	0.62	0.45	1.16	1.10	0.25	0.59	0.21	0.35	0.10	0.38	0.36	0.37	0.44	0.40
As ₂ O ₅	0.56	1.45	2.67	0.85	1.13	0.92	1.95	1.61	0.90	2.22	2.78	2.34	1.58	0.70	0.96	1.56	0.67	2.17	2.38	2.22	1.71	1.25
MgO	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
ZnO	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15
Fe ₂ O ₃	80.69	80.19	75.83	79.20	79.12	78.69	78.04	78.90	76.74	76.74	76.66	77.61	77.03	77.25	78.32	80.34	81.48	77.29	75.82	77.25	77.90	79.17
Cr ₂ O ₃	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07
CaO	<0.05	<0.05	0.08	<0.05	<0.05	<0.05	0.08	0.08	0.05	0.11	0.14	0.10	0.07	<0.05	<0.05	<0.05	0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
P ₂ O ₅	1.00	0.86	1.47	0.42	0.31	0.93	2.00	0.90	2.41	1.65	1.09	0.68	0.95	2.47	1.07	0.96	0.89	0.93	0.91	0.91	0.86	0.93
TiO ₂	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
NiO	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08
K ₂ O	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.04	<0.02	<0.02	0.02	<0.02	<0.02	<0.02
MnO	<0.07	<0.07	0.08	0.08	<0.07	<0.07	0.08	<0.07	<0.07	0.09	<0.07	<0.07	0.10	0.08	0.08	0.11	<0.07	0.08	<0.07	0.10	<0.07	<0.07
Total	82.89	83.15	81.61	81.20	81.33	81.20	82.89	82.32	81.02	81.64	82.16	82.21	80.41	81.40	81.08	83.80	83.76	81.24	79.86	81.29	81.31	82.13

Spot number	1.45	1.46	1.47	1.48	1.49	1.50	1.51	1.52	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	2.10	2.11	2.12	2.13	2.14
SiO ₂	0.33	1.08	0.48	0.38	0.39	0.40	1.01	0.66	0.33	0.36	0.52	0.61	1.72	0.26	0.31	0.51	0.34	0.22	0.42	0.40	0.22	0.40
Al ₂ O ₃	0.80	1.00	0.58	0.63	0.45	0.55	1.20	0.25	0.06	1.05	0.28	0.11	0.21	1.14	3.06	2.53	2.36	4.06	1.59	0.24	4.69	0.77
As ₂ O ₅	2.06	1.60	2.54	1.94	3.27	2.97	2.53	1.00	1.67	2.14	1.57	0.85	1.59	3.28	3.86	3.63	3.09	3.49	16.28	2.54	3.35	2.57
MgO	<0.05	0.10	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
ZnO	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15
Fe ₂ O ₃	76.07	69.22	79.29	78.31	78.90	79.68	78.59	78.39	79.62	77.04	78.83	79.81	77.83	76.90	77.28	79.56	80.90	72.13	67.20	77.10	70.97	77.98
Cr ₂ O ₃	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07
CaO	<0.05	4.86	0.10	0.06	<0.05	0.10	0.38	<0.05	0.09	0.14	0.08	0.07	0.08	<0.05	0.29	0.27	<0.05	0.07	0.32	0.11	<0.05	<0.05
P ₂ O ₅	0.81	0.21	0.60	0.95	0.49	0.59	0.55	0.84	0.74	0.92	0.93	1.20	0.94	0.44	0.47	0.55	0.76	0.45	0.22	0.82	0.52	0.51
TiO ₂	<0.04	0.06	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
NiO	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08
K ₂ O	<0.02	0.16	0.02	<0.02	0.04	0.03	0.14	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
MnO	<0.07	0.09	0.09	<0.07	<0.07	<0.07	0.10	<0.07	<0.07	0.10	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07
Total	80.07	78.38	83.70	82.26	83.53	84.30	84.51	81.14	82.50	81.76	82.22	82.65	82.36	82.03	85.26	87.04	87.44	80.42	86.02	81.21	79.75	82.23

Spot number	2.15	2.16	2.17	2.18	2.19	2.20	2.21	2.22	2.23	2.24	2.25	2.26	2.27	2.28	2.29	2.30	2.31	2.32	2.33	2.34	2.35
SiO ₂	0.29	0.32	0.24	0.14	0.36	0.21	0.29	0.29	0.09	0.15	0.22	0.25	0.44	0.44	0.20	0.24	0.20	0.09	0.11	0.27	0.10
Al ₂ O ₃	2.79	2.20	1.73	2.74	1.83	1.57	1.21	1.41	1.45	2.31	1.99	0.92	0.16	2.38	0.45	5.63	0.52	4.76	2.96	0.30	2.39
As ₂ O ₅	2.97	3.29	3.71	5.87	3.32	3.68	3.20	3.61	6.86	6.31	4.63	2.72	1.63	2.65	3.70	3.24	2.06	3.18	2.64	2.19	2.66
MgO	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
ZnO	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	0.15	<0.15
Fe ₂ O ₃	80.80	79.97	75.25	71.89	78.50	80.40	80.06	80.50	73.42	71.35	74.31	78.08	78.71	78.25	76.70	74.40	78.28	71.61	75.18	78.60	76.59
Cr ₂ O ₃	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07
CaO	<0.05	<0.05	<0.05	0.17	0.30	0.16	0.25	0.21	<0.05	<0.05	0.08	0.08	0.08	0.14	0.11	0.06	<0.05	<0.05	0.09	0.08	<0.05
P ₂ O ₅	0.72	0.77	0.32	0.25	0.38	0.41	0.45	0.39	0.17	0.28	0.44	0.43	0.91	0.71	0.54	0.52	0.65	0.29	0.54	0.73	0.49
TiO ₂	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	0.06
NiO	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08
K ₂ O	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
MnO	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	0.09	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07
Total	87.57	86.54	81.26	81.06	84.69	86.42	85.46	86.42	82.00	80.40	81.66	82.48	81.93	84.58	81.80	84.08	81.72	79.93	81.52	82.31	82.29

Apêndice F

Cabral et al. (2020) –
First evidence for Neoproterozoic magmatism in the
Quadrilátero Ferrífero of Minas Gerais, Brazil, and
geotectonic implications



First evidence for Neoproterozoic magmatism in the Quadrilátero Ferrífero of Minas Gerais, Brazil, and geotectonic implications

Alexandre Raphael Cabral^{a,b,*}, Armin Zeh^c, Miguel Tupinambá^d, Júlia Pimenta^e

^a Centro de Pesquisa Professor Manoel Teixeira da Costa, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil

^b Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil

^c Institut für Angewandte Geowissenschaften, Mineralogie und Petrologie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Adenauerring 20b, Geb. 50.40, 76131, Karlsruhe, Germany

^d Tektos-Geotectonic Research Group, Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 20550-050, Rio Janeiro, RJ, Brazil

^e Departamento de Geologia (Degeo), Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Campus Morro do Cruzeiro s/n, Ouro Preto, MG, 35400-000, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Neoproterozoic magmatism
Quadrilátero Ferrífero
Minas Gerais
Zircon geochronology
Hf isotopes

ABSTRACT

A decimetre-thick, deeply weathered sill intrusive in the Itabira iron formation and exposed at the historical Veloso underground mine in Ouro Preto, Minas Gerais, contains three populations of magmatic zircon grains: (i) xenocrysts with Archaean Pb–Pb and Hf model ages; (ii) xenocrysts of Palaeoproterozoic crystallisation ages of ca. 2200 Ma, with superchondritic $\epsilon\text{Hf}_{2.2\text{ Ga}}$ values between 1.5 and 11.6; (iii) autocrysts and overgrowths formed at ca. 620 Ma, with $\epsilon\text{Hf}_{0.62\text{ Ga}}$ values between -17.6 and 11.5 (mean = 1.5 ± 6.9 , $n = 15$). Furthermore, there is evidence for zircon age reset at ca. 565 Ma. The three magmatic zircon populations indicate that the sill emplaced during the Neoproterozoic and probed different magmatic sources at depth, comprising anatectically reworked Palaeoproterozoic and Archaean felsic rocks. Variable Hf-isotope compositions of zircon rims and whole-rock geochemical data additionally suggest a hybrid origin for the sill magma. Our results provide the first evidence that the southern edge of the Quadrilátero Ferrífero is underlain not only by Archaean, but also by juvenile Palaeoproterozoic rocks, similar to those exposed in the adjacent Mineiro belt, and that the latter became accreted to the São Francisco craton prior to lower crustal anatexis during an early extension at ca. 620 Ma.

1. Introduction

The Quadrilátero Ferrífero of Minas Gerais is a world-class mineral province, famous for its deposits of gold and iron ore. The province comprises the southernmost part of the São Francisco craton (Almeida, 1977), consisting of greenstone belts and felsic magmatic rocks that span formation ages from ca. 3.2 to ca. 2.8 Ga (e.g., Lana et al., 2013), and the supracrustal rocks of the Minas Supergroup (Dorr, 1969). Its margins were affected by two tectono-metamorphic overprints, one during a Palaeoproterozoic orogeny at about 2.0 Ga, the other during the Brasiliano event at ca. 0.6 Ga. The Palaeoproterozoic orogeny, also known as the Minas orogeny (Teixeira et al., 2015), is marginally recorded in the Quadrilátero Ferrífero by radiometric dating of a variety of rocks and minerals: the ca. 2.18-Ga protolith age of the Sítio Largo amphibolite (Cabral and Zeh, 2015a), a Sm–Nd garnet–muscovite

whole-rock isochron age of 2.01 ± 0.07 Ga (sillimanite–garnet–muscovite schist; Marshak et al., 1997), and authigenic rutile of ca. 2.2 Ga in quartzite of the Moeda Formation (Zeh et al., 2018). However, the age interval of the Palaeoproterozoic orogeny is widespread in the Mineiro belt, which limits the Quadrilátero Ferrífero to the south and west (Teixeira and Figueiredo, 1991; Noce et al., 2000; Ávila et al., 2010, 2014; Cardoso et al., 2019). This belt encompasses juvenile and crustal rocks that crystallised between 2.47 and 2.12 Ga (Ávila et al., 2010; Teixeira et al., 2015; Barbosa et al., 2019), and metasedimentary rocks deposited mainly after 2.07 Ga and locally intruded by granodioritic dykes at 1.86 Ga (Cabral et al., 2019). Conversely, Brasiliano-related magmatism of Neoproterozoic age has not been recorded in the Mineiro belt (Teixeira et al., 2015).

In the Quadrilátero Ferrífero, Neoproterozoic ages are known from: (i) isotopic resetting of minerals in gneiss and igneous rocks, yielding

* Corresponding author. Centro de Pesquisa Professor Manoel Teixeira da Costa, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil.

E-mail address: arcab@ufmg.br (A.R. Cabral).

<https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102844>

Received 20 January 2020; Received in revised form 24 August 2020; Accepted 24 August 2020

Available online 27 August 2020

0895-9811/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Rb–Sr and K–Ar ages between 550 and 450 Ma (Herz, 1970; Cordani et al., 1980; Noce, 2000); (ii) hydrothermal minerals from veins, such as biotite, muscovite, xenotime, monazite and rutile; the Ar–Ar ages of biotite and muscovite, and the U–Pb ages of xenotime, monazite and rutile vary from 520 to 485 Ma (Chauvet et al., 2001; Cabral and Zeh, 2015b; Martins et al., 2016; Gonçalves et al., 2019); (iii) metamorphic zircon and rutile ages of 500 Ma in the Sítio Largo amphibolite (Cabral and Zeh, 2015a). The final stage of the Brasiliano event (550–500 Ma) was a collisional orogeny that contributed to the assembly of West Gondwana (Brito Neves and Cordani, 1991; Alkmim et al., 2001; Cordani et al., 2003). Its collisional nature left little room for intracratonic accretion of juvenile material.

Currently, there is no evidence of any sill- or dyke-forming magmatism related to the Neoproterozoic–Cambrian Brasiliano event in the Quadrilátero Ferrífero. Here, we present the first record of such a sill in the Quadrilátero Ferrífero and provide evidence about its magmatic source(s), based on detailed backscattered-electron (BSE) imaging in combination with in situ U–Th–Pb and Hf-isotope analyses of zircon grains. Finally, we discuss the implications of our finding for the tectono-metamorphic evolution of the Quadrilátero Ferrífero.

2. Geological setting

Decimetre-thick layers of whitish, clayish material, resembling deeply weathered volcanic rock, were found within the Cauê Itabirite (Dorr, 1969), or Itabira iron formation (Harder and Chamberlin, 1915). The term itabirite refers to a laminated to banded, metamorphosed rock that is composed essentially of quartz and hematite, and locally magnetite (Dorr, 1969). The itabirite unit is a banded iron formation, the deposition of which is constrained at 2.65 Ga by U–Pb zircon dating (Cabral et al., 2012). This depositional age, however, is not consensual because it contradicts a Pb–Pb isochron age of 2.42 Ga for the overlying dolomitic rocks of the Gandarela Formation (Babinski et al., 1995). Given the mobility of Pb under diagenetic conditions under which dolomitisation evolves (e.g., Warren, 2000), the 2.42-Ga age records, at best, the time of late diagenesis. The Itabira iron formation grades downwards into the Batatal Formation, a pelitic unit. The latter has either interfingering or intergradational contacts with the basal Moeda Formation, which contains quartzite and minor metaconglomerate. Deposition of the Moeda clastic sediments occurred between 2.68 and 2.62 Ga ago, based on U–Pb dating of detrital zircon (Koglin et al., 2014; Zeh et al., 2018 – see discussion therein on younger ages, which perhaps reflect Pb loss from detrital zircon). The depositional age of the Moeda Formation is further constrained by cross-cutting pegmatite dykes whose maximum crystallisation age is estimated at 2.61 Ga (Noce et al., 1998). The depositional timing of the Moeda Formation probably overlapped that of the Itabira iron formation (Cabral et al., 2012). For a different view on the maximum depositional age of the Moeda Formation, readers are referred to Hartmann et al. (2006) and Dopico et al. (2017). The Moeda Formation, at the base of which is a Witwatersrand-like metaconglomerate (Minter et al., 1990), rests unconformably on rocks of the Archaean Rio das Velhas greenstone belt (Dorr, 1969; Baltazar and Zucchetti, 2007).

The Itabira iron formation grades upward into dolomitic rocks of the Gandarela Formation, which is disconformably overlain by dominantly clastic metasedimentary rocks of the Piracicaba Group (Harder and Chamberlin, 1915; Dorr, 1969). The uppermost unit of the Piracicaba Group, the Sabará Formation (Gair, 1958), was raised to group category (Renger et al., 1994). The Sabará Group, originally regarded as a eugeosynclinal (Dorr, 1969; Barbosa, 1979), is now thought to represent a foreland basin during the Palaeoproterozoic orogeny (Alkmim and Marshak, 1998; Reis et al., 2002), for which the maximum depositional age is ca. 2.12 Ga (U–Pb dating of detrital zircon, Machado et al., 1992).

All the aforementioned units, from the Moeda Formation at the base to the Sabará Group at the top, comprise the Minas Supergroup. This supergroup records overprints from two major orogenic events: the

~2.1-Ga Palaeoproterozoic event, also known as the Minas orogeny (Teixeira et al., 2015); and the ~0.6-Ga Brasiliano event. The former left an aureole-like overprint on the Sabará Group – i.e., a sillimanite–garnet–muscovite schist with a Sm–Nd age of 2.01 ± 0.07 Ga (Marshak et al., 1997). Mafic magmatism related to the Palaeoproterozoic event in the Quadrilátero Ferrífero is expressed as the Sítio Largo amphibolite (Fig. 1; Cabral and Zeh, 2015a), which rests on the Itabira iron formation over an unconformity (Reeves, 1966). Magmatic zircon cores from this 400-m-thick amphibolite, interpreted as a meta-volcanic sequence, yielded a minimum U–Pb age of 2.18 Ga for the protolith crystallisation, whereas both metamorphic zircon rims and rutile gave U–Pb ages of ca. 500 Ma for the amphibolite-facies metamorphic overprint (Cabral and Zeh, 2015a). Regional synclines, such as the Dom Bosco syncline (Fig. 1), can be understood as keels resulting from the Palaeoproterozoic emplacement of Archaean domes – e.g., the Bação dome (Alkmim and Marshak, 1998) – or as their reactivation during the Palaeoproterozoic event (Cutts et al., 2019). Alternatively, dome emplacement and regional synclines could have evolved during the Brasiliano shortening event (Hippert and Davis, 2000).

Away from the aureole-like overprint along the contact with granitic–gneissic domes, greenschist-facies mineral assemblages trace an eastward increase of metamorphic grade in the supracrustal rocks of the Minas Supergroup (Herz, 1978), from grunerite and cummingtonite zones to actinolite and tremolite–anthophyllite zones in the eastern Quadrilátero Ferrífero (Pires, 1995). The latter two metamorphic zones cover the eastern high-strain domain (Rosière et al., 2001), which is characterised by west-verging thrust and strike-slip faults, such as the Fazendão front and the Engenho fault, respectively (Fig. 1). The west-verging tectonic overprint generated tight to isoclinal folds and penetrative fabrics that have been ascribed to the Brasiliano event – i.e., phyllitic cleavage, mylonitic foliation, stretching lineation (Chemale et al., 1994; Alkmim and Marshak, 1998). The Brasiliano overprint on the Quadrilátero Ferrífero rocks is defined by the isotopic resetting of pre-existing minerals between 550 and 450 Ma ago (Herz, 1970; Cordani et al., 1980; Noce, 2000), as well as by newly formed minerals in hydrothermal veins between 520 and 485 Ma ago (Chauvet et al., 2001; Cabral and Zeh, 2015b; Martins et al., 2016).

3. Sample material and sample-site geology

Three samples of whitish rock that looks like weathered volcanic material were collected from a historical underground gold mine, known as Veloso (Velozo – Eschwege, 1833). The Veloso mine is located on the southern limb of the Mariana anticline, the core of which comprises basement rocks of the Minas Supergroup – i.e., the Rio das Velhas Supergroup and the Bação dome. The mine adit was driven into itabirite, the characteristic rock of the Itabira iron formation (Cauê Itabirite). The adit exposes three whitish layers that run parallel to the host itabirite. The whitish layers are a decimetre in thickness (Fig. 2), except at a fold hinge where its thickness attains about 1 m. The whitish rock is unctuous and friable, and shows phyllitic cleavage. The latter is prominently developed as densely spaced axial-plane cleavage in a hinge domain of an isoclinal fold. The host itabirite has a penetrative tectonic foliation that is defined by the planar arrangement of platy hematite.

4. Methods

4.1. Chemical analysis

Weathered-rock samples were dried overnight at ~60 °C and then ground in an agate mill. Aliquots for whole-rock chemical analyses were submitted to Bureau Veritas Commodities Canada Ltd., Vancouver. Major- and trace-element concentrations were determined by a combination of ICP–OES and ICP–MS techniques, aqua-regia digestion and lithium-borate fusion. A Leco infrared carbon–sulfur analyzer was used

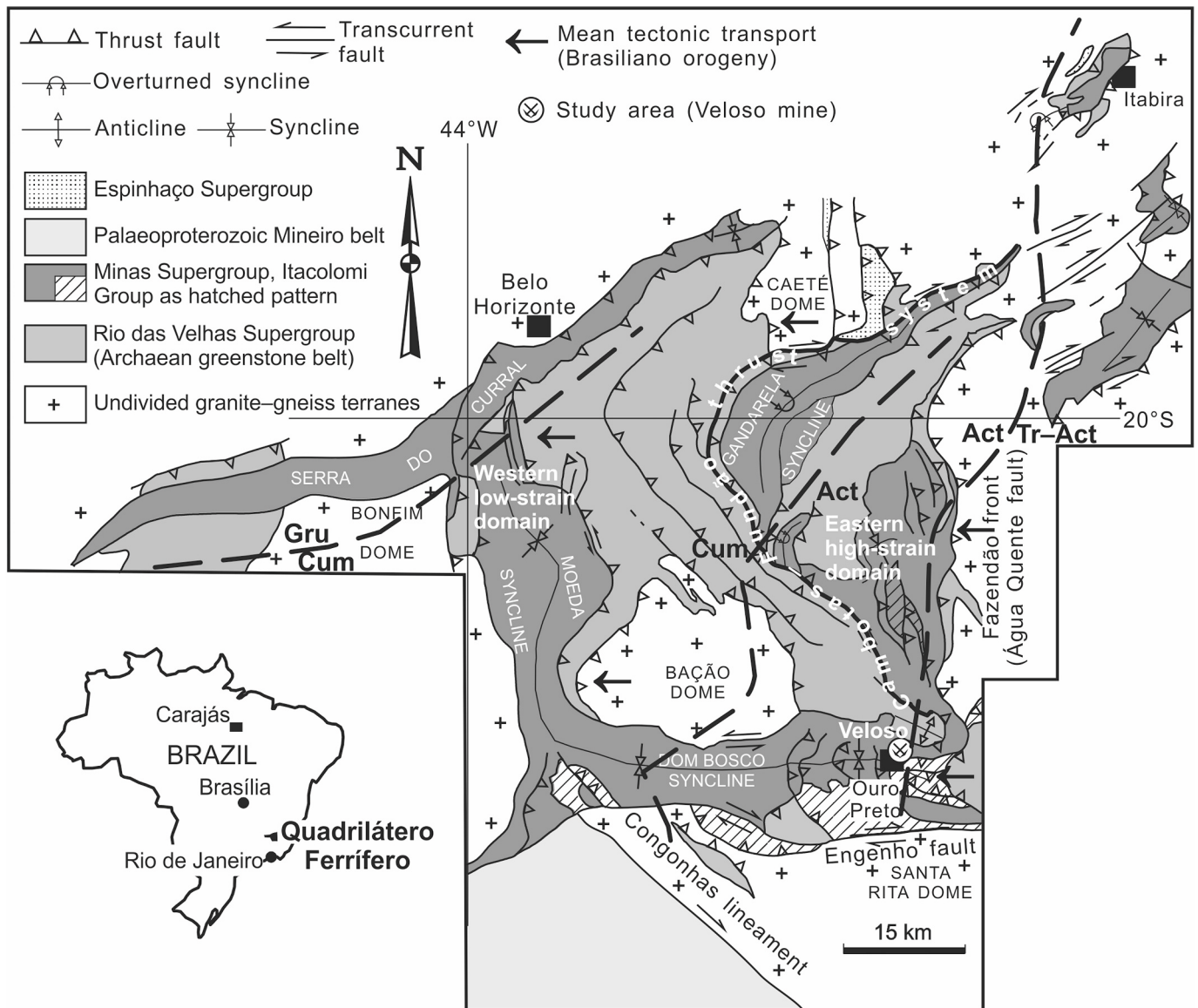


Fig. 1. Geological overview of the Quadrilátero Ferrífero (adapted from Harder and Chamberlin, 1915; Dorr, 1969; Rosière et al., 2001). The study area is a historic underground gold mine, Veloso, in Ouro Preto. Metamorphic zones, based on the distribution of amphibole minerals in itabirite (Pires, 1995), are as follows: Gru – grunerite; Cum – cummingtonite; Act – actinolite; Tr-Act – tremolite-actinolite. The Palaeoproterozoic Mineiro belt, a Palaeoproterozoic accretionary terrane, is located south of the Engenho fault and west of the Congonhas lineament.

to measure contents of total organic carbon (TOC) and total sulfur (TS). Whole-rock chemical results are reported in Electronic [Supplementary Table S1](#).

4.2. Heavy-mineral concentration

One sample, VEL-02, of approximately 5 kg was selected for heavy-mineral concentration. In order to avoid cross-contamination, no crusher was used to disaggregate the sample; due to its friability, a slurry was manually prepared and then sieved, employing disposable sieves, to obtain a grain-size fraction between 50 μm and 250 μm . Subsequently, heavy minerals were concentrated by means of a Wilfley table. The heavy-mineral concentrate was then put through a column of heavy liquid (bromoform) and a Frantz isomagnetic separator. Zircon grains were recovered by hand picking under ethanol, mounted in epoxy, ground to expose their central parts, and polished for backscattered-electron (BSE) imaging.

4.3. Measurements for U–Th–Pb isotopes

Measurements for U, Th and Pb isotopes were carried out with a ThermoScientific Element 2 sector field-inductively coupled plasma-mass spectrometer (SF-ICP-MS), coupled to a Resolution M-50 (Resonetics) 193-nm ArF excimer laser (ComPexPro 102F, Coherent) system at the Goethe-University Frankfurt, Germany, following the method described in Gerdes and Zeh (2006, 2009). Data were acquired with 20- and 21-s measurements for background and sample ablation, respectively. Laser spot size was 26 μm for unknowns and primary reference material (zircon GJ1), as well as secondary reference materials (zircon BB, Plesovice and OG1). Ablation was performed in a He stream (0.33 L/min), which was mixed directly after the ablation cell with N_2 and Ar, 0.006 L/min and 0.89 L/min, respectively, prior to introduction into the Ar plasma of the SF-ICP-MS. Signal was tuned for maximum sensitivity for Pb and U while keeping oxide production, monitored as $^{254}\text{UO}/^{238}\text{U}$, below 0.3%. The sensitivity achieved was in the range of



Fig. 2. Photograph looking E of a decimeter-thick, whitish layer of clayish, unctuous and friable material. The whitish layer, exposed along the main adit to the auriferous lode of the historic Veloso deposit (Eschwege, 1833), is hosted in itabirite of the Itabira iron formation (Cauê Itabirite). This layer provided sample VEL-02 from which zircon grains were recovered.

9400 cps($\mu\text{g/g}$)⁻¹ for ²³⁸U with a 33- μm spot size, at 5.5 Hz and about 3.5-J/cm² laser energy. The typical penetration depth was about 15 μm (spot-size dependent). Raw data were corrected offline for background signal, common Pb, laser-induced elemental fractionation, instrumental mass discrimination, and time-dependent elemental fractionation of Pb/U using an in-house MS Excel© spreadsheet program (Gerdes and Zeh, 2006, 2009). A common-Pb correction was carried out based on the interference- and background-corrected ²⁰⁴Pb signal, which mainly results from ²⁰⁴Hg in the carrier gas, and a model Pb composition (Stacey and Kramers, 1975). Calculated common-²⁰⁴Pb contents in samples were mostly <0.4% of the total ²⁰⁶Pb, but in rare cases exceeded 3%. Laser-induced elemental fractionation and instrumental mass discrimination were corrected by normalisation to the reference zircon GJ-1 (Jackson et al., 2004), as well as inter-elemental fractionation (²⁰⁶Pb*/²³⁸U) during sample ablation. Corrected drift during analytical sessions was between 2 and 5%. Reported uncertainties (2 σ) of the ratio were propagated by quadratic addition of the external reproducibility (2 SD), obtained from the reference zircon GJ-1 (for results, see Electronic Supplementary Table S2), and from the within-run precision of each analysis (2 SE; standard error).

For the ratio ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, we used a ²⁰⁷Pb-signal-dependent uncertainty propagation (Gerdes and Zeh, 2009). The ratio ²⁰⁷Pb/²³⁵U is derived from the normalised and error-propagated ratios ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb* and ²⁰⁶Pb*/²³⁸U, assuming a natural abundance ratio of ²³⁸U/²³⁵U = 137.88 and the uncertainty derived by quadratic addition of the propagated uncertainties of both ratios. Analytical results are presented in Table S2. Accuracy was verified by analyses of three secondary reference materials, which yielded Concordia ages for the BB zircon of 559.0 $\pm$ 4.9 Ma (MSWD_{C+E} = 0.16, Probability_{C+E} = 0.98, n = 14; C.+E. = concordance and equivalence), the Plesovice zircon of 337.6 $\pm$ 2.7 (MSWD_{C+E} = 0.29, Probability_{C+E} = 0.99, n = 11), and the OG1 zircon of 3465 $\pm$ 8 Ma (MSWD_{C+E} = 0.37, Probability_{C+E} = 0.99, n = 12), in agreement with the quoted LA-ICP-MS values of 562 $\pm$ 9 Ma for the BB zircon (²⁰⁶Pb/²³⁸U; Santos et al., 2017), with the quoted TIMS values of 337 $\pm$ 0.37 Ma for the Plesovice zircon (Sláma et al., 2008), and the OG1 zircon (3465.4 $\pm$ 0.6 Ma, Stern et al., 2009). Data were plotted using the software ISOPLOT (Ludwig, 2001).

4.4. Measurements for Lu–Hf isotopes

Measurements for Lu and Hf isotopes were performed with a

Thermo-Finnigan NEPTUNE multicollector ICP-MS at the Goethe-University Frankfurt, coupled to the same laser as described in the U–Pb method (see section above). Analytical results are shown in Electronic Supplementary Table S3. Quoted uncertainties are quadratic additions of the within-run precision of each analysis and the reproducibility of the reference material zircon GJ1. Accuracy and external reproducibility of the method were verified by repeated analyses of reference materials, the zircon GJ-1 and Temora2, which yielded ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf of 0.282000 $\pm$ 0.000034 (2SD, n = 40), and of 0.282676 $\pm$ 0.000036 (n = 40), respectively (Table S3), values that are within the range of solution mode data of Woodhead and Hergt (2005), and Gerdes and Zeh (2006).

For calculation of the epsilon Hf (ϵHf_t), the chondritic uniform reservoir (CHUR) was employed as recommended by Bouvier et al. (2008; ¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf and ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf of 0.0336 and 0.282785, respectively), and a decay constant of 1.867×10^{-11} (Scherer et al., 2001). Initial ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf_i and ϵHf_t for all zircon domains analysed here were calculated using their respective ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb ages. Depleted-mantle (DM) hafnium model ages (T_{DM}) were obtained with DM values of ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf = 0.283294 and ¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf of 0.03933 (Blichert-Toft and Puchtel, 2010), which correspond to a straight DM-evolution line of $\epsilon\text{Hf}_{\text{(today)}} = +18$ and $\epsilon\text{Hf}_{(4.558\text{Ga})} = 0$. Model ages were calculated considering the ¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf value of each spot for the time since zircon crystallisation, and ¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf = 0.0113 for the average continental crust (mean of Taylor and McLennan, 1985; Wedepohl, 1995).

5. Results

5.1. Petrography and whole-rock geochemistry

The whitish, itabirite-hosted, sill-like layers are made up of quartz and kaolinite-like material (Fig. 3a and b), and subordinate amounts of ilmenite (5–10 modal %) and martitic hematite (10–15 modal %). Ilmenite is disseminated in the rock matrix, whereas martitic hematite occurs as porphyroclasts (Fig. 3c). The adjective martitic refers to hematite pseudomorphs after magnetite. Quartz occurs as trails in pressure-shadow domains around porphyroclasts of martitic hematite and as ribbons in the rock matrix. Such trails and ribbons of quartz and partially altered biotite define the foliation in the massive, fine-grained, kaolinite-like matrix (Fig. 3a and b). Tourmaline is a rarely observed, but remarkable mineral in the whitish rock, suggesting that the sill was affected by a tourmaline-forming hydrothermal overprint, which might have caused a substantial change in the primary chemical composition of the sill.

Compositionally, the whitish rock has SiO₂ and Al₂O₃ contents between approximately 48 and 54 wt%, and between 22 and 25 wt%, respectively (n = 3, Table S1). The SiO₂ and Al₂O₃ contents do not correspond to those on a H₂O-free basis – i.e., LOI values are between 8.3 and 9.7 wt%. Its TiO₂ values are essentially constant at 4.2 wt%. The relatively high Fe contents, expressed as total Fe₂O₃ between 9.5 and 12.1 wt%, contrast with generally low abundances of MgO, CaO, Na₂O and K₂O. One sample of the whitish rock has maximum values of 0.1 wt % MgO and 0.9 wt% K₂O. Whole-rock Zr and V contents vary between 394 and 428 ppm, and 188 and 256 ppm, respectively.

5.2. Zircon

About 100 zircon grains were recovered from one of the whitish layers, sample VEL-02. The grains show a wide range of sizes, from approximately 50 to 250 μm in length. Their shapes are either stubby or elongated. Under the microscope, most crystals appear euhedral and all show slightly rounded edges. Internal microstructures, as revealed by BSE images, are variable. About one fifth of the zircon grains exhibit, if any, weak oscillatory zoning (grains a426, a450, a453; Fig. 4), whereas about four fifths of the grains have large rounded cores, with or without oscillatory zoning. Such cores are surrounded by relatively thin rims,

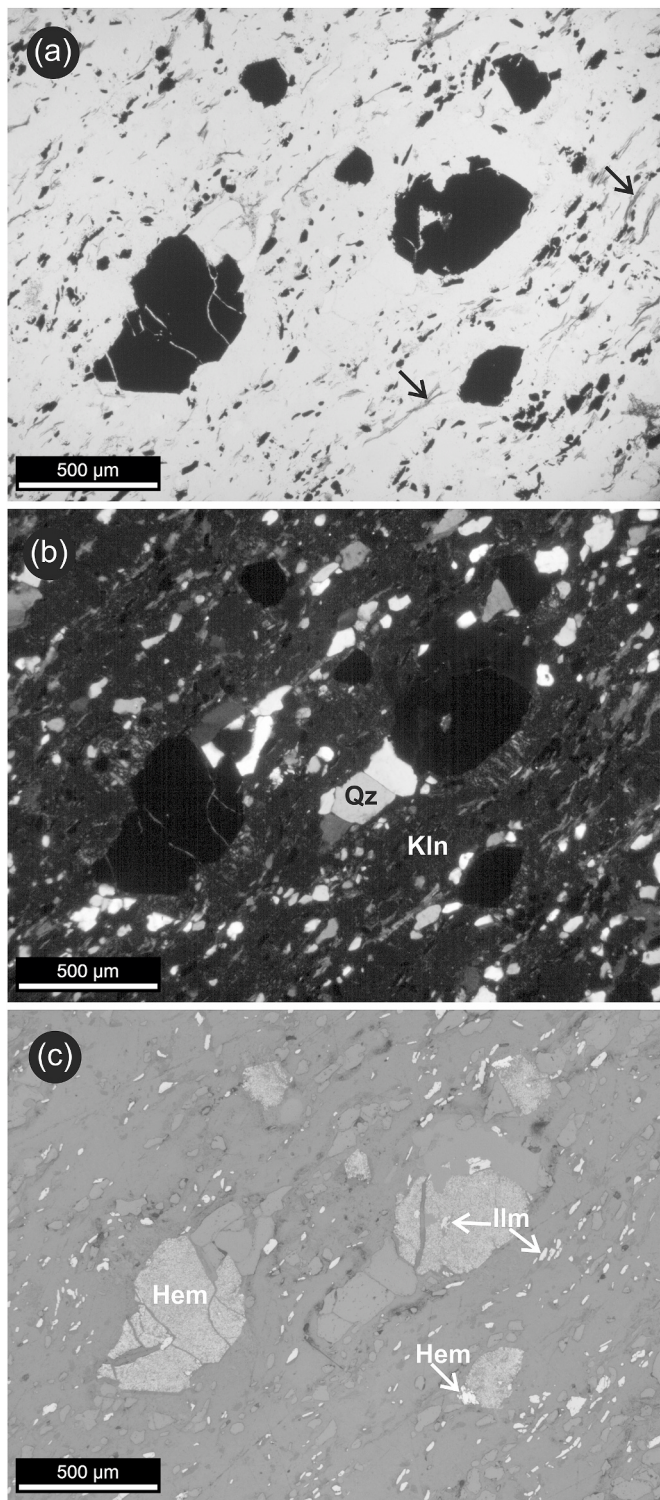


Fig. 3. Photomicrographs of a sill-like, whitish layer hosted in itabirite (Fig. 2). (a) Opaque porphyroclasts are surrounded by foliation-forming opaque platelets in a transparent matrix. Arrows indicate altered biotite (transmitted, plane-polarised light). (b) Same field of view as in a, under crossed polars: recrystallised quartz (Qz) occurs in pressure-shadow domains on the opaque porphyroclasts and as ribbons that define the tectonic foliation in the kaolinite (Kln) matrix. (c) Same field of view as in a, under reflected light: the opaque porphyroclasts consist of coarse- and fine-grained hematite (Hem) after magnetite, whereas the opaque platelets are ilmenite (Ilm).

1–20 µm in width, which appear brighter or darker than the cores in BSE images. A few of such rims have oscillatory zoning (a446, a568; Fig. 4). Only a few grains have large rounded cores surrounded by wide rims (20–60 µm; a561–562, a555–a557; Fig. 4). Some rims show both pronounced oscillatory zoning and gradual change in BSE brightness from bright to dark (grain a446; Fig. 4), and others no zoning (grain a429, a557; Fig. 4).

Measurements for U–Pb isotopes of 65 zircon grains and domains yielded a wide range of ages, from Archaean at 3116 Ma to Neoproterozoic at 565 Ma, whereby three groups can be distinguished: Group 1 comprises zircon cores that gave $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages between >2410 and 3116 Ma (always discordant; some with oscillatory zoning); Group 2 encompasses zircon cores that yielded Palaeoproterozoic U–Pb ages of ca. 2200 Ma (upper-intercept $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ age of 2214 ± 19 Ma; Fig. 5a); Group 3 constitutes zircon cores and rims of Neoproterozoic age ($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages between 565 and 657 Ma; $n = 28$), 17 of which provided a Concordia age of 618 ± 2 Ma (Fig. 5b). With the exception of 6 rim domains of Group 3 that have very low Th/U ratios, between 0.01 and 0.08, all three groups have zircon Th/U ratios that are higher than 0.1 (Fig. 6a).

The three zircon groups are also distinguished on the basis of Hf-isotope systematics (Fig. 6b). Group-1 zircon grains have the oldest $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages of >2400 Ma (degree of concordance between 45% and 87%; Table S2), and the lowest initial $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios, between 0.28060 and 0.28104, corresponding to subchondritic ϵHf_t values between –21.1 (45% concordance) and –1.0 (87% concordance), and two-stage Hf model ages (T_{DM}) between 3.25 Ga and 4.05 Ga. Group-2 zircon grains are Palaeoproterozoic, ca. 2200 Ma old (microanalyses with degree of concordance between 95% and 105%), and are characterised by higher initial $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios, between 0.28141 and 0.28170 (mean = 0.28154 ± 0.00012 , 2 S.D. – standard deviation, $n = 17$), equivalent to superchondritic ϵHf_t values between 1.5 and 11.6 (ϵHf_t mean = 5.7 ± 4.0), and two-stage Hf model ages between 2.09 and 2.64 Ga (T_{DM} mean = 2.40 ± 0.22 Ma). Group-3 zircon is Neoproterozoic (microanalyses with degree of concordance between 95% and 105%), with a wide range of initial $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios from 0.281902 to 0.282721 – i.e., 29 epsilon units. Based on combined microstructural and isotopic characteristics, three subgroups can be distinguished (Fig. 6, Table S3). Zircon grains of group 3A show higher initial $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios (0.28225–0.28271, $n = 17$, either autocrusts or overgrowths around Palaeoproterozoic and Archaean cores), compared to group 3B (0.282086–0.281902, $n = 2$, cores), and group 3C (0.281455–0.281556, $n = 2$, rims around Archaean cores). Most analyses of group-3A zircon have initial $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios of 0.28251 ± 0.00009 (2 S.D., $n = 14$), corresponding to mean $\epsilon\text{Hf}_t = 3.8 \pm 3.3$, and mean $T_{\text{DM}} = 1.25 \pm 0.17$ Ga. Only one autocrust has a significantly higher initial $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratio of 0.282721 ($\epsilon\text{Hf}_{0.62\text{Ga}} = 11.5$, $T_{\text{DM}} = 0.84$ Ga), and two grains show lower initial $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratio of 0.282249 and 0.282354 ($\epsilon\text{Hf}_{0.62\text{Ga}} = -1.4$ and -5.2 , $T_{\text{DM}} = 1.53$ and 1.73 Ga). The $\epsilon\text{Hf}_{0.62\text{Ga}}$ values of the group-3A zircon are higher and their Hf model ages younger than those obtained from group-3B zircon ($\epsilon\text{Hf}_{0.62\text{Ga}} = -10.7$ and -17.6 , $T_{\text{DM}} = 2.03$ and 2.38 Ga), as well as group-3C zircon ($\epsilon\text{Hf}_{0.62\text{Ga}} = -29.5$ and -33.1 , $T_{\text{DM}} = 3.01$ and 3.19 Ga).

6. Discussion

6.1. Nature of whitish layers

The sill-like layers of whitish rock consist of a kaolinite-like matrix in which quartz is a major mineral. The rock likely had feldspar as a major constituent, but it was extensively altered to clay. The whitish layers could thus be considered to have originally a granitic composition – i.e., *sensu lato* granite (Pearce et al., 1984). However, the whole-rock SiO_2 contents are too low for an acid rock, rather pointing to a basic or intermediate protolith. In that case, the quartz abundance could have been

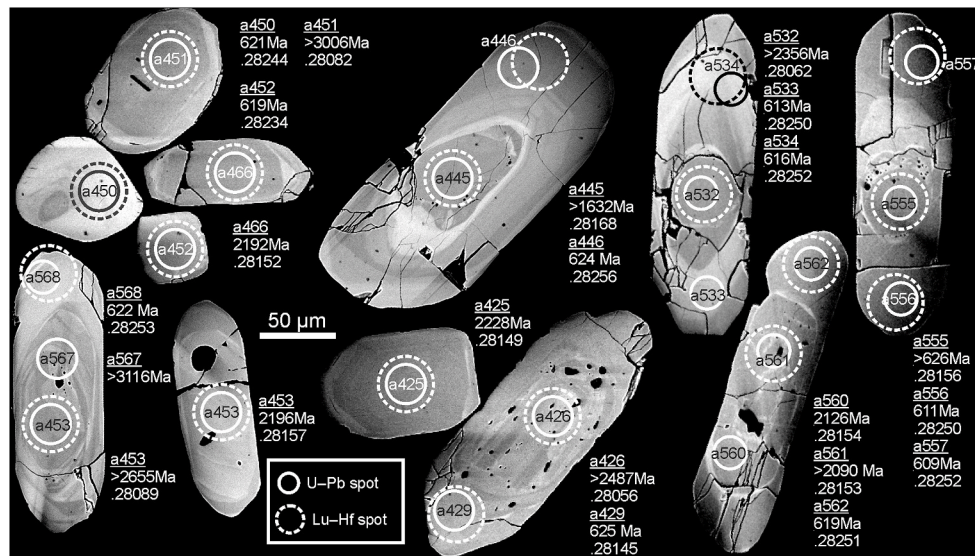


Fig. 4. Backscattered-electron images of zircon grains that were recovered from a sill-like intrusion hosted in itabirite (Fig. 2).

associated with the excess of silica from the alteration of labradorite to kaolinite, and the quartz grains and ribbons formed during the greenschist-facies metamorphic overprint. This possibility finds additional support in the relatively high contents of Fe, Ti and V.

The hydrothermal alteration, as reflected by the presence of tourmaline, and tectonic overprint obscured the nature of the sill-like layers in such a way that their protolith cannot be identified with certainty. The two scenarios, of an acid or a basic protolith, are conflicting. The dualism of scenarios, in particular the relatively high contents of Fe, Ti and V, suggests that the sill-like layers represent hybrid magma, formed by mixing of crust- and mantle-derived melts at depth. This interpretation is in line with the results of zircon dating and Hf isotopes. These data not only provide evidence for the assimilation of Archaean and Palaeoproterozoic felsic rocks, but also for new formation of Neoproterozoic autocrusts and overgrowths of group-3A zircon within an isotopically heterogeneous magma, as indicated by the wide variation in $\epsilon\text{Hf}_{0.62\text{Ga}}$ values between -5.3 and 11.6 (for further explanations, see next section).

6.2. Timing and nature of zircon formation

Combined results of BSE imaging, U-Pb dating and Hf isotopes suggest that zircon in the whitish sill was formed during at least three different events: a Neoproterozoic event at ca. 620 Ma; a Palaeoproterozoic event at ca. 2200 Ma; and an Archaean period between >2400 and 3116 Ma. Zircon crystallisation during all three events is supported by significant differences in initial $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios, which are the highest in zircon grains (or overgrowths) of Neoproterozoic age (group 3A), and stepwise lower in the zircon grains of Palaeoproterozoic and Archaean age (Fig. 6c). These differences require that zircon formation occurred in different geochemical environments with respect to Hf-isotope compositions, during all three events.

The finding of zircon grains and domains of Neoproterozoic age, but with a wide range of $\epsilon\text{Hf}_{0.62\text{Ga}}$ values (Fig. 6a) has at least two different reasons. Group-3A zircon autocrusts and rims with the highest $\epsilon\text{Hf}_{0.62\text{Ga}}$ values, between -5.2 and 11.5 , were formed in an isotopically heterogeneous magma, which resulted from partial melting of Archaean and Palaeoproterozoic felsic rocks and mixing with a mafic melt at depth, as suggested by the whole-rock geochemical data of the sill. In contrast, group-3B zircon cores and group-3C zircon rims, respectively with $\epsilon\text{Hf}_{0.62\text{Ga}}$ between -10.7 and -17.6 , and between -29.5 and -33.1 , more likely originated from pseudomorphic alteration of older grains, causing complete Pb loss at 620 Ma, while leaving the primary Hf-

isotope compositions unchanged. Such a behaviour – i.e., the uncoupling between U-Pb age and Hf-isotope composition – is well known from several studies on ortho- and paragneissic rocks of different grades of metamorphism (e.g., Gerdes and Zeh, 2009; Zeh et al., 2010a,b; Zeh and Gerdes, 2014; Zeh et al., 2014).

The oscillatory zoning patterns of some zircon cores and overgrowths (Fig. 4), and commonly high Th/U ratios (>0.1 , Fig. 6a), additionally hint that zircon crystallisation took place in a melt phase during all three events. These lines of evidence have two implications: (i) the Concordia age of 618 ± 2 Ma represents the crystallisation age of the magma, which intruded the Itabira iron formation in the Neoproterozoic; (ii) the two older zircon populations are xenocrysts that were entrained by the magma either from its source or *en route* to the upper crust. The ^{206}Pb – ^{238}U age of 565 ± 14 Ma, obtained from a single zircon autocrust (a428; Table S2), is assumed to result from Pb loss after zircon growth, and the older age of 657 Ma (grain a564) from an inherited component.

The occurrence of zircon overgrowths around both Palaeoproterozoic and Archaean zircon xenocrysts, as recorded in Fig. 4, further suggests that the source region of the Neoproterozoic magma underwent only a low degree of melting, preventing a thorough dissolution of older zircon populations. Such zircon overgrowths are typical of metasedimentary rocks and/or orthogneisses that experienced anatexis at lower-to mid-crustal levels ($T = 650$ – 750 °C), in agreement with experimental results (Watson and Harrison, 1983). Zircon overgrowths are recorded from several gneissic terranes – e.g., the Archaean to Palaeoproterozoic Limpopo belt of South Africa (Gerdes and Zeh, 2009; Zeh et al., 2010a; Millonig et al., 2010), the Pan-African granitic rocks of the Saldania belt of South Africa (Villaros et al., 2012), and the Variscan Mid-German Crystalline Rise (Zeh et al., 2001, 2003).

Crustal anatexis at ca. 620 Ma is also compatible with the relatively low $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios of most Neoproterozoic zircon grains (group 3A), in comparison with Palaeoproterozoic zircon grains (Fig. 6c). These lower $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios could be explained by co-genetic garnet formation during lower crustal anatexis, causing fractionation of Lu from Hf (Salter and Hart, 1989; Johnson et al., 1996).

The age data and zoning patterns of the zircon xenocrysts further indicate that the source of the Neoproterozoic melt consisted dominantly of Palaeoproterozoic igneous rocks, which emplaced between 2175 and 2253 Ma (mainly at 2210 Ma). Their mainly superchondritic ϵHf_i of 5.8 ± 2.4 and Hf model age of 2.40 ± 0.12 Ga suggest that these igneous rocks originated from melting of a juvenile (hydrated) mafic crust, which was extracted from a depleted mantle source immediately prior to zircon crystallisation. It is pertinent to note that rocks with

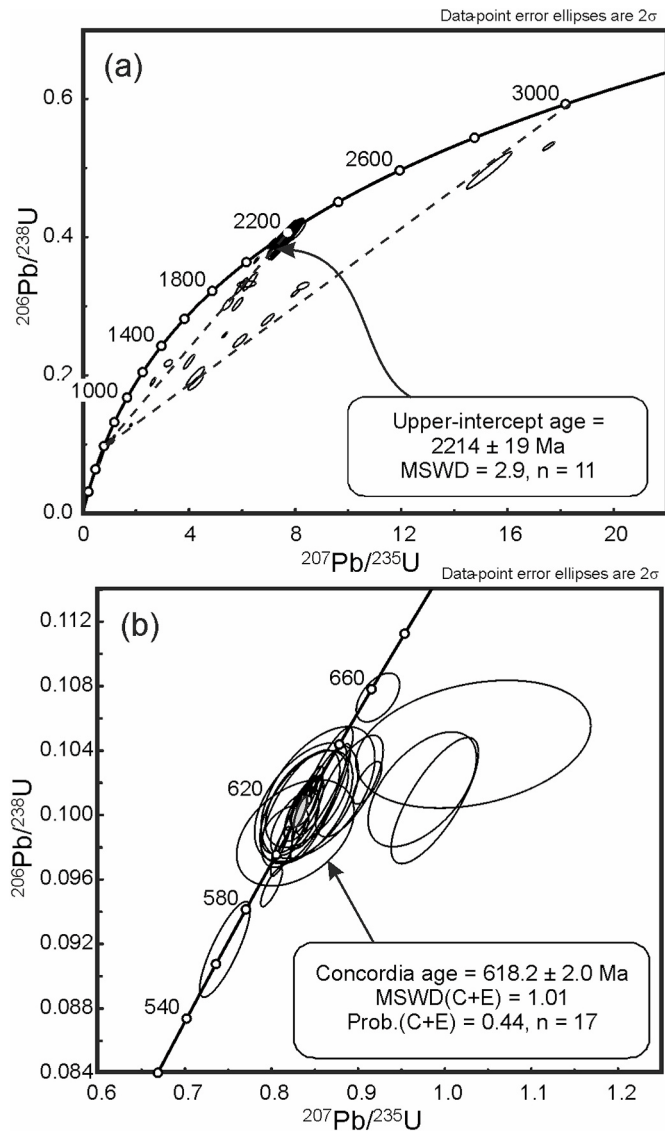


Fig. 5. Concordia diagrams with U–Pb ages obtained from zircon grains recovered from a sill-like intrusion hosted in itabirite (Fig. 2). Three age populations can be distinguished, two concordant populations at ca. 2210 Ma and ca. 620 Ma, and a discordant Archaean population. Dashed lines in (a) are reference discordia lines from 2200 Ma to 620 Ma, and from 3000 Ma to 620 Ma, respectively.

overlapping U–Pb ages and Hf isotopic signatures are known from tonalite–trondhjemite–granodiorite (TTG) suites and dioritic rocks to the south-west of the Quadrilátero Ferrífero, in the periphery of the southern São Francisco craton – i.e., in the Mineiro belt, which evolved during the Palaeoproterozoic between 2470 and 2100 Ma (Ávila et al., 2010; Seixas et al., 2013; Teixeira et al., 2015; Barbosa et al., 2019; Cardoso et al., 2019).

Group-1 zircon grains are xenocrysts with ages between >2400 and 3120 Ma. These provide evidence that the Neoproterozoic magma also interacted with basement rocks that were derived from a depleted mantle source during the Archaean. The latter is reflected by Hf model ages between 3.25 and 3.40 Ga, which overlap those obtained from magmatic zircon in the gneissic basement rocks (Lana et al., 2013; Farina et al., 2016), and from detrital zircon grains in the Archaean metasedimentary rocks (Koglin et al., 2014), of the Quadrilátero Ferrífero. A note of caution is necessary as for the Hadean Hf model ages of 4.01–4.10 Ga for zircon cores a426 and a532 (Fig. 4). These model ages are very likely an artefact due to zircon alteration, which caused

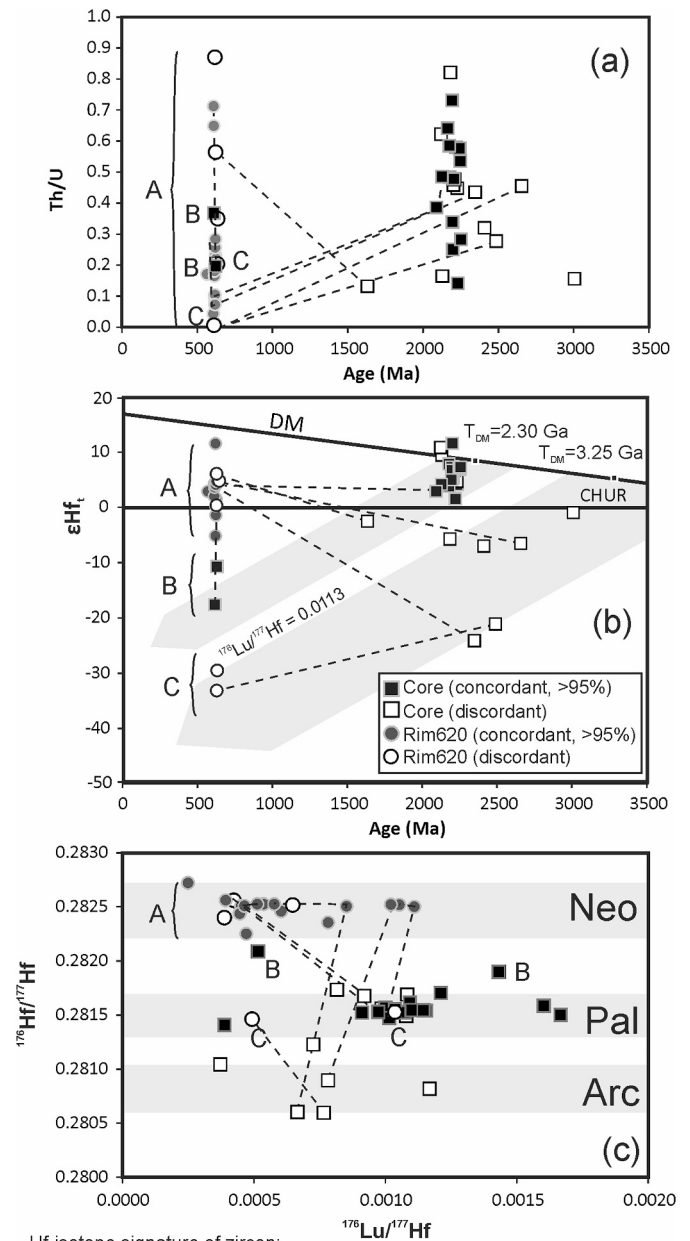


Fig. 6. Diagrams of zircon age vs. Th/U (a), zircon age vs. ϵHf_t (b) and $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ vs. $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$. Grey bars in (c) mark zircon domains with Neoproterozoic (Neo), Palaeoproterozoic (Pal) and Archaean (Arc) Hf-isotope signatures. Labels A, B and C indicate zircon of Neoproterozoic age (ca. 620 Ma), but with different initial Hf-isotope compositions: A – zircon, mostly rim, with Neoproterozoic Hf-isotope signature – i.e., normal type; B – Zircon core with pre-Neoproterozoic Hf-isotope signature – i.e., inherited type I; C – zircon rim with pre-Neoproterozoic Hf-isotope signature – i.e., inherited type II. Dashed lines connect zircon core–rim microanalyses.

uncoupling between U–Pb age and Hf isotopic composition – for more detailed explanation and examples, see Zeh et al. (2014).

6.3. Geotectonic setting

The hybrid composition of the sill-like rock and its three populations of magmatic zircon grains can be reconciled in a scenario of crustal anatexis and mixing with a juvenile mafic melt at 620 Ma, which

incorporated juvenile zircon of approximately 2210 Ma and inherited Archaean zircon from the Archaean basement of the Quadrilátero Ferrífero. The sill-like intrusion of the historical Veloso mine is situated about 17 km SE of the Archaean Bação complex, and approximately 35 km NE of the Alto Maranhão pluton, which represents juvenile magmatism at ca. 2130 Ma in the accretionary-arc setting of the Mineiro belt (Noce et al., 2000; Seixas et al., 2013; Teixeira et al., 2015). Accordingly, the geographical location of the sill-like intrusion and its abundant Palaeoproterozoic zircon xenocrysts imply that the Archaean felsic basement of the Quadrilátero Ferrífero – e.g., the Santa Rita dome (Fig. 1) – has Palaeoproterozoic juvenile rocks at depth, perhaps already influenced by older cratonic material, as indicated by variable $\epsilon\text{Hf}_{2.2\text{Ga}}$ between 11.6 and –5.7. It is likely that these rocks represent remnants of the Mineiro belt, such as zircon-bearing TTG, which formed during the subduction of relatively young Palaeoproterozoic oceanic crust in a primitive oceanic-arc setting (Ávila et al., 2010; Seixas et al., 2013; Teixeira et al., 2015; Barbosa et al., 2019). During an early episode of the Brasiliano event at 620 Ma, the deepest part of the Archaean crust was affected by anatexis and magma mixing, conceivably caused by magmatic underplating in an extensional setting (see below).

The recognition of sill-like intrusion at 620 Ma carries tectonic implications. One is that a hybrid melt made its way to the upper crust. Another is the meaning of the 620-Ma age in the context of the Brasiliano orogeny. Given the tectonic fabrics of the sill-like intrusion – i.e., ductile foliation and fold-hinge thickening –, it appears likely that the crystallisation age of 620 Ma predates the compressive tectonics of the Neoproterozoic Araçuaí–West Congo orogen. The orogen has a suture east of the Quadrilátero Ferrífero, in the Abre-Campo shear zone, which delimits an ophiolitic sequence (Pedrosa-Soares et al., 1998). A magmatic arc, situated in the upper plate to the east, shows main tonalitic magmatism at 600 Ma (Tedeschi et al., 2016), dating back to 630 Ma – i.e., the Cuieté Velho tonalite (da Silva et al., 2005).

The 620-Ma magmatism would be in the lower plate of the Araçuaí orogen. Extension and related deep crustal anatexis might be explained by rift-zone asthenospheric uplift in the lower plate. Although several Meso- and Neoproterozoic (Tonian) rift systems have been described in the São Francisco craton and its Neoproterozoic orogenic systems (Cruz and Alkmim, 2017; Souza et al., 2019), rifting of ca. 620 Ma has either gone unrecognised or poorly documented. There is, nonetheless, evidence for crustal anatexis between 625 and 610 Ma in the Brasília belt, in the southernmost border of the São Francisco craton, where a lower-crustal domain of a magmatic arc is exposed and zircon ϵHf values are indicative of anatexis of a reworked crustal reservoir (Mora et al., 2014). As for an early extensional period in the Araçuaí orogen, evidence comes from metasedimentary rocks of the Rio Doce Group, where detrital zircon grains indicate a maximum depositional age of ca. 650 Ma (ϵHf values between 1 and 15), while recrystallised zircon grains date a regional metamorphic event at ca. 630 Ma (Schannon et al., 2019). Interestingly, in the Neoproterozoic sedimentary cover of the southern São Francisco craton, the occurrence of detrital zircon grains with peak ages of 640 Ma increasing to the south (Rodrigues, 2008), towards the Quadrilátero Ferrífero, is an indication that Neoproterozoic igneous rocks were exposed in the southern margin of the craton. This area could also have provided the detrital grains of 614-Ma juvenile zircon that Degler et al. (2017) reported from about 100 km to the east of the Veloso mine. Such a source area of juvenile zircon in the southern cratonic margin would be compatible with an intracontinental rift system at ca. 620 Ma in the lower plate of the Araçuaí orogen. Finally, an alternative evolutionary model has been proposed for the Araçuaí orogen, involving crustal thickening, followed by gravity-driven orogenic spreading due to lateral flow of molten crust, in an intracontinental setting (Cavalcante et al., 2019).

Regardless of the geotectonic setting, it is possible to bracket the Brasiliano orogeny in the Quadrilátero Ferrífero. In the Mariana anticline, the locus of the sill-like intrusion, the late stage of the Brasiliano is recorded by auriferous quartz–tourmaline lodes that lack ductile

tectonic fabrics, between ca. 500 Ma and ca. 485 Ma (respectively, Cabral and Zeh, 2015b; Chauvet et al., 2001). The Brasiliano event can thus be constrained between 620 and 485 Ma in the Quadrilátero Ferrífero.

7. Conclusion

Decimetre-thick, sill-like intrusions that are exposed along the main adit of the historical Veloso underground mine provide the first evidence for Neoproterozoic magmatism in the Quadrilátero Ferrífero. They also provide evidence for anatexis melting of a juvenile crust of Palaeoproterozoic age, which produced hybrid magma by mixing of mafic and felsic melts, underlying the Archaean basement of the Quadrilátero Ferrífero, during an early episode of the Brasiliano orogeny at ca. 620 Ma.

Author statement

Alexandre Raphael Cabral: conceptualisation, field investigation and sampling, data interpretation and writing (original draft and revision). **Armin Zeh:** data acquisition and interpretation, field investigation and writing (original draft and revision). **Miguel Tupinambá:** field investigation, sample preparation and data interpretation. **Júlia Pimenta:** field investigation and sampling.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

We thank Eduardo Evangelista Ferreira for granting access to the historical Veloso mine. Professor Bernd Lehmann generously covered the analytical costs of whole-rock chemical analyses. Dr Hugo Moreira and an anonymous reviewer provided thoughtful comments that led to substantial improvement of the manuscript. Prof. Reinhardt Fuck and an associate editor are gratefully acknowledged for their editorial handling. Miguel Tupinambá acknowledges CNPq for his research grant. This work is part of Júlia Pimenta's M.Sc. project, which has benefitted from a FAPEMIG scholarship (number 13597). Mrs Janaki Bakthavachalam and her team are thanked for their diligent production work.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102844>.

References

- Alkmim, F.F., Marshak, S., 1998. Transamazonian orogeny in the southern São Francisco craton region, Minas Gerais, Brazil: evidence for Paleoproterozoic collision and collapse in the Quadrilátero Ferrífero. *Precambrian Res.* 90, 29–58.
- Alkmim, F.F., Marshak, S., Fonseca, M.A., 2001. Assembling West Gondwana in the Neoproterozoic: clues from the São Francisco craton region, Brazil. *Geology* 29, 319–322.
- Almeida, F.F.M., 1977. O Cráton do São Francisco. *Rev. Bras. Geociências* 7, 285–295.
- Ávila, C.A., Teixeira, W., Cordani, U.G., Moura, C.A.V., Pereira, R.M., 2010. Rhyacian (2.23–2.20 Ga) juvenile accretion in the southern São Francisco craton, Brazil: geochemical and isotopic evidence from the Serrinha magmatic suite, Mineiro belt. *J. S. Am. Earth Sci.* 29, 464–482.
- Ávila, C.A., Teixeira, W., Bongioiolo, E.M., Dussin, I.A., Vieira, T.A.T., 2014. Rhyacian evolution of subvolcanic and metasedimentary rocks of the southern segment of the Mineiro belt, São Francisco Craton, Brazil. *Precambrian Res.* 243, 221–251.
- Babinski, M., Chemale Jr., F., Van Schmus, W.R., 1995. The Pb/Pb age of the Minas Supergroup carbonate rocks, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Precambrian Res.* 72, 235–245.

- Baltazar, O.F., Zucchetti, M., 2007. Lithofacies associations and structural evolution of the Archean Rio das Velhas greenstone belt, Quadrilátero Ferrífero, Brazil: a review of the regional setting of gold deposits. *Ore Geol. Rev.* 32, 471–499.
- Barbosa, A.L., 1979. Variações de Fácies na Série Minas. In: Atas do I Simpósio de Geologia de Minas Gerais, Boletim, vol. 1. Sociedade Brasileira de Geologia, Núcleo Minas Gerais, pp. 89–99.
- Barbosa, N., Teixeira, W., Ávila, C.A., Montecinos, P.M., Bongioiolo, E.M., Vasconcelos, F. F., 2019. U–Pb geochronology and coupled Hf–Nd–Sr isotopic-chemical constraints of the Cassiterite Orthogneiss (2.47–2.41-Ga) in the Mineiro belt, São Francisco craton: geodynamic fingerprints beyond the Archean–Paleoproterozoic transition. *Precambrian Res.* 326, 399–416.
- Blichert-Toft, J., Puchtel, I.S., 2010. Depleted mantle sources through time: evidence from Lu–Hf and Sm–Nd isotope systematics of Archean komatiites. *Earth Planet Sci. Lett.* 297, 598–606.
- Bouvier, A., Vervoort, J.D., Patchett, P.J., 2008. The Lu–Hf and Sm–Nd isotopic composition of CHUR: constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth Planet Sci. Lett.* 273, 48–57.
- Brito Neves, B.B., Cordani, U.G., 1991. Tectonic evolution of South America during the Late Proterozoic. *Precambrian Res.* 53, 23–40.
- Cabral, A.R., Zeh, A., 2015a. Celebrating the centenary of “The geology of central Minas Gerais, Brazil”: an insight from the Sítio Largo amphibolite. *J. Geol.* 123, 337–354.
- Cabral, A.R., Zeh, A., 2015b. Detrital zircon without detritus: a result of 496-Ma-old fluid–rock interaction during the gold-lode formation of Passagem, Minas Gerais, Brazil. *Lithos* 212–215, 415–427.
- Cabral, A.R., Zeh, A., Koglin, N., Seabra Gomes Jr., A.A., Viana, D.J., Lehmann, B., 2012. Dating the Itabira iron formation, Quadrilátero Ferrífero of Minas Gerais, Brazil, at 2.65 Ga: depositional U–Pb age of zircon from a metavolcanic layer. *Precambrian Res.* 204–205, 40–45.
- Cabral, A.R., Zeh, A., Vianna, N.C., Ackerman, L., Pašava, J., Lehmann, B., Chrástný, V., 2019. Molybdenum-isotope signals and cerium anomalies in Palaeoproterozoic manganese ore survive high-grade metamorphism. *Sci. Rep.* 9, 4570. www.nature.com/articles/s41598-019-40998-5.
- Cardoso, C.D., Ávila, C.A., Neumann, R., Oliveira, E.P., Valeriano, C.M., Dussin, I.A., 2019. A Rhyacian continental arc during the evolution of the Mineiro belt, Brazil: constraints from the Rio Grande and Brumado metadiorites. *Lithos* 326–327, 246–264.
- Cavalcante, C., Fossen, H., de Almeida, R.P., Hollanda, M.H.B.M., Egydio-Silva, M., 2019. Reviewing the puzzling intracontinental termination of the Araçuaí–West Congo orogenic belt and its implications for orogenic development. *Precambrian Res.* 322, 85–98.
- Chauvet, A., Piantone, P., Barbanson, L., Nehlig, P., Pedroletti, I., 2001. Gold deposit formation during collapse tectonics: structural, mineralogical, geochronological, and fluid inclusion constraints in the Ouro Preto gold mines, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Econ. Geol.* 96, 25–48.
- Chemle Jr., F., Rosière, C.A., Endo, I., 1994. The tectonic evolution of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Precambrian Res.* 65, 25–54.
- Cordani, U.G., Teixeira, W., Siga Jr., O., 1980. Geocronologia do Quadrilátero Ferrífero. In: *Semana de Estudos, 21, Sociedade de Intercâmbio Cultural e Estudos Geológicos (SICEG). Ouro Preto, Minas Gerais*, pp. 27–44.
- Cordani, U.G., Brito Neves, B.B., D’Agrella-Filho, M.S., 2003. From Rodinia to Gondwana: a review of the available evidence from South America. *Gondwana Res.* 6, 275–283.
- Cruz, S.C.P., Alkmim, F.F., 2017. The Paramirim aulacogen. In: Heilbron, M. (Ed.), *The São Francisco Craton. Regional Geology Reviews*, vol. 1. Springer International Publishing, pp. 97–115.
- Cutts, K., Lana, C., Alkmim, F., Farina, F., Moreira, H., Coelho, V., 2019. Metamorphism and exhumation of basement gneiss domes in the Quadrilátero Ferrífero: Two stage dome-and-keel evolution? *Geoscience Frontiers* 10, 1765–1787.
- da Silva, L.C., McNaughton, N.J., Armstrong, R., Hartmann, L.A., Fletcher, I.R., 2005. The Neoproterozoic Mantiqueira Province and its African connections: a zircon-based U–Pb geochronologic subdivision for the Brasiliano/Pan-African systems of orogens. *Precambrian Res.* 136, 203–240.
- Degler, R., Pedrosa-Soares, A., Dussin, I., Queiroga, G., Schulz, B., 2017. Contrasting provenance and timing of metamorphism from paragneisses of the Araçuaí–Ribeira orogenic system, Brazil: Hints for Western Gondwana assembly. *Gondwana Res.* 51, 30–50.
- Dopico, C.I.M., Lana, C., Moreira, H.S., Cassino, L.F., Alkmim, F.F., 2017. U–Pb ages and Hf-isotope data of detrital zircons from the late Neoproterozoic–Paleoproterozoic Minas Basin, SE Brazil. *Precambrian Res.* 291, 143–161.
- Dorr, J.V.N. 2d, 1969. Physiographic, Stratigraphic and Structural Development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. United States Geological Survey Professional Paper 641-A.
- von Eschwege, W.L., 1833. *Pluto Brasiliensis*. G. Reimer, Berlin.
- Farina, F., Albert, C., Martínez Dopico, C., Aguiar Gil, C., Moreira, H., Hippertt, J.P., Cutts, K., Alkmim, F.F., Lana, C., 2016. The Archean–Paleoproterozoic evolution of the Quadrilátero Ferrífero (Brasil): current models and open questions. *J. S. Am. Earth Sci.* 68, 4–21.
- Gair, J.E., 1958. The Sabará Formation. In: *Sociedade Brasileira de Geologia, Boletim*, vol. 7, pp. 68–69.
- Gerdes, A., Zeh, A., 2006. Combined U–Pb and Hf isotope LA-(MC)-ICP-MS analyses of detrital zircons: comparison with SHRIMP and new constraints for the provenance and age of an Armorican metasediment in Central Germany. *Earth Planet Sci. Lett.* 249, 47–61.
- Gerdes, A., Zeh, A., 2009. Zircon formation versus zircon alteration – new insights from combined U–Pb and Lu–Hf in situ LA-ICP-MS analyses, and consequences for the interpretation of Archean zircon from the Limpopo Belt. *Chem. Geol.* 261, 230–243.
- Gonçalves, G.O., Lana, C., Buick, I.S., Alkmim, F.F., Scholz, R., Queiroga, G., 2019. Twenty million years of post-orogenic fluid production and hydrothermal mineralization across the external Araçuaí orogen and adjacent São Francisco craton, SE Brazil. *Lithos* 342–343, 557–572.
- Harder, E.C., Chamberlin, R.T., 1915. The geology of central Minas Gerais, Brazil. *J. Geol.* 23, 341–378, 385–424.
- Hartmann, L.A., Endo, I., Saita, M.T.F., Santos, J.O.S., Frantz, J.C., Carneiro, M.A., McNaughton, N.J., Barley, M.E., 2006. Provenance and age delimitation of Quadrilátero Ferrífero sandstones based on zircon U–Pb isotopes. *J. S. Am. Earth Sci.* 20, 273–285.
- Herz, N., 1970. Gneissic and Igneous Rocks of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. United States Geological Survey Professional Paper 641-B.
- Herz, N., 1978. Metamorphic Rocks of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. United States Geological Survey Professional Paper 641-C.
- Hippertt, J., Davis, B., 2000. Dome emplacement and formation of kilometre-scale synclines in a granite–greenstone terrain (Quadrilátero Ferrífero, southeastern Brazil). *Precambrian Res.* 102, 99–121.
- Jackson, S.E., Pearson, N.J., Griffin, W.L., Belousova, E.A., 2004. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U–Pb zircon geochronology. *Chem. Geol.* 211, 47–69.
- Johnson, C.M., Shirey, S.B., Barovich, K.M., 1996. New approaches to crustal evolution studies and the origin of granitic rocks: what can the Lu–Hf and Re–Os isotope systems tell us? *Trans. R. Soc. Edinb. Earth Sci.* 87, 339–352.
- Koglin, N., Zeh, A., Cabral, A.R., Seabra Gomes Jr., A.A., Corrêa Neto, A.V., Brunetto, W. J., Galbiatti, H., 2014. Depositional age and sediment source of the auriferous Moeda Formation, Quadrilátero Ferrífero of Minas Gerais, Brazil: new constraints from U–Pb–Hf isotopes in zircon and xenotime. *Precambrian Res.* 255, 96–108.
- Lana, C., Alkmim, F.F., Armstrong, R., Scholz, R., Romano, R., Nalini Jr., H.A., 2013. The ancestry and magmatic evolution of Archean TTG rocks of the Quadrilátero Ferrífero province, southeast Brazil. *Precambrian Res.* 231, 157–173.
- Ludwig, K., 2001. *Isoplot/Ex*, rev. 2.49. A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center, Special Publications 1a.
- Machado, N., Noce, C.M., Ladeira, E.A., Belo de Oliveira, O.A., 1992. U–Pb geochronology of Archean magmatism and Proterozoic metamorphism in the Quadrilátero Ferrífero, southern São Francisco craton, Brazil. *Geol. Soc. Am. Bull.* 104, 1221–1227.
- Marshak, S., Tinkham, D., Alkmim, F., Brueckner, H., Bornhorst, T., 1997. Dome-and-keel provinces formed during Paleoproterozoic orogenic collapse—core complexes, diapirs, or neither? Examples from the Quadrilátero Ferrífero and the Penokean orogen. *Geology* 25, 415–418.
- Martins, B.S., Lobato, L.M., Rosière, C.A., Hagemann, S.G., Santos, J.O.S., Villanova, F.L. S.P., Figueiredo e Silva, R.C., Lemos, L.H.A., 2016. The Archean BIF-hosted Lamego gold deposit, Rio das Velhas greenstone belt, Quadrilátero Ferrífero: evidence for Cambrian structural modification of an Archean orogenic gold deposit. *Ore Geol. Rev.* 72, 963–988.
- Millonig, L., Zeh, A., Gerdes, A., Klemd, R., Barton Jr., J.M., 2010. Decompressional heating of the Mahalapye complex (Limpopo belt, Botswana): a response to paleoproterozoic magmatic underplating? *J. Petrol.* 51, 703–729.
- Minter, W.E.L., Renger, F.E., Siegers, A., 1990. Early Proterozoic gold placers of the Moeda Formation within the Gandarela syncline, Minas Gerais, Brazil. *Econ. Geol.* 85, 943–951.
- Mora, C.A.S., Campos Neto, M.C., Basei, M.A.S., 2014. Syn-collisional lower continental crust anatexis in the Neoproterozoic Socorro-Guaçu nappe system, southern Brasília orogen, Brazil: Constraints from zircon U–Pb dating, Sr–Nd–Hf signatures and whole-rock geochemistry. *Precambrian Res.* 255, 847–864.
- Noce, C.M., 2000. Geochronology of the Quadrilátero Ferrífero, a review. *Geonoma* 8, 15–23.
- Noce, C.M., Machado, N., Teixeira, W., 1998. U–Pb geochronology of gneisses and granitoids in the Quadrilátero Ferrífero (southern São Francisco craton): age constraints for Archean and Paleoproterozoic magmatism and metamorphism. *Rev. Bras. Geociências* 28, 95–102.
- Noce, C.M., Teixeira, W., Quéméneur, J.J.G., Martins, V.T.S., Bolzchini, E., 2000. Isotopic signatures of Paleoproterozoic granitoids from the southern São Francisco craton and implications for the evolution of the Transamazonian orogeny. *J. S. Am. Earth Sci.* 13, 225–239.
- Pearce, J.A., Harris, N.B.W., Tindle, A.G., 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *J. Petrol.* 25, 956–983.
- Pedrosa-Soares, A.C., Vidal, P., Leonardos, O.H., Brito-Neves, B.B., 1998. Neoproterozoic oceanic remnants in eastern Brazil: further evidence and refutation of an exclusively ensialic evolution for the Araçuaí–West Congo orogen. *Geology* 26, 519–522.
- Pires, F.R.M., 1995. Textural and mineralogical variations during metamorphism of the Proterozoic Itabira iron formation in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *An. Acad. Bras. Ciências* 67, 77–105.
- Reeves, R.G., 1966. *Geology and Mineral Resources of the Monlevade and Rio Piracicaba quadrangles, Minas Gerais, Brazil*. United States Geological Survey Professional Paper 341-E.
- Reis, L.A., Martins-Neto, M.A., Souza Gomes, N., Endo, I., Jordt-Evangelista, H., 2002. A bacia antepaís Paleoproterozoica Sabará, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. *Rev. Bras. Geociências* 32, 27–42.
- Renger, F.E., Noce, C.M., Romano, A.W., Machado, N., 1994. Evolução sedimentar do Supergrupo Minas: 500 Ma de registro geológico no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil. *Geonoma* 2, 1–11.
- Rodrigues, J.B., 2008. Proveniência de sedimentos dos grupos Canastra, Ibiá, Vazante e Bambuí – um estudo de zircões detríticos e idades modelo Sm–Nd. Doctoral dissertation, Universidade de Brasília, Brasília.

- Rosière, C.A., Siemes, H., Quade, H., Brokmeier, H.-G., Jansen, E.M., 2001. Microstructures, textures and deformation mechanisms in hematite. *J. Struct. Geol.* 23, 1429–1440.
- Salter, V.J.M., Hart, S.R., 1989. The hafnium paradox and the role of garnet in the source of mid-ocean-ridge basalts. *Nature* 342, 420–422.
- Santos, M.M., Lana, C., Scholz, R., Buick, I., Schmitz, M.D., Kamo, S.L., Gerdes, A., Corfu, F., Tapster, S., Lancaster, P., Storey, C.D., Basei, M.A.S., Tohver, E., Alkmim, A., Nalini, H., Krumbrock, K., Fantini, C., Wiedenbeck, M., 2017. A new appraisal of Sri Lankan BB zircon as a reference material for LA-ICP-MS U–Pb geochronology and Lu–Hf isotope tracing. *Geostand. Geoanal. Res.* 41, 335–358.
- Schannon, M., Lana, C., Fonseca, M.A., 2019. São Francisco–Congo Craton break-up delimited by U–Pb–Hf isotopes and trace-elements of zircon from metasediments of the Araçuaí belt. *Geoscience Frontiers* 10, 611–628.
- Scherer, E., Münker, C., Mezger, K., 2001. Calibration of the lutetium–hafnium clock. *Science* 293, 683–687.
- Seixas, L.A.R., Bardintzeff, J.-M., Stevenson, R., Bonin, B., 2013. Petrology of the high-Mg tonalites and dioritic enclaves of the ca. 2130 Ma Alto Maranhão suite: Evidence for a major juvenile crustal addition event during the Rhyacian orogenesis, Mineiro belt, southeast Brazil. *Precambrian Res.* 238, 18–41.
- Sláma, J., Košler, J., Condon, D.J., Crowley, J.L., Gerdes, A., Hanchar, J.M., Horstwood, M.S.A., Morris, G.A., Nasdala, L., Norberg, N., Schaltegger, U., Schoene, B., Tubrett, M.N., Whitehouse, M.J., 2008. Plešovice zircon – a new natural reference material for U–Pb and Hf isotopic microanalysis. *Chem. Geol.* 249, 1–35.
- Souza, M.E., Martins, M. de S., Queiroga, G.N., Leite, M., Oliveira, R.G., Dussin, I., Pedrosa-Soares, A.C., 2019. Paleoenvironment, sediment provenance and tectonic setting of Tonian basal deposits of the Macaúbas basin system, Araçuaí orogen, southeast Brazil. *J. S. Am. Earth Sci.* 96, 102393.
- Stern, R.A., Bodorkos, S., Kamo, S.L., Hickman, A.H., Corfu, F., 2009. Measurement of SIMS instrumental mass fractionation of Pb isotopes during zircon dating. *Geostand. Geoanal. Res.* 33, 145–168.
- Stacey, J.S., Kramers, J.D., 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet Sci. Lett.* 26, 207–221.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Tedeschi, M., Novo, T., Pedrosa-Soares, A., Dussin, I., Tassinari, C., Silva, L.C., Dantas, E., 2016. The Ediacaran Rio Doce magmatic arc revisited (Araçuaí–Ribeira orogenic system, SE Brazil). *J. S. Am. Earth Sci.* 68, 167–186.
- Teixeira, W., Figueiredo, M.C.H., 1991. An outline of Early Proterozoic crustal evolution in the São Francisco craton, Brazil: a review. *Precambrian Res.* 53, 1–22.
- Teixeira, W., Ávila, C.A., Dussin, I.A., Corrêa Neto, A.V., Bongioiolo, E.M., Santos, J.O., Barbosa, N.S., 2015. A juvenile accretion episode (2.35–2.32 Ga) in the Mineiro belt and its role to the Minas accretionary orogeny: Zircon U–Pb–Hf and geochemical evidences. *Precambrian Res.* 256, 148–169.
- Villars, A., Buick, I.S., Stevens, G., 2012. Isotopic variations in S-type granites: an inheritance from a heterogeneous source? *Contrib. Mineral. Petrol.* 163, 243–257.
- Warren, J., 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth Sci. Rev.* 52, 1–81.
- Watson, E.B., Harrison, T.M., 1983. Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types. *Earth Planet Sci. Lett.* 64, 295–304.
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochem. Cosmochim. Acta* 59, 1217–1232.
- Woodhead, J.D., Hergt, J.M., 2005. A preliminary appraisal of seven natural zircon reference materials for in situ Hf isotope determination. *Geostand. Geoanal. Res.* 29, 183–195.
- Zeh, A., Brätz, H., Millar, I.L., Williams, I.S., 2001. A combined zircon SHRIMP and Sm–Nd isotope study of high-grade paragneisses from the Mid-German Crystalline Rise: evidence for northern Gondwanan and Grenvillian provenance. *J. Geol. Soc.* 158, 983–994.
- Zeh, A., Williams, I.S., Brätz, H., Millar, I.L., 2003. Different age response of zircon and monazite during the tectono-metamorphic evolution of a high grade paragneiss from the Ruhla Crystalline Complex, central Germany. *Contrib. Mineral. Petrol.* 145, 691–706.
- Zeh, A., Gerdes, A., 2014. HFSE (High Field Strength Elements)-transport and U–Pb–Hf isotope homogenization mediated by Ca-bearing aqueous fluids at 2.04 Ga: Constraints from zircon, monazite, and garnet of the Venetia Klippe, Limpopo Belt, South Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta* 138, 81–100.
- Zeh, A., Gerdes, A., Barton Jr., J.M., Klemd, R., 2010a. U–Th–Pb and Lu–Hf systematics of zircon from TTG's, leucosomes, meta-anorthosites and quartzites of the Limpopo Belt (South Africa): Constraints for the formation, recycling and metamorphism of Palaeoarchaean crust. *Precambrian Res.* 179, 50–68.
- Zeh, A., Gerdes, A., Will, T.M., Frimmel, H., 2010b. Hafnium isotope homogenization during metamorphic zircon growth in amphibolite-facies rocks, examples from the Shackleton range (Antarctica). *Geochem. Cosmochim. Acta* 74, 4740–4758.
- Zeh, A., Stern, R., Gerdes, A., 2014. The oldest zircons of Africa—their U–Pb–Hf–O isotope and trace element systematics, and implications for Hadean to Archean crust–mantle evolution. *Precambrian Res.* 241, 203–230.
- Zeh, A., Cabral, A.R., Koglin, N., Decker, M., 2018. Rutile alteration and authigenic growth in metasandstones of the Moeda Formation, Minas Gerais, Brazil – a result of Transamazonian fluid–rock interaction. *Chem. Geol.* 483, 397–409.