



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - IG  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

**ÍTALO KEVIN MORAIS DOS SANTOS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 486**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROSPECÇÃO E GEOLOGIA ECONÔMICA**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA DO MINÉRIO DE  
ESTANHO E WOLFRÂMIO DO GRANITO PEDRA BRANCA, GOIÁS**

BRASÍLIA-DF

2021

**ÍTALO KEVIN MORAIS DOS SANTOS**  
**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 486**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA DO MINÉRIO DE  
ESTANHO E WOLFRÂMIO DO GRANITO PEDRA BRANCA, GOIÁS**

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

Área de Concentração: Prospecção e Geologia Econômica

Profº Dr. Valmir da Silva Souza

Orientador

Profº Dr. Nilson Francisquini Botelho

Coorientador

BRASÍLIA-DF

2021

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

SS237c Santos, Ítalo Kevin Morais dos  
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA DO MINÉRIO DE ESTANHO  
E WOLFRÂMIO DO GRANITO PEDRA BRANCA, GOIÁS / Ítalo Kevin  
Morais dos Santos; orientador Valmir da Silva Souza; co  
orientador Nilson Francisquini Botelho. -- Brasília, 2022.  
71 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Geologia) --  
Universidade de Brasília, 2022.

1. Geologia Econômica. 2. Greisen. 3. Química Mineral. 4.  
Isótopos Estáveis. 5. Inclusões Fluidas. I. Souza, Valmir da  
Silva, orient. II. Botelho, Nilson Francisquini, co-orient.  
III. Título.

*“Aprender com a experiência dos outros é  
menos penoso do que aprender com a  
própria”.*

**José Saramago**

## AGRADECIMENTOS

A Deus por sua imensa bondade, misericórdia e por ter me abençoado sempre, me permitindo chegar até aqui mesmo com todos os obstáculos do caminho.

À minha família, em especial a minha avó e meu avô (*in memoriam*), que sempre acreditaram em mim e me ajudaram com tudo que puderam.

Ao meu orientador, Prof<sup>o</sup> Valmir Souza, por ter sido de suma importância para a realização deste trabalho, por estar sempre disponível quando precisei, não medindo esforços para me ensinar e me ajudar no que fosse preciso, devo minha eterna gratidão.

Ao meu co-orientador, Prof<sup>o</sup> Nilson Botelho, pela orientação e colaboração durante este período.

À Ingrid Hoyer, pelo imenso auxílio no estudo das inclusões fluidas.

À Valéria Pinheiro, por nunca ter medido esforços para me ajudar no que eu precisasse ao longo de toda esta caminhada, e pela sua amizade e conselhos.

À Meyre, por sua amizade, cumplicidade e brincadeiras ao longo destes dois anos. Foram muitos momentos e emoções que dividimos, tanto alegres quanto tristes mas, sem dúvidas uma parceira pra todos os momentos.

À Adriana (Dricas), por todos os rodízios, bares, risadas e disciplinas juntos. Uma grande amiga!

Aos professores do IG, que me passaram um pouco de seus conhecimentos, contribuindo fortemente para minha formação.

Aos técnicos do laboratório de laminação e microsonda, secretários e funcionários da limpeza, meus sinceros agradecimentos.

Aos meus amigos, que contribuíram direta ou indiretamente para que este trabalho fosse realizado.

À CAPES pelo apoio e investimento. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## RESUMO

O Brasil central hospeda suítes graníticas com idades paleo-mesoproterozóicas, localizadas principalmente nas regiões centro-norte e nordeste do Estado de Goiás. Estas suítes graníticas apresentam assinatura petrográfica e geoquímica similares a de magmatismo tipo-A, com um alto conteúdo de álcalis, Sn, W, F, Rb, Th, Y, Nb, Ga e ETR, sendo ainda responsáveis por formar juntas a tão famosa Província Estanífera de Goiás. O maciço granítico Pedra Branca é o principal corpo intrusivo mineralizado do sistema magmático rico em Sn ( $\pm$ W, ETR) da Província Estanífera de Goiás. A Faixa Placha é o principal local de concentração de minério do maciço granítico Pedra Branca. Os cristais de cassiterita são euédricos a subédricos, zonados, fraturados, contém inclusões de ilmenite, rutilo, tantalita e magnetita. O pleocroísmo varia de amarelo pálido a marrom escuro, onde nas cores mais fracas apresenta-se um alto conteúdo de SnO<sub>2</sub> e baixo FeO<sub>total</sub>. A cassiterita da Faixa Placha tem conteúdos de SnO<sub>2</sub> entre 96-100% em peso, enquanto a soma dos elementos traços tem conteúdo inferior a 4% em peso. Os cristais de wolframita são relativamente raros e estão disseminados nos greisens, apresentando um conteúdo de WO<sub>3</sub> entre 71.5 e 74.5% em peso e possuem inclusões ou exsoluções de nióbio-tantalatos. A wolframita é formada por uma solução sólida, cujos membros finais são representados por ferberite (FeWO<sub>4</sub>) and hübnerite (MnWO<sub>4</sub>). Os resultados de isótopos estáveis de oxigênio de quartzo ( $\delta^{18}\text{O} = 9.4 - 10.4\text{‰}$ ) e cassiterita ( $\delta^{18}\text{O} = 2.6 - 2.9 \text{‰}$ ) apresentam variações sutis em suas respectivas composições, indicando equilíbrio isotópico com um ambiente hidrotermal comum. No entanto, diferenças significativas nos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  entre quartzo-cassiterita revelam assinaturas de fracionamento isotópico mineral durante a ascensão do sistema hidrotermal. O intervalo geotermométrico calculado de 406 °C a 498 °C é interpretado como o intervalo de temperatura de cristalização do minério durante a evolução do sistema magmático/hidrotermal Pedra Branca. O estudo das inclusões fluidas mostrou que em temperatura ambiente (25 °C), os cristais de quartzo e cassiterita hospedam inclusões de fluidos aquosos monofásicas e bifásicas, classificadas como pseudo-primárias e secundárias. Os dados microtermométricos revelaram um sistema de fluido aquoso com salinidade e densidade reduzidas, aprisionado sob temperatura baixa a moderada (100 °C – 270 °C). Durante o Neoproterozóico (0,75 – 0,50 Ga), a tectônica transpressiva ligada a Orogenia Brasileira/Pan-Africana ocasionou diferentes níveis de deformação em todas

as litologias. Falhas e fraturas de tração greisenizadas por minério ligado à Faixa Placha (exogreisen), bem como alguns corpos lenticulares de greisen ligados à Zona da Bacia (endogreisen) foram submetidos à deformação milonítica direcional. Os conjuntos de estruturas da Faixa Placha foram reativados em regime dúctil-rúptil, com geração local de dobras centimétricas e cortes de tensão, além de achatamento e fragmentação parcial sobre a assembléia mineral.

**PALAVRAS-CHAVE:** CASSITERITA, WOLFRAMITA, FAIXA PLACHA, GREISEN, PROVÍNCIA ESTANÍFERA DE GOIÁS

## ABSTRACT

Central Brazil hosts granitic suites with Paleo-Mesoproterozoic ages, located mainly in the north-central and northeastern regions of the State of Goiás. These granitic suites have a petrographic and geochemical signature similar to A-type magmatism, with a high content of alkalis, Sn, W, F, Rb, Th, Y, Nb, Ga and REE, being also responsible for forming together the famous Goiás Tin Province. The Pedra Branca granitic massif is the main mineralized intrusive body of the Sn-rich ( $\pm$ W, REE) magmatic system of the Goiás Tin Province. The Faixa Placha is the main ore concentration site in the Pedra Branca granitic massif. Cassiterite crystals are zoned, fractured, contain ilmenite, rutile, tantalite and magnetite inclusions. Pleochroism varies from pale yellow to dark brown, where in the weaker colors it presents a high content of SnO<sub>2</sub> and low FeO<sub>total</sub>. The cassiterite from the Placha shear fault has SnO<sub>2</sub> contents between 96-100 wt.%, while the sum of trace elements has a content of less than 4 wt.%. Wolframite crystals are relatively rare and are widespread in greisens, have a WO<sub>3</sub> content between 71.5 and 74.5 wt.% and have inclusions or exsolutions of niobium-tantalates. Wolframite is formed by a solid solution, whose final members are represented by ferberite (FeWO<sub>4</sub>) and hübnerite (MnWO<sub>4</sub>). The results of stable oxygen isotopes of quartz ( $\delta^{18}\text{O} = 9.4 - 10.4\text{‰}$ ) and cassiterite ( $\delta^{18}\text{O} = 2.6 - 2.9 \text{‰}$ ) show subtle variations in their respective compositions, indicating isotopic equilibrium with a common hydrothermal environment. However, significant differences in  $\delta^{18}\text{O}$  values between quartz-cassiterite reveal mineral isotopic fractionation signatures during the rise of the hydrothermal system. The calculated geothermometric range from 406 °C to 498 °C is interpreted as the temperature range of ore crystallization during the evolution of the Pedra Branca magmatic/hydrothermal system. The study of fluid inclusions showed that at room temperature (25 °C), quartz and cassiterite crystals host monophasic and biphasic aqueous fluid inclusions, classified as pseudo-primary and secondary. Microthermometric data revealed an aqueous fluid system with reduced salinity and density, trapped at low to moderate temperature (100 °C – 270 °C). During the Neoproterozoic (0.75 – 0.50 Ga), the transpressive tectonics linked to the Brasiliano/Pan-African Orogeny caused different levels of deformation in all lithologies. Faults and tensile fractures greisenized by ore linked to the Placha Belt (exogreisen), as well as some lenticular greisen bodies linked to the Basin Zone (endogreisen) were subjected to directional mylonitic deformation. The sets of structures



of the Placha Belt were reactivated in a ductile-brittle regime, with local generation of centimetric folds and stress shears, in addition to flattening and partial fragmentation over the mineral assemblage.

**KEY-WORDS:** CASSITERITE, WOLFRAMITE, FAIXA PLACHA, GREISEN, GOIÁS TIN PROVINCE

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
1.1 – APRESENTAÇÃO E JUSTIFICATIVA .....	14
1.2 – OBJETIVOS .....	15
1.3 – LOCALIZAÇÃO .....	15
1.4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
<i>1.4.1– Pesquisa Bibliográfica .....</i>	<i>16</i>
<i>1.4.2– Atividade de Campo .....</i>	<i>17</i>
<i>1.4.3– Análises laboratoriais.....</i>	<i>17</i>
1.5 – CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL.....	19
1.5.1 – LITOESTRATIGRAFIA .....	22
1.5.1.1 - <i>Província Estanífera de Goiás.....</i>	<i>23</i>
1.5.1.2 – <i>Suíte Aurumina.....</i>	<i>25</i>
1.5.1.3 – <i>Formação Ticunzal .....</i>	<i>26</i>
1.5.1.4 – <i>Grupo Araí .....</i>	<i>27</i>
1.5.1.5 – <i>Suíte Pedra Branca .....</i>	<i>28</i>
<i>Granitos - PP4γpb1.....</i>	<i>30</i>
<i>Granitos - PP4γpb2.....</i>	<i>30</i>
<b>CAPÍTULO 2 - ARTIGO .....</b>	<b>33</b>
INTRODUCTION .....	33
ANALYTICAL PROCEDURES.....	35
GEOLOGICAL SETTING.....	35
LOCAL GEOLOGY.....	36
MINERAL CHEMISTRY DATA.....	39
OXIGEN ISOTOPE DATA ( $\Delta^{18}\text{O}$ ).....	45
FLUID INCLUSION DATA.....	46
FINAL COMMENTS.....	49
REFERENCES .....	51
<b>CAPÍTULO 3 – DISCUSSÃO E CONCLUSÃO .....</b>	<b>58</b>
<b>DISCUSSÃO.....</b>	<b>58</b>
<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>61</b>

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1

Figura 1: Mapa esquemático de localização e acesso a área de estudo. ....	16
Figura 2: Esboço tectônico do Brasil Central, com destaque para a Província Tocantins (simplificado de Almeida et al., 1981). ....	20
Figura 3: Mapa geológico esquemático da Faixa Brasília e de seu embasamento. (Fuck et al. 1993). ....	22
Figura 4: Mapa geológico simplificado do Maciço Pedra Branca. (Botelho, 1992). ....	29

### CAPÍTULO 2

Figure 1: A) Geological map of Central Brazil showing Goiás tin province's location. B) Geological map of the Goiás tin province with highlighted study área. Modified from Alvarenga et al. (2000). ....	34
Figure 2: Geological map of the Pedra Branca polyphasic granite massif and one A-B geological section, indicating the Bacía zone and the Faixa Placha ore sites (Modified from Botelho 1992 and Botelho & Rossi 1988). ....	38
Figure 3: General aspects of ore-sites in the Pedra Branca polyphasic granite: A) Panoramic view of the Bacía zone; B) Partial view of the mining front in the Faixa Placha. Observe the NE-SW tensile fractures/faults sets, as well as the lenticular greisen body; C) Drill-cores set from Faixa Placha ore-site showing the greisenization on the coarse-grained pink porphyritic biotite granite (Pb1b petrographic type); D) greisen-filled tensile fractures/fissures sets in the Faixa Placha. ....	39
Figure 4: Photomicrographs under parallel nicols of cassiterite (Cst) and wolframite (Wlf) from greisen. A-B) Note the typical zoning and partially fracturing of cassiterite crystals, as well as the tabular wolframite crystals associated. C-D) Cassiterite crystals broken and stretched from Faixa Placha ore-site. ....	40
Figure 5: Atomic correlation diagrams applied to greisen cassiterites from the Placha shear fault. A) Sn vs Fe+Ti; and B): Sn+Ti vs Fe+Mn+W+Nb+Ta. ....	42
Figure 6: A-D: A-B: Photomicrography of wolframite crystals under parallel nicols (N//), showing their occurrence in the Faixa Placha. C-D: Scanning electron microscope (SEM) analysis in wolframite crystals, showing niobium-tantalates species as inclusions or exsolutions. ....	43

Figure 7: A) Photomicrography of wolframite crystals; B) Fe-W-Mn atomic correlation diagram applied to wolframite; C) point analysis by electron microprobe in wolframite crystals, showing the variation in FeO(total) and MnO contents (wt. %). D) point analysis in wolframite crystals indicating the variations in the contents of  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (wt. %)..... 45

Figure 8: A) Morphological aspects and distribution of fluid inclusions in quartz and cassiterite crystals. A) General aspect of the sample with emphasis on the fields of analysis. B) Cassiterite with demarcated fragmentation. C) Biphasic and monophasic pseudoprimary fluid inclusions in cassiterite. D) Sketch of fluid inclusions in cassiterite. E) Biphasic and monophasic pseudoprimary fluid inclusions in quartz. F) Sketch of fluid inclusions in quartz..... 47

Figure 9. Histograms and dot plots for microthermometric data obtained for primary inclusions. A) Ice melting temperature. B) Calculated salinities for ice melt temperature. D) Total homogenization temperature. E) Total homogenization temperature versus salinity with demarcation of density fields generated by the equation of state by Zhang and Frantz (1987), obtained by Wilkinson (2001) from Brown (1989). (F) Mixture between hydrothermal/magmatic and meteoric fluids during greisenization showing the fields of magmatic and meteoric fluids presented by Karimpour (2015) after Kesler (2005). ..... 48

Figure 10: Proposed metallogenic model for the Pedra Branca massif greisens..... 51

## LISTA DE TABELAS

- Table 1: Electron micropobre analysis data on cassiterite crystals. Compositions of oxides in percent by weight and of elements in atoms by formula unit, calculates on the basis of 2 oxygens. The symbol (-) represents values below the detection limit ..... 41
- Table 2: Electron micropobre analysis data on wolframite crystals. Compositions of oxides in percent by weight and of elements in atoms by formula unit, calculates on the basis of 4 oxygens. The symbol (-) represents values below the detection limit. .... 44
- Table 3: Mineral samples with their respective  $\delta^{18}\text{O}$  isotope values. .... 45

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

### 1 INTRODUÇÃO

#### 1.1 – APRESENTAÇÃO E JUSTIFICATIVA

O maciço granítico Pedra Branca é o principal representante da conhecida Província Estanífera de Goiás, a qual agrupa um conjunto de maciços graníticos e pegmatitos do Paleo-meso proterozóico, mineralizados em Sn ( $\pm$  W, ETR, In), intrusivos em rochas da Suíte Aurumina (Arqueano/Proterozóico Inferior) e da Formação Tincuzal (Paleoproterozóico), e recobertos por rochas dos Grupos Araxá, Serra da Mesa e Araí, de idade mesoproterozóica (Padilha & Laguna 1984, Marini & Botelho 1986, Pimentel *et al.* 1991). A Província Estanífera de Goiás foi subdividida em quatro subprovíncias por Marini & Botelho (1986): Rio Tocantins, Rio Paranã, Pirenópolis-Goianésia e Ipameri. A única subprovíncia a ser discutida neste trabalho é a do Rio Paranã, por conter o Granito Pedra Branca no qual se encontra a mineralização estudada.

As chamadas Zona da Bacia e Faixa Placha são as principais áreas mineralizadas no maciço Pedra Branca. A Faixa Placha, objeto dessa pesquisa, é uma zona de falha que ocorre dentro do corpo granítico Pedra Branca, possui uma orientação NE/SW e é um dos depósitos primários mais importantes da região (Botelho e Rossi, 1988). Os estudos relativos à química-mineral da cassiterita e wolframita, bem como sobre os fluidos hidrotermais relacionados à gênese deste depósito, são discretos ou inexistentes. Avançar nessas questões torna-se importante quanto a compreensão de processos de substituição e intercrescimento do mineral-minério, natureza composicional e até isotópica do fluido hidrotermal, pois possibilitam uma melhor compreensão do evento metalogenético gerador da mineralização.

A presente pesquisa é apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade de Brasília na forma de dissertação de mestrado como requisito para obtenção de título de Mestre em Geologia. O trabalho tem como foco o estudo do depósito de estanho da Faixa Placha, localizado no maciço granítico Pedra Branca, Estado de Goiás.

A dissertação apresenta-se estruturada em forma de três capítulos. O capítulo 1 contém informações gerais da pesquisa: apresentação do trabalho, localização da área de estudo, objetivos, metodologia e o contexto geológico regional. O capítulo 2, trata do

artigo intitulado: *Mineral chemistry and oxygen isotope data of cassiterite and wolframite from Pedra Branca Granite Massif, Central Brazil*. Este trabalho apresenta dados de geologia, petrografia, química mineral, inclusões fluidas e isótopos de oxigênio do depósito de estanho da Faixa Placha. Já o capítulo 3, contempla discussão e conclusão obtidas por esta pesquisa.

## 1.2 – OBJETIVOS

Este trabalho visa a caracterização química do mineral-minério (cassiterita e wolframita) que ocorre no depósito da Faixa Placha, utilizando-se como métodos a petrografia, química mineral, isótopos estáveis ( $\delta O^{18}$ ) e inclusões fluidas.

Para tornar isso possível, buscou-se as seguintes etapas:

- 1) Caracterização petrográfica (petrografia convencional e eletrônica) da cassiterita, wolframita e minerais associados, identificando feições de intercrescimento, substituições e micro-inclusões;
- 2) Análises de microsonda eletrônica, a fim de quantificar as variações químicas e suas influências da cor, transparência e pureza do minério;
- 3) Caracterização do fluido hidrotermal, através de estudo de inclusões fluidas e microtermometria em cassiterita e quartzo, a fim de estabelecer as condições físico-químicas mínimas para a gênese dessa mineralização;
- 4) Tratamento de dados de isótopos estáveis ( $\delta O^{18}$ ), a fim de estabelecer temperatura de fracionamento isotópico (aplicando pares minerais em equilíbrio, quartzo-cassiterita) e natureza do fluido hidrotermal.

## 1.3 – LOCALIZAÇÃO

A área de estudo situa-se à margem esquerda do Rio Paranã, a 24km NW da cidade de Nova Roma (Figura 1). A referida área pode ser acessada a partir de Brasília, pela BR-020 (Brasília-Fortaleza) até a cidade de Alvorada do Norte. Então, segue-se pela GO-116, passando por Iaciara e Nova Roma, de onde pode-se acessar o maciço granítico Pedra

Branca, através de estrada não pavimentada. Todo o percurso possui aproximadamente 402km que é feito até a cidade de Nova Roma através de estradas pavimentadas. Também servem como alternativa para acessar a área de estudo as estradas GO-114 e GO-118.

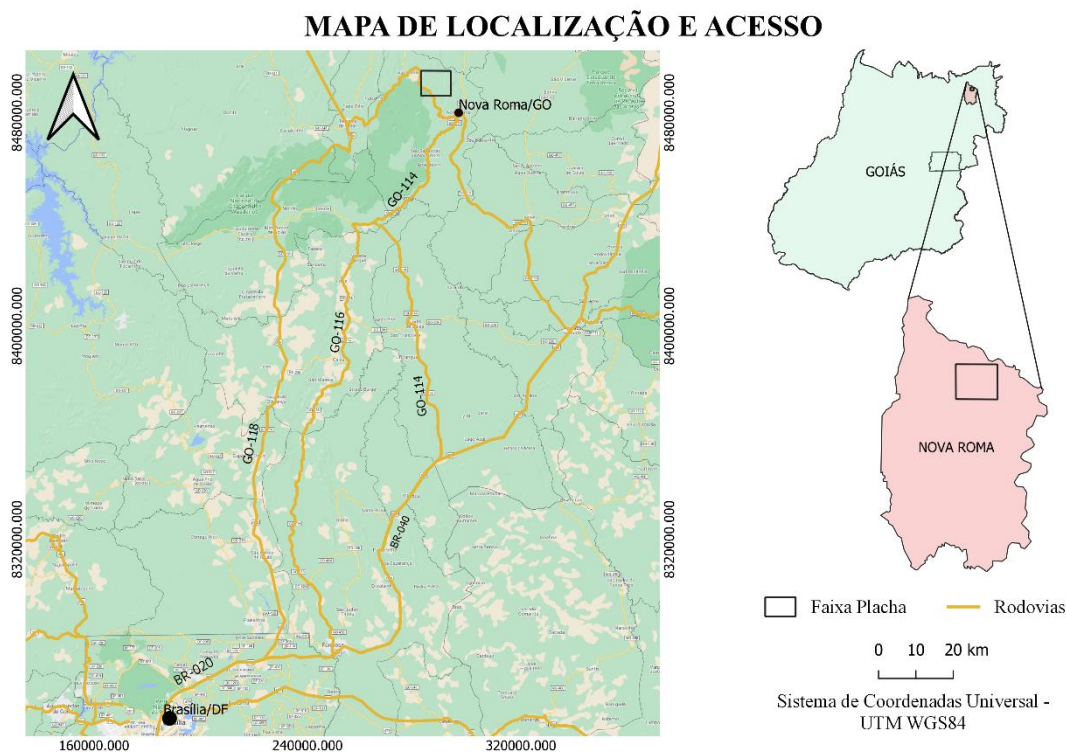


Figura 1: Mapa esquemático de localização e acesso a área de estudo.

## 1.4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa foi desenvolvida nas seguintes etapas de trabalho:

- 1) Pesquisa bibliográfica;
- 2) Atividade de campo;
- 3) Análises laboratoriais; e
- 4) Tratamento e interpretação das informações obtidas.

### 1.4.1– Pesquisa Bibliográfica

Na etapa de pesquisa bibliográfica foram coletadas informações a respeito do estado de conhecimento geológico da Província Estanífera de Goiás, além de mapas



geológicos e imagens de satélite da região nordeste do Estado de Goiás. Foram também coletadas informações bibliográficas sobre as características geológicas, geoquímicas, mineralógicas, geocronológicas e metalogenéticas de outras províncias estaníferas no Brasil e no mundo com o objetivo de municiar a pesquisa de informações científicas atualizadas.

#### **1.4.2– Atividade de Campo**

A grande parte do material utilizado para o desenvolvimento dessa pesquisa já estava sob a guarda dos professores orientadores da pesquisa. Parte das análises químicas e isotópicas também já haviam sido realizadas. Entretanto, uma etapa de campo foi realizada no período de 5 a 9 de julho de 2021, com o objetivo de reconhecimento das novas frentes de lavra e de testemunhos de sondagem. Nessa etapa, foi realizado o reconhecimento geológico da Faixa Placha, acompanhado de coleta de amostras de minério, com o intuito de compreender as relações de campo entre rocha hospedeira e a mineralização, bem como o reconhecimento geológico da área em torno ao depósito de estanho do granito Pedra Branca.

#### **1.4.3– Análises laboratoriais**

A etapa de pesquisa laboratorial demandou uma maior carga de tempo, as amostras coletadas durante a etapa de campo foram então identificadas e selecionadas para serem submetidas às seguintes análises:

- As análises petrográficas foram realizadas em lâminas de amostras previamente adquiridas de furos de sondagem e cavas próximas a garimpos na Faixa Placha. O estudo petrográfico dos minerais de interesse foi feito no laboratório de microscopia do Instituto de Geociências (IG-UnB) em microscópio petrográfico de luz transmitida e refletida modelo OLYMPOS BX60 com objetivas de 4x, 10x, 20x, 50x e 100x. Para esse estudo foram utilizadas lâminas polidas devidamente preparadas sendo elas PBER 1A, PBER 2A, PBER 2C, PBER 2E, PBER 1G, PBER 2G, NBPB 180C, IM-1, IM-2, IM-3, IM-4, IM-5, IM-6A e IM-6B. As fotomicrografias foram tiradas utilizando câmera modelo QIMAGING MicroPublisher 5.0 RTV acoplada ao microscópio.

- Investigação por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em lâminas delgadas polidas de rochas, foi realizada no laboratório de microscopia eletrônica do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília (IG-UnB). Utilizou-se o equipamento da marca FEI, modelo Quanta 2003D. Para a obtenção das imagens por elétrons retroespalhados (*backscattered electrons* ou BSE) utilizou-se aceleração de voltagem de 20 kV, distância de trabalho de 15 mm e tempo de contagem de 30". As micro-análises foram realizadas através de detector EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) marca Oxford, acoplado ao MEV, cujas análises foram processadas por analisador multicanal Q500 utilizando *software* próprio;
- Investigação por microsonda eletrônica sobre cassiterita e wolframita foram realizadas em lâminas polidas. As análises foram realizadas no laboratório de microsonda eletrônica do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília (IG-UnB). Utilizou-se o equipamento da marca JEOL, modelo Superprobe JXA-8230, acoplado com 5 espectrômetros e detector EDS (*Energy Dispersive spectrometer*). Para a obtenção de imagens por elétrons retroespalhados (*backscattered electrons* ou BSE) utilizou-se aceleração de voltagem variando de 15Kv a 20 Kv. Para cada canal analisado condições específicas foram utilizadas. As análises pontuais em WDS – Dispersão por Comprimento de Onda (Fava, 2000) foram feitas operando com 20 Kv e 20 nA. As lâminas foram preparadas, metalizadas com um filme de carbono (250 Å) e analisadas no laboratório de Microsonda Eletrônica no IG-UnB. Os resultados são apresentados em forma de óxido e normalizados para elementos isolados caso necessário. Os elementos analisados para os óxidos (cassiterita e wolframita) foram Ca, Fe, Mn, Nb, Sn, Ta, W, Ti, U, In e Pb.
- Análises de isótopos estáveis de oxigênio em minerais (cassiterita e quartzo) foram realizadas no laboratório da *Scottish Universities Research & Reactor Center*, na Escócia, sob a supervisão do Prof. A.E. Fallick, as quais objetivaram caracterizar a temperatura e a natureza dos fluidos responsáveis pela mineralização de estanho. Tais análises foram realizadas em amostras minerais puras (~ 30 mg) empregando métodos de diluição e posterior extração e leitura do conteúdo isotópico, segundo o procedimento adotado por Fallick *et al.* (1993).

- O estudo de inclusões fluidas foi realizado em lâminas bipolidas (~1mm de espessura) de amostras de quartzo e cassiterita provenientes de veios/vênulas em greisens encontrados na Faixa Placha. A metodologia de estudo dividiu-se em duas etapas: petrografia convencional e obtenção de dados microtermométricos. As inclusões fluidas são descritas em termos de sua morfologia, modo de ocorrência, composição e de condições mínimas de temperatura para o aprisionamento. A petrografia convencional foi realizada em temperatura ambiente ( $\pm 25$  °C) com auxílio de microscópio petrográfico (Olympus BX51) de luz transmitida, com a descrição baseada em modo de ocorrência, relação espacial e temporal, morfologia, número de fases, proporção de fases, natureza dos fluidos e quanto ao mineral hospedeiro. Para a divisão dos tipos de inclusões fluidas foram respeitados os critérios de Shepherd et al. (1985), Roedder (1984) e Van den Kerkhof & Hein (2001). Os dados microtermométricos foram adquiridos utilizando uma platina de resfriamento e aquecimento LTS420 da LINKAM, com intervalo de temperatura entre -200 e 420 °C, acoplada a um microscópio petrográfico com objetivas de longa distância com aumento de 10 a 50x. A calibração da platina foi realizada com inclusões fluidas sintéticas de H<sub>2</sub>O-NaCl, aplicando taxas de velocidade de 5 a 15° C/min, com uma precisão estimada de  $\pm 0,2$  °C para o congelamento (+25° a -100 °C) e  $\pm 2$  °C para o aquecimento (até 420 °C).
- Finalmente, na etapa de tratamento e interpretação das informações obtidas, buscou-se integrar todas as informações adquiridas nas etapas anteriores, ilustrar e tratar por meio de gráficos e diagramas específicos, cujas interpretações estão materializadas nesse documento de Dissertação de Mestrado. Na oportunidade, também foi elaborado um artigo científico versado na língua inglesa e submetido a periódico de circulação internacional (capítulo 2).

## 1.5 – CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

A área de estudo está localizada na Província Tocantins (Figura 2), definida por Almeida *et al.*, (1981) como uma unidade geotectônica de direção geral N-S. Essa unidade é produto da convergência e colisão de três paleo-continentes durante o Neoproterozóico na porção oeste do supercontinente Gondwana, representados pelos crátons Amazônico, São Francisco e Paranapanema (Brito Neves *et al.* 2014, Pimentel & Fuck 1992, Fuck *et al.* 2014). A Província Tocantins aglutina diferentes blocos tectono-stratigráficos, justapostos sob uma arquitetura tectônica complexa, limitada por falhas

de cavalgamento regionais, nappes, lineamentos transcorrentes e cinturões de cisalhamento (Pimentel & Fuck 1992, Strieder & Suita 1999, Valeriano *et al.* 2008, Matteini *et al.* 2010, Brito Neves *et al.* 2014, Fuck *et al.* 2014, Pimentel 2016), integrando o sistema Brasileiro/Pan-Africano, durante o Neoproterozóico, momento em que, segundo Unrug (1992), amalgamou-se o supercontinente.

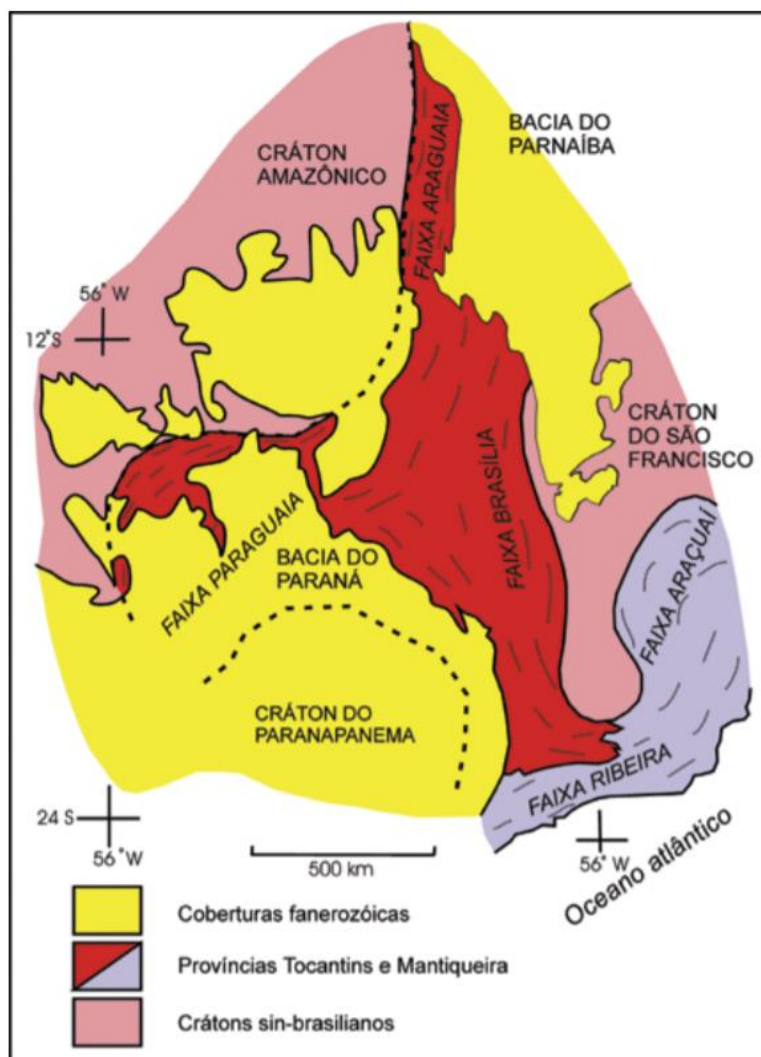


Figura 2: Esboço tectônico do Brasil Central, com destaque para a Província Tocantins (simplificado de Almeida *et al.*, 1981).

A Província Tocantins apresenta aproximadamente 2.000 km de extensão e até 800 km de largura. De acordo com Pimentel *et al.*, (1991) e Pimentel & Fuck (1992), a Província Estrutural Tocantins engloba as faixas dobradas Araguaia e Paraguaia, alçadas na margem do Cráton Amazônico, e a Faixa Brasília firmada na margem do Cráton São Francisco, onde o Arco magmático de Goiás está localizado. Estão ainda inseridos na

Província Tocantins, o terreno arqueano de Crixás-Goiás e os complexos máficos-ultramáficos acamadados (Fuck *et al.*, 1994).

Segundo Uhlein *et al.*, (2012), a Faixa Brasília compreende um cinturão de rochas neoproterozóicas dobradas, situadas na borda ocidental do Cráton São Francisco (Figura 3). Apresentando direção N-S e com mais de 1000 km de extensão, a Faixa Brasília está presente nos Estados de Minas Gerais, Goiás e Tocantins, além do Distrito Federal (Almeida, 1967). Esta faixa, foi subdividida por Fuck *et al.*, (1994), em duas zonas estruturais que, de leste para oeste, foram denominadas de: externa e interna.

A zona externa da Faixa Brasília compreende as unidades metassedimentares representadas pelos grupos Paranoá e Canastra e as formações Vazante e Ibiá, além de porções de seus embasamentos que se encontram estruturadas em um cinturão de dobras e empurrões de antepaís (Fuck, 1994). Já a zona interna, integra as unidades alóctones de micaxistos e rochas associadas que são atribuídas ao Grupo Araxá, contendo ainda áreas de embasamento expostas entre as faixas de xistos (Fuck, 1994). Pimentel *et al.*, (2000), descreve esse embasamento como sendo composto por rochas da Formação Ticunzal, Suite Aurumina, Suite Pedra Branca, Grupo Araí e Serra da Mesa.

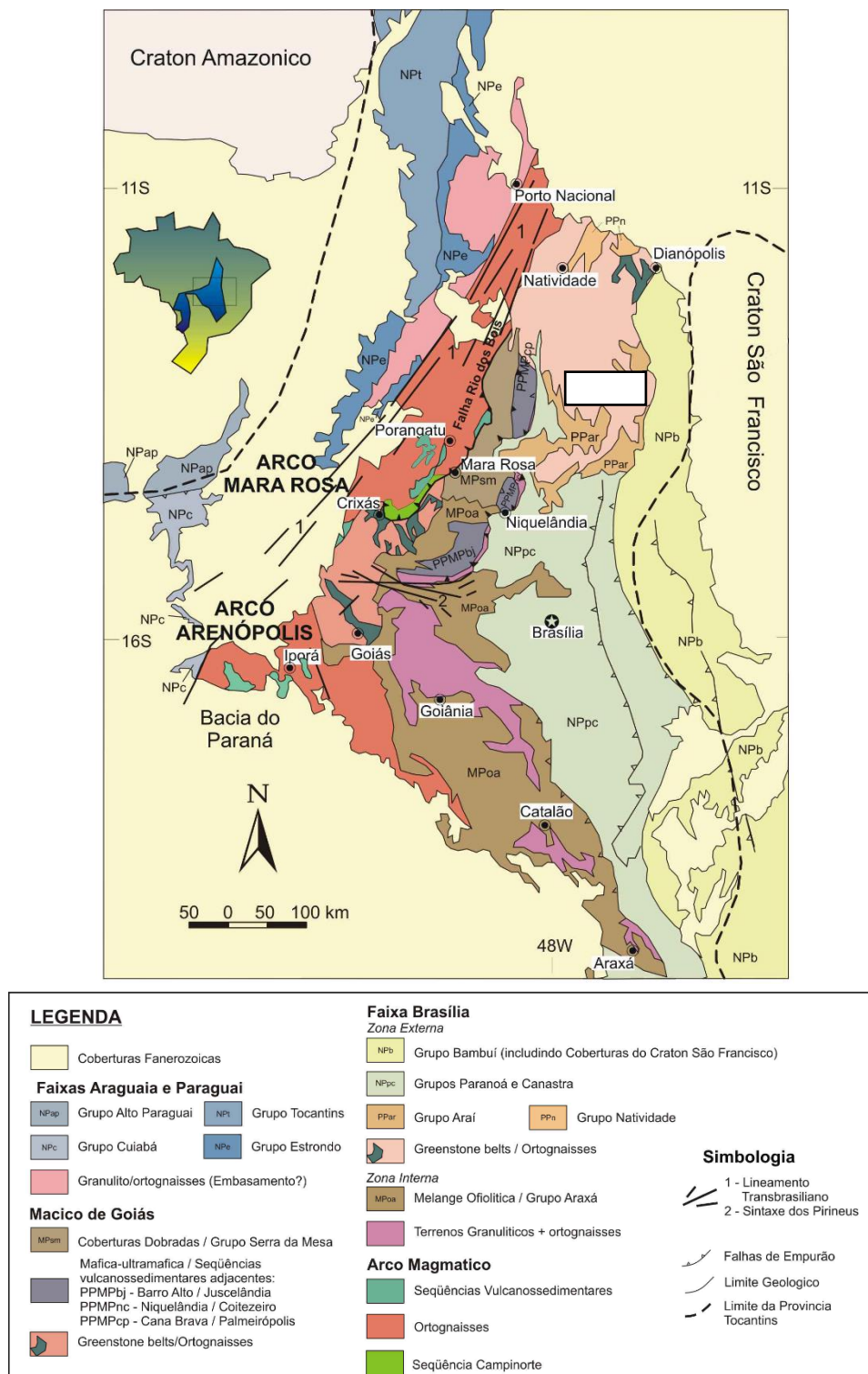


Figura 3: Mapa geológico esquemático da Faixa Brasília e de seu embasamento, com detalhe para a localização da Província Estanífera de Goiás. (Fuck et al. 1993).

### 1.5.1 – LITOESTRATIGRAFIA

A Faixa Placha está inserida na parte central do maciço Pedra Branca que, por sua vez, faz parte da Província Estanífera de Goiás. O maciço Granítico Pedra Branca aflora

na zona externa da Faixa Brasília, mesmo local em que o embasamento granito-gnáissico se expõe. As rochas deste embasamento são em grande parte, granitos peraluminosos da Suíte Aurumina.

Os eventos que conceberam o maciço Pedra Branca correspondem a um magmatismo intraplaca mais jovem que os eventos formadores da Suíte Aurumina, e são representados por intrusões subvulcânicas graníticas tipo A e por um extenso vulcanismo de rifte nos domínios conhecidos como Grupo Araí.

#### **1.5.1.1 - Província Estanífera de Goiás**

A Província Estanífera de Goiás (PEG), definida por Marini & Botelho (1986), é constituída por granitos estaníferos com idades paleo-mesoproterozóicas expostos por uma ampla área do norte-nordeste do Estado de Goiás. Segundo Marini & Botelho (1986), esta província está subdividida em quatro subprovíncias, sendo elas: Rio Tocantins, Rio Paranã, Pirenópolis-Goianésia e Ipameri. As subprovíncias do Rio Paranã e do Rio Tocantins se destacam por apresentar maior potencial para mineralizações de estanho.

Estas subprovíncias são formadas em sua maioria por granitos do tipo A mineralizados a Sn, subdivididos em duas suítes, denominadas Pedra Branca e Serra Dourada. Pimentel & Botelho (2001) definiram a idade da suíte Pedra Branca em 1,74 Ga – 1,77 Ga, enquanto a suíte Serra Dourada tem 1,58 Ga.

A subprovíncia do Rio Paranã abriga o maciço granítico Pedra Branca (que hospeda a faixa Placha), além dos maciços graníticos Mocambo, Mangabeira, Mendes, Sucuri, Soledade, Teresinha e São Domingos. Por abrigar a área de estudo, esta província terá suas unidades geológicas discutidas em detalhe, sendo elas a Suíte Aurumina, Formação Ticunzal Grupo Araí e Suíte Pedra Branca.

Os maciços da subprovíncia do Rio Paranã apresentam características de granitos anorogênicos e com feições geoquímicas de granitos do tipo A, sugerindo um magmatismo plutônico ácido que ocorreu em dois momentos distintos (1770 Ma e 1600Ma), que também se associa a um vulcanismo bimodal (1770 Ma) expressado pela existência de riolitos/dacitos e basaltos, intercalados com rochas sedimentares da base do Grupo Araí, que podem conter conglomerados com seixos de granitos e rochas vulcânicas (Botelho *et al.*, 1993, Botelho *et al.*, 1994, Faria, 1995).

Aos dois eventos de geração de granitos anteriormente descritos, Botelho (1992), classificou como sendo pertencentes a duas famílias de granitos que apresentam características geocronológicas e geoquímicas distintas, e as denominou de **g1** e **g2**.

Com idades de 1770 Ma, os granitos **g1** são potássicos, possuem afinidade alcalina e sua evolução magmática é representada pela incompatibilidade de Nb e Th, além de um alto conteúdo de Zr, Y e ETR. Os granitos **g2** tem teores mais elevados de Li, F, Rb, Sn, Ta e Th; razão MgO/TiO<sub>2</sub> igual a 1 e natureza metaluminosa a peralcalina, além de apresentar idades próximas a 1600 Ma.

No Maciço Pedra Branca, a rocha predominante é o biotita-granito porfirítico de coloração rósea (**g1**), com restrito fácies representado por leucogranito de granulação média-grossa a lisiderofilita/zinwaldita, subordinada (**g2**). Já no Maciço Mangabeira, o litotipo predominante é o biotita-granito de cor rosa, porfirítico a equigranular (**g1**) com fácies de leucogranito a topázio-albita-granito (**g2**) subordinado (Moura, 1993).

As mineralizações de estanho na Subprovíncia Paranã estão relacionadas ao evento formador de granitos **g2**, onde a cassiterita ocorre nas cúpulas e fraturas *greisenizadas* (como é o caso dos Maciços Mangabeira e Pedra Branca), zonas de albitização (Maciço Sucuri) e zonas miloníticas *greisenizadas* no contato com as rochas do Complexo Granito-Gnáissico (Maciço Mocambo) (Botelho, 1997).

No Maciço Pedra Branca, as mineralizações de estanho ocorrem em granitos *greisenizados* e em veios de quartzo em duas principais áreas, denominadas Zona da Bacia e Faixa Placha. Na Zona da Bacia a cassiterita ocorre em forma de “buchos” em quartzo-muscovita-*greisens*, enquanto na Faixa Placha a principal associação se dá com muscovita-protolitionita-quartzo-*greisens* de cor verde escuro a negra, onde a cassiterita ocorre na forma de pequenas concentrações ou disseminada.

A Faixa Placha corresponde a uma zona de falhas e fraturas fortemente deformada e cataclada de orientação N30-40E; 70-80NW, com extensão de 4km e uma espessura que varia entre 20 e 150 metros, podendo chegar a 10 metros ao atingir uma profundidade de 100 metros. A Faixa Placha se configura como a principal área mineralizada do Maciço Pedra Branca. A mineralização existente neste local é pré-tectônica. Em sua parte central (cerca de ¼ de sua extensão), uma reserva de 15kt de Sn foi bloqueada. Segundo Botelho e Rossi (1988), a rocha dominante que contém a mineralização é um topázio-Lisiderofilita-quartzo-*greisen*, que é comumente chamado de “*greisen* preto”.



### 1.5.1.2 – Suíte Aurumina

Botelho *et al.*, (1999), classificam a Suíte Aurumina como sendo composta por granitos do tipo S, peraluminosos, e que datam do Paleoproterozóico (2,12-2,17 Ga – U-Pb). Esta suíte está inserida no contexto geológico da subprovíncia Paranã e aflora mais intensamente na porção nordeste do Estado de Goiás, na região de Teresina de Goiás e Cavalcante, estendendo-se até os municípios de Nova Roma e Monte Alegre de Goiás (Botelho *et al.*, 1999).

O componente metassedimentar da fonte que produziu a Suíte Aurumina pode estar relacionado a mesma fonte que gerou as rochas de 2.2 – 2.4 Ga no Domínio Almas-Dianópolis ou para material mais antigo e desconhecido (Cuadros *et al.*, 2017a).

Esses granitos peraluminosos foram reconhecidos como a rocha encaixante do depósito de ouro de Aurumina e de algumas outras ocorrências, tais como a de Sn-Ta de Porto Real e dos pegmatitos e greisens também mineralizados a Sn-Ta de Monte Alegre de Goiás (Botelho *et al.*, 1999). Por hospedar também Sn, esses granitos integram a Província Estanífera de Goiás e podem apresentar ainda urânio, como registrado na região de Campos Belos. Em geral, as rochas que compõem a Suíte Aurumina são os muscovita monzogranitos, muscovita-biotita monzogranitos, tonalitos, biotita sienogranitos e leucogranitos e pegmatitos contendo turmalina, exibindo coloração cinza, granulação média a grossa, foliação proeminente e enclaves grafitosos (Botelho *et al.*, 1999).

Características composicionais da Suíte Aurumina e plutons metaluminosos contemporâneos máficos a intermediários associados, sugerem uma origem por processos de hibridização de fonte caracterizados por reação entre rochas metassedimentares e derretimentos basálticos que teriam ocorrido em profundidades rasas (pressão < 5 kbar) (Cuadros *et al.*, 2017a).

Os granitos de mais antigos (~2,17 Ga.) desta Suíte, são intrusões concordantes à foliação das rochas metassedimentares da Formação Ticunzal (Botelho *et al.* 1999, Dardenne & Schobbenhaus 2001), enquanto as que apresentam menor idade (~2,12 Ga) são intrusões discordantes tanto com a Formação Ticunzal, quanto com os milonitos de granitos mais antigos (Moura & Silva 2005).

Botelho *et al.*, (1999), ao considerarem idades, características químicas e relações de contato da Formação Ticunzal com a Suíte Aurumina, supõem que esta última tenha

sido formada a partir de um magmatismo sin-colisional transamazônico, ou seja uma suíte sin-tectônica com derivação de fusão crustal.

### **1.5.1.3 – Formação Ticunzal**

A Formação Ticunzal foi pela primeira vez descrita nos arredores do Rio Preto, oeste de Cavalcante, Campos Belos e Monte Alegre de Goiás (Marini *et al.*, 1978; Danni e Fuck, 1981) apesar de também ter sido encontrada em Colinas do Sul e Teresina de Goiás (Fuck *et al.*, 1988). Sua distribuição no contexto da Faixa Brasília ainda gera discussão mas, Botelho *et al.*, (2002) e Botelho & Portela (2005) discorrem sobre sua presença em uma vasta área do Estado de Goiás e Sudeste de Tocantins.

A Formação Ticunzal se caracteriza por um espesso pacote de rochas metassedimentares, contendo em sua maioria xistos grafitosos e paragneisses, com finas camadas de metarcóseos e quartzitos micáceos que se distribuem por uma enorme parte da área centro-leste do Estado de Goiás.

Segundo Cuadros *et al.*, (2017b), os sedimentos que deram origem à Formação Ticunzal foram provavelmente derivados das rochas tonalíticas/granodioríticas do Terreno Almas-Dianópolis na porção mais ao norte da zona externa da Faixa Brasília, com possíveis menores contribuições de unidades máfico-ultramáficas do Grupo Riachão do Ouro pertencente ao mesmo domínio.

As rochas mais abundantes são os xistos grafitosos, normalmente associados com biotita-fengita-quartzo xisto, granada-mica xisto e biotita gneiss. A presença de grande quantidade de grafita é uma característica marcante e sugere um ambiente de sedimentação marinho restrito de águas quentes e salgadas com alta atividade biológica. De acordo com Alvarenga *et al.*, (2007), as assembléias mineralógicas que pertencem a esta formação com grafita e fenoblastos de granada, indicam um metamorfismo da fácies anfíbolito, embora também apresente retrometamorfismo na fácies xisto verde. Nas bordas de intrusões das Suítes Pedra Branca e Aurumina um metamorfismo de contato pode ser observado, o que dá origem a auréolas com andaluzita.

A sedimentação da Formação Ticunzal ocorreu entre 2.16 e 2.19 Ga com base em geocronologia U-Pb e relações de campo com a intrusiva Suíte Aurumina. Essa sedimentação de curta duração teria sido resultado de uma desestabilização tectônica

precoce, que foi acompanhada pelo magmatismo e metamorfismo Aurumina (Cuadros *et al.*, 2017b).

Os xistos da Formação Ticunzal foram identificados por Padilha e Laguna (1981) em afloramentos dos maciços graníticos Pedra Branca, Mocambo, Mendes e Mangabeira. No entanto, Botelho (1992) delimitou a ocorrência desta formação ao nordeste da cidade de Monte Alegre de Goiás como sendo a encaixante de pegmatitos estaníferos. Para Botelho (1992), o que antes era chamado de Formação Ticunzal, na área em que se encontram os maciços graníticos, na verdade são zonas de milonito a grafita correspondentes a Suíte Aurumina. Desta forma, a Formação Ticunzal não estaria localizada entre as encaixantes dos maciços graníticos do setor central da Subprovíncia Paranã.

#### **1.5.1.4 – Grupo Araí**

O Grupo Araí segundo Dyer (1970), localiza-se na porção setentrional da Chapada dos Veadeiros – GO, e é caracterizado por uma sequência metassedimentar apresentando intercalações de rochas vulcânicas na base, e teve seu nome herdado do povoado situado a 30km a noroeste de Cavalcante.

Este Grupo é historicamente interpretado como uma sequência rift-pós-rift que está depositada sobre um embasamento cristalino paleoproterozóico, e foi classificado por Tanikazi *et al.*, (2015) em quatro tectonossequências, pré rift (Formação Água Morna), rift (Formação Arraias), transição (Formação Caldas) e pós-rifte (Formação Traíras). Esta classificação se deu graças a aplicação do método de tratos de sistema tectônico que é proposto por Prosser (1993).

De acordo com Martins-Ferreira (2018a), o Grupo Araí está restrito aos sedimentos do rifte e está dividido em duas formações, Água Morna e Arraias. A Formação Arraias está ainda subdividida em cinco membros, Prata, Cubículos, Buracão, Mutum e Ventura.

A Formação Água Morna é composta principalmente por depósitos fluviais de rio entrelaçado que são interpretados como tendo sido depositados em uma bacia intracontinental rasa por subsidência anterior à falha do rifte. A ocorrência ou a falta desta formação no registro sedimentar pode revelar a dinâmica dos estágios pré-rift, bem como

rift, uma vez que sua deposição evita as áreas abobadadas e sua preservação é favorecida nos grabens (Martins-Ferreira, 2018b).

A Formação Arraias é constituída exclusivamente por sedimentação continental, lacustre, fluvial e eólica com grande variação lateral de espessura e fácies. O litotipo mais comum dessa Formação é o paraconglomerado intercalado com quartzito (Martins-Ferreira, 2018b).

O vulcanismo que gerou as rochas do grupo Araí compõe um conjunto bimodal, típico de ambiente continental e, as lavas félsicas apresentam semelhança com os granitos da Suíte Pedra Branca (pb1), com assinatura de magmatismo intraplaca. Os basaltos do Grupo Araí, tem composição química de basaltos toleíticos continentais, mesmo estando contaminados por sedimentos ricos em sílica da bacia Araí (CPRM, 2007).

Pimentel *et al.*, (1991) dataram basaltos, riolitos e ignimbritos da Formação Arraias e obtiveram uma idade média de  $1771 \pm 2$  Ma (U-Pb em zircão). A este vulcanismo, relaciona-se os granitos da geração g1 da Subprovíncia Paranã (Botelho 1986; Botelho 1992). Silva *et al.*, (2021) obtiveram a idade de  $1783 \pm 17$  Ma (Período Estatiano) para a cristalização do magmatismo basáltico que deu origem as rochas do Grupo Araí, com frequência substancial de zircão herdado do Riaciono ( $2221 \pm 14$  Ma).

De acordo com Fuck *et al.*, (1988), as relações de contato existentes entre as rochas do Grupo Araí com as rochas da Formação Ticunzal, Suíte Aurumina e os granitos g1 da Província Estanífera de Goiás são erosivas, enquanto que, com as unidades superiores do Grupo Paranoá o contato é de inconformidade angular e erosiva.

As rochas do Grupo Araí apresentam metamorfismo que varia de anquimetamorfismo à fácies xisto verde baixo, no qual ainda podem ser reconhecidas estruturas primárias (Dardenne, 2000).

#### **1.5.1.5 – Suíte Pedra Branca**

Segundo Marini & Botelho (1986), o termo Suíte Pedra Branca (Figura 4), foi utilizado pela primeira vez no nordeste do Estado de Goiás para se referir aos granitos que anteriormente eram conhecidos como granitos estaníferos de Goiás, bem como, granitos tipo A g1 e g2 (Botelho, 1992) e Suíte Paranã (Lacerda Filho *et al.*, 1999).

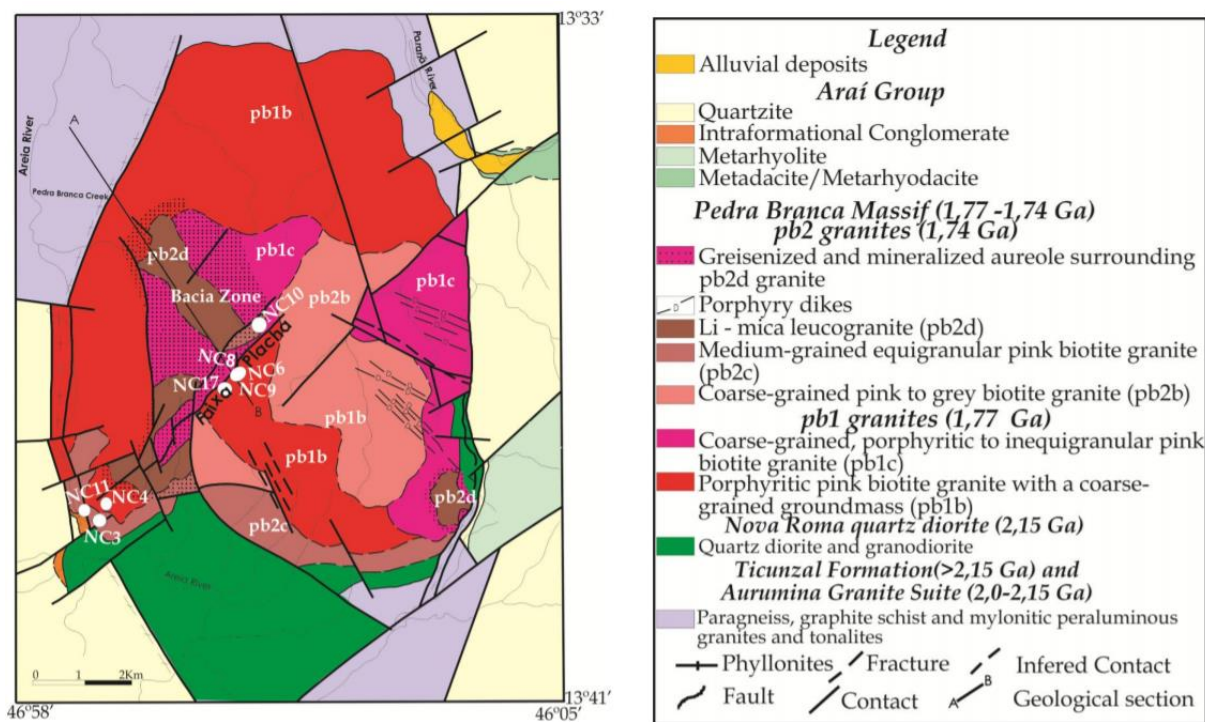


Figura 4: Mapa geológico simplificado do Maciço Pedra Branca. (Botelho, 1992).

Os granitos tipo A com idades paleo e mesoproterozóicas pertencentes ao Estado de Goiás constituem diversas intrusões ao longo das áreas centro-norte e nordeste do Estado, situando-se na porção norte da Província Estanífera de Goiás que, por sua vez, está subdividida em Subprovíncia Tocantins, a oeste, e Subprovíncia Paranã, a leste (Marini & Botelho, 1986).

A evolução dos trabalhos realizados dentro da Província Estanífera de Goiás, evidencia que é muito provável haver a existência de mais de dois eventos geradores de granitos do tipo A na região. A partir de datação em monazita por Teixeira (2002), a idade de 1,74 Ga para granitos g2 do Maciço Pedra Branca foi obtida. Desta forma, os granitos g1 e g2 abordados por Botelho *et al.*, (1993), e em alguns outros trabalhos como Botelho & Moura, 1998; Liverton & Botelho (1999); Pimentel *et al.*, (2000); Pimentel & Botelho (2001) e Lenharo *et al.*, (2002), passaram a ser chamados de granitos pb1 e pb2, incluídos na Suíte Pedra Branca que possui idades entre 1,74 Ga e 1,77 Ga.

Esta Suíte está representada no nordeste do Estado de Goiás pelos Maciços Pedra Branca, Mocambo, Mangabeira, Serra dos Mendes, Sucuri e Soledade. Diques porfiríticos (que podem ter dezenas de metros de extensão) e menores intrusões de

granitos tipo A correspondentes a Suíte Pedra Branca também foram encontrados nos terrenos pertencentes à Suíte Aurumina.

### **Granitos - PP4γpb1**

Os granitos que foram denominados pb1 dominam o contexto da Suíte Pedra Branca, e são representados pela maior parte do Maciço Pedra Branca e quase que a totalidade dos Maciços Soledade, Mocambo e Sucuri. Os diques porfiríticos contendo quartzo azul que são encontrados às margens da estrada que liga a GO-118 a Nova Roma passando pelo povoado de Aurumina também são atribuídos a essa litofácies (PP4γpb1). Essa litofácies foi ainda subdividida por Botelho (1992) e Botelho *et al.*, (1993), em granitos g1a, g1b e g1c.

Os granitos g1 possuem composição de biotita granito, onde os granitos g1b são rapakivíticos e granofíricos, as vezes denominados de Granófiro Soledade por Araújo e Alves (1977) por serem pertencentes normalmente ao Maciço Soledade. Esse granito é caracterizado por cor escura e textura porfirítica, apresentando fenocristais de microclínio e quartzo azul, sendo este, o maior representante de granito Rapakivi da Suíte Pedra Branca. Lenharo *et al.*, (2002), aponta o Maciço Soledade como sendo portador de estruturas e texturas análogas as mesmas presentes em viborgitos, o que corrobora as teorias de que os granitos intraplacas da Província Estanífera de Goiás sejam semelhantes à granitos da Série Rapakivi.

Os granitos PP4γpb1 dos Maciços Sucuri e Folha Cavalcante, dispõem de cor cinza e uma granulação que varia de média a grossa. Quando estão presentes nos outros maciços, os granitos exibem coloração que varia de rosa a vermelha, porfiríticos, com megacristais de feldspato potássico, podendo conter quartzo azulado e uma matriz de granulação muito grossa.

### **Granitos - PP4γpb2**

Segundo Botelho & Moura (1998), estes granitos são de extrema importância pois possuem associação aos depósitos mais importantes de Sn, sendo desta forma, considerados reponsáveis pelos processos mineralizadores que originaram os depósitos de Sn mais importantes da Subprovíncia Paranã.

Os granitos pb2 são encontrados em maior quantidade no Maciço Pedra Branca, na porção que compreende a Folha Nova Roma, onde são representados por leucogranitos com mica litinífera (muito evoluídos porém ainda classificados como granitos tipo A) e biotita granitos equigranulares de coloração rósea. Quando no Maciço Sucuri, os granitos pb2 associam-se a pequenos depósitos de estanho mas não são cartografáveis em escala de mapeamento.

A Faixa Placha constitui-se, atualmente, no depósito primário de cassiterita mais importante do Maciço Pedra Branca e também está relacionada ao evento pb2. A zona central da faixa com cerca de 20m de largura, orientada N45E, com mergulho de 50 a 60 NW, possui a concentração mais importante de cassiterita, hospedada em topázio – Lisiderofilita – quartzo greisen de cor escura, que contrasta com faixas claras amareladas, fracamente mineralizadas.

Devem ainda ser ressaltados os teores de índio na cassiterita da Faixa Placha, em torno de 1500 ppm em média, que pode ser recuperado como subproduto na metalurgia. Merece ainda destaque a presença de esfalerita e estanita ricas em índio (Botelho e Moura, 1998). Ao contrário de outras zonas mineralizadas do Maciço Pedra Branca, os greisens da Faixa Placha estão desenvolvidos sobre biotita granito pb1, mas considera-se que sua origem está relacionada a fluidos derivados do leucogranito pb2, mais evoluído e aflorante nas proximidades da zona mineralizada.

# Submission Confirmation

[Print](#)

---

Thank you for your submission

---

**Submitted to**

Brazilian Journal of Geology

**Manuscript ID**

BJGEO-2021-0091

**Title**

MINERAL CHEMISTRY AND OXIGEN ISOTOPE STUDIES ON Sn( $\pm$ W) MINERALIZATION FROM PEDRA BRANCA GRANITE POLYPHASIC, CENTRAL BRAZIL

**Authors**

Santos, Ítalo

Souza, Valmir

Botelho, Nilson

de Souza Hoyer, Ingrid

Bonfim, Luis Antonio Raposo

**Date Submitted**

29-Dec-2021

---

---

[Author Dashboard](#)



## CAPÍTULO 2 - ARTIGO

### MINERAL CHEMISTRY AND OXIGEN ISOTOPE STUDIES ON Sn( $\pm$ W) MINERALIZATION FROM PEDRA BRANCA GRANITE POLYPHASIC, CENTRAL BRAZIL

Ítalo Kevin Morais dos Santos<sup>1</sup>, Valmir da Silva Souza<sup>1,2</sup>, Nilson Francisquini Botelho<sup>1,2</sup>, Ingrid de Souza Hoyer<sup>2</sup>, Luis Antonio Raposo Bonfim<sup>3</sup>

1- *Postgraduate Program in Geology, University of Brasília, Brasília (DF), Brazil*

2- *Geosciences Institute, University of Brasília, Brasília (DF), Brazil*

3- *Environment Secretary, Parauapebas (PA), Brazil*

\*Corresponding author: e-mail: italomorais@outlook.com

**Abstract** The Pedra Branca granite polyphasic is the main Sn ( $\pm$ W, REE) mineralized magmatic system in the central Brazil. It hosts cassiterite and wolframite encapsulated in greisen bodies and veins-veinlets distributed in two sectors called the Bacia zone and Faixa Placha. The cassiterite has SnO<sub>2</sub> = 96-100 wt.%, FeO<sub>total</sub>, TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> are main impurities present, while Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and UO<sub>2</sub> appear as trace elements. The wolframite has WO<sub>3</sub> = 71.5 to 74.5 wt.%, followed by FeO<sub>total</sub> = 14.3 – 17.4 wt.% and MnO = 6.3 – 9.9 wt.%, as well as Sn, Ca, Ti, Ta, Nb, Pb, In and U as trace elements. Oxygen isotope data from quartz ( $\delta^{18}\text{O} = 9.4 - 10.4\text{‰}$ ) and cassiterite ( $\delta^{18}\text{O} = 2.6 - 2.9\text{‰}$ ) revealed isotopic fractionation during the rise of the hydrothermal system at the temperature between 406° to 498°C. However, fluid inclusions data revealed aqueous fluid system with lowered salinity and density, trapped under low to moderate temperature (100° – 270° C), indicating hydrothermal/magmatic vs meteoric mixing fluids during greisenization. The higher content of cassiterite (Sn  $\gg$  W), as well as high content of ilmenite, magnetite, and hematite, indicated oxidizing environment during the greisenization and ore formation at the Pedra Branca cupula zone.

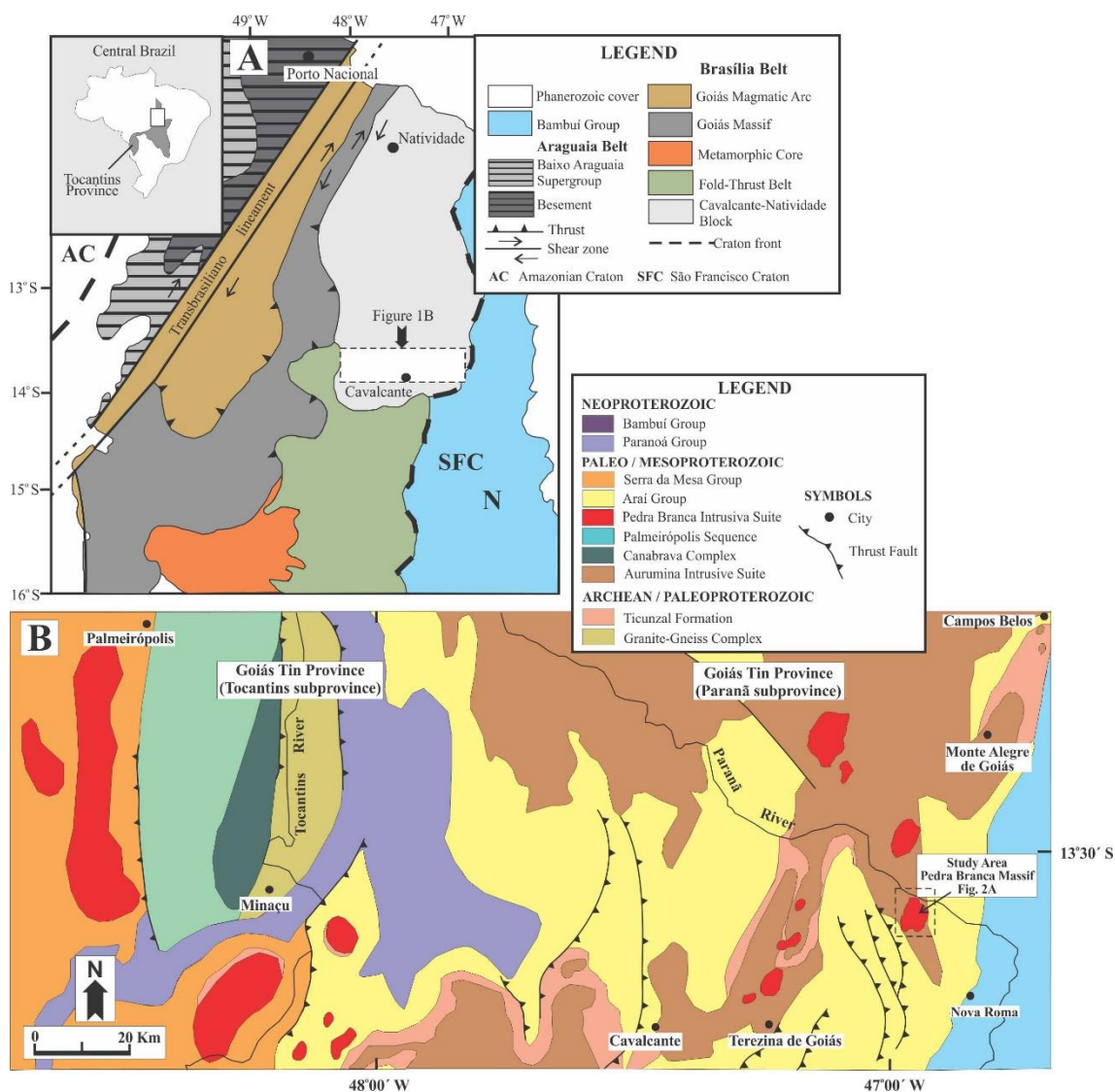
**Keywords:** Pedra Branca granite, cassiterite, wolframite, greisen, Goiás Tin Province

**INTRODUCTION.** The central Brazil hosts Paleo-Mesoproterozoic granitic suites, located mainly in the central-north and northeast regions of the State of Goiás (Fig. 1A, 1B), which have Sn ( $\pm$ W, Nb-Ta, REE) mineralization and make up the so-called Goiás Tin Province (Marini & Botelho 1986). In general, these granite suites have petrographic and geochemical signatures similar to A-type magmatism, with a high content in alkalis, Sn, W, F, Rb, Th, Y, Nb, Ga and REE, and often contain records of late to post-magmatic transformations, such as microclinitization, albitization and greisenization (Botelho & Marini 1984, Marini & Botelho 1986, Botelho 1992, Botelho et al. 1993, Lenharo et al. 2002).

The Pedra Branca granite polyphasic is the main unity of the Sn ( $\pm$ W, REE) mineralized magmatic system of the Goiás Tin Province. It was discovered in 1973 during a regional mineral prospecting stage carried out by the Rio Doce Geology and Mining Company (DOCEGEO), but the local was subsequently invaded by small prospectors, known as “garimpeiros” in Brazil (Jacobi 2003). The Sn ( $\pm$ W) concentrations occur in paleo-alluvium, greisenized granitic cupula named Bacia zone (endogreisen) and along

of a greisenized NE-SW fracture/fault zone named Faixa Placha (exogreisen). Previous geological surveys estimate about 15,000 t/Sn in just 1.5 km in length from the Faixa Placha, which have about 5 km in length. In this place, cassiterite occurs associated with wolframite, scheelite, arsenopyrite, chalcopyrite, sphalerite, pyrite, galena, chalcocite, stannite and covellite (Padilha & Laguna 1981, Botelho & Marini 1984, Botelho & Rossi 1988, Botelho & Moura 1998). Despite the mineral diversity found in this deposit, investigations into the chemical composition, the stable isotopes and the contents of the fluid inclusions in the ore minerals, are still limited or nonexistent (*e.g.*, Botelho & Marini 1985, Sparrenberger & Tassinari 1999, Botelho & Moura 1998).

In this paper we present a study on the chemical composition and oxygen isotopes ( $\delta^{18}\text{O}$ ) of cassiterite, wolframite and quartz found in the Faixa Placha. Identifying thus ion substitutions mechanisms responsible for zonation and mineral intergrowth features, as well as the temperature and the nature of the fluids, in order to aid in the understanding of the metallogenic processes responsible for mineralization at the within the Pedra Branca granitic massif.



**Figure 1** A) Geological map of Central Brazil indicating the Goiás Tin Province location (adapted from Fuck et al., 2014). B) Geological map of the Goiás Tin Province with highlighted study área (Modified from Alvarenga et al. 2000).

**ANALYTICAL PROCEDURES.** The conventional petrography, electron microscopy (SEM/EDS) and electron microprobe (EPMA) investigations were carried out at the University of Brasilia. The samples studied are in polished rock thin sections covered by a carbon film.

For SEM/EDS microanalysis technique a FEIQUANTA 450 model was used, which has a high-performance EDAX Octane EDS/SDD spectrometer system, Chroma C2L *cathodoluminescence* imaging system for use in scanning electron microscopes (SEMs), and an EDAX DigiView electron backscatter diffraction (EBSD) camera. The imaging was acquired at a focal distance of 10 mm for 10–20 s of clock time, with probe between 0.1–0.2 nm, beam current of 400–500 pA° and accelerating voltage of 20 kV. For EPMA microanalysis technique a JEOL JXA-8230 microanalyzer with five coupled wavelength dispersive spectrometers (WDS) was used. The analytical conditions consisted of accelerating voltage of 20 kV, beam current of 40 nA, beam diameter of 1–2 µm, and counting times of 15 and 10 s for peak and background positions, respectively. The data reduction was performed with ZAF program applying the specific standards of cassiterite and wolframite.

The stable isotope ( $\delta^{18}\text{O}$ ) study was carried out at the Isotope Geoscience Units of the Scottish Universities Environmental Research Centre Laboratories in Glasgow, Scotland, under the supervision of Professor A. E. Fallick. The nearly pure crystals samples were handpicked from selected specimens from the greisen. The oxygen isotope analyses were applied on cassiterite and quartz. Approximately 1 mg of oxygen bearing samples reacted with chlorine trifluoride ( $\text{ClF}_3$ ) using laser heating fluorination techniques (Fallick *et al.* 1993, Macaulay *et al.* 2000). The precision of determinations from laboratory replicate analysis is 0.2‰ for  $\delta^{18}\text{O}$  relative to Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW).

The fluid inclusions study was carried out at the Geoscience Institute of the University of Brasilia using double-polished sections (~1mm thick) from samples of mineralized veins and greisens. The conventional petrography was performed at room temperature ( $\pm 25$  °C) with the aid of an Olympus petrographic microscope (model BX51) applying the criteria of Shepherd *et al.* (1985), Roedder (1984) and Van den Kerkhof & Hein (2001). Microthermometric data were acquired using a cooling stage and LTS420 heating from LINKAM, with a temperature range between -200 and 420 °C, coupled to a petrographic microscope with long-distance objectives with magnification from 10x to 50x. Platinum calibration was performed with  $\text{H}_2\text{O}$ -NaCl synthetic fluid inclusions, applying speed rates from 5 to 15 °C/min, with an estimated accuracy of  $\pm 0.2$  °C for the freezing (+25 ° to -100 °C) and  $\pm 2$  °C for heating (up to 420 °C).

**GEOLOGICAL SETTING.** A large part of central Brazil lies within of an important regional geotectonic unit named Tocantins Province (Almeida *et al.*, 1981), which brings together different tectonostratigraphic domains and sub-domains that were amalgamated through thrust, nappe, and strike-slip mega-faults, under a complex tectonic architecture, occurred during the Neoproterozoic convergences and collisions between paleocontinents linked to Brasiliano/Pan-African Orogeny (Uhlein *et al.*, 2012; Fuck *et al.*, 2014; Brito Neves *et al.*, 2014; Pimentel 2016; Valeriano, 2017; Fuck *et al.*, 2017). The Paleo-Mesoproterozoic granitic suites from the Goiás Tin Province lies within of Brasília Belt external domain, mainly distributed in the south part of the Cavalcante-Natividade Block (Fig. 1A). In this geological setting, the Goiás Tin Province brings together a set of Sn ( $\pm\text{W}$ , Nb-Ta, REE) specialized A-type granitic bodies, distributed in two sub-provinces, named as follows (Fig. 1B): 1) Tocantins subprovince to the west (Serra Dourada, Serra do Encosto e Serra da Mesa granitic massifs) intrusive in Archean-

Paleoproterozoic granite-gneiss complex and Paleoproterozoic paragneiss and schists from Ticunzal Formation; and 2) Paranã subprovince to the east (Pedra Branca, Mocambo, Mangabeira, Mendes, Sucuri, Soledade, Teresinha e São Domingos granitic massifs) intrusive in Archean-Paleoproterozoic Ticunzal Formation and Aurumina Suite, as well as in Paleo-Mesoproterozoic volcano-sedimentary rocks from Araí and Serra da Mesa Groups (Marini & Botelho 1986, Botelho & Rossi 1988, Botelho & Moura 1998, Teixeira & Botelho 1999, Marini 1992, Lenharo et al. 2002).

Initially, these A-type granitic bodies were subdivided in two geochemical and geochronological sub-suites, defined as g1 and g2 (Botelho 1992). Subsequently, these sub-suites were grouped into the Pedra Branca Intrusive Suite, with the terms g1 and g2 being replaced by the terms pb1 and pb2, respectively (CPRM 2007). The older pb1 suite (aged between 1.77- 1.74 Ga, Pimentel et al. 1991, Teixeira 2002) show peraluminous, K-high and alkaline geochemical affinities, with high Zr, Y, and REE content, and can host topaz, Li-siderofilite, quartz or Li-fengite greisens. On the other hand, the pb2 suite (aged between 1.58-1.57 Ga, Pimentel et al. 1991, Botelho & Pimentel 1993, Sparrenberg & Tassinari 1999) show metaluminous to peraluminous and sub-alkaline geochemical affinities, low K/Na and FeO<sub>t</sub>/Mg ratio, high content in SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li, Sr and Ta, and host fengite, quartz and topaz greisen (Teixeira & Botelho 2002).

The Pedra Branca granite massif (Fig. 1B), represents the type-area for the homonymous intrusive suite (CPRM 2007) and is one of the granitic bodies with the greatest economic potential of the Goiás Tin Province. It is inserted in the Rio Paranã subprovince and out prominently in remote sensing products through its semi-circular shape with about 90 km<sup>2</sup> of outcropping area and 1000 m altitude over a pediplanized region around 500 m. It was emplaced during the late Paleoproterozoic (Statherian period), intrusive in the following Archean-Paleoproterozoic units: paragneisses, shales, and peraluminous granites from Ticunzal Formation and Aurumina Suite (> 2.15 Ga), respectively, as well as quartz-diorite to granodiorite Nova Roma (2.14 Ga). However, the Pedra Branca granitic plutonism occurred relatively close to voluminous Paleoproterozoic bimodal volcanism inserted in the Araí Group base, linked to early stages of the Araí intracontinental rift evolution. Subsequently, the Neoproterozoic Brasiliano/Pan-African Orogeny favored lithostratigraphic inversion, accompanied by different deformation stages (foliation, shear zone, faults, fractures) under low-grade metamorphic, which affected the various lithologies (Pimentel et al. 1991, Botelho 1992, Alvarenga et al. 2000, CPRM 2007, Tanizaki et al. 2015, Martins-Ferreira 2019, Silva et al. 2021).

**LOCAL GEOLOGY.** According to Botelho (1992), five magmatic phases, associated to pb1 and pb2 terms, are recognized in the Pedra Branca granite massif (Fig. 2). The pb1 term (1.77 Ga) gathers the less evolved magmatic phases, represented by the following petrographic types: pb1b – coarse-grained porphyritic pink biotite granite; and pb1c - coarse-grained porphyritic to inequigranular pink biotite granite. On the other hand, the pb2 term (1.74 Ga) brings together the more evolved/fractionated magmatic phases: pb2b - partially albitized coarse-grained inequigranular pink biotite granite; pb2c - albitized medium-grained equigranular pink biotite granite; and pb2d – albitized and greisenized Li-mica leucogranite. Additionally, the pb2 term also associates metric porphyritic dykes, as well as wide and irregular greisen aureole surrounding pb2d petrographic type.

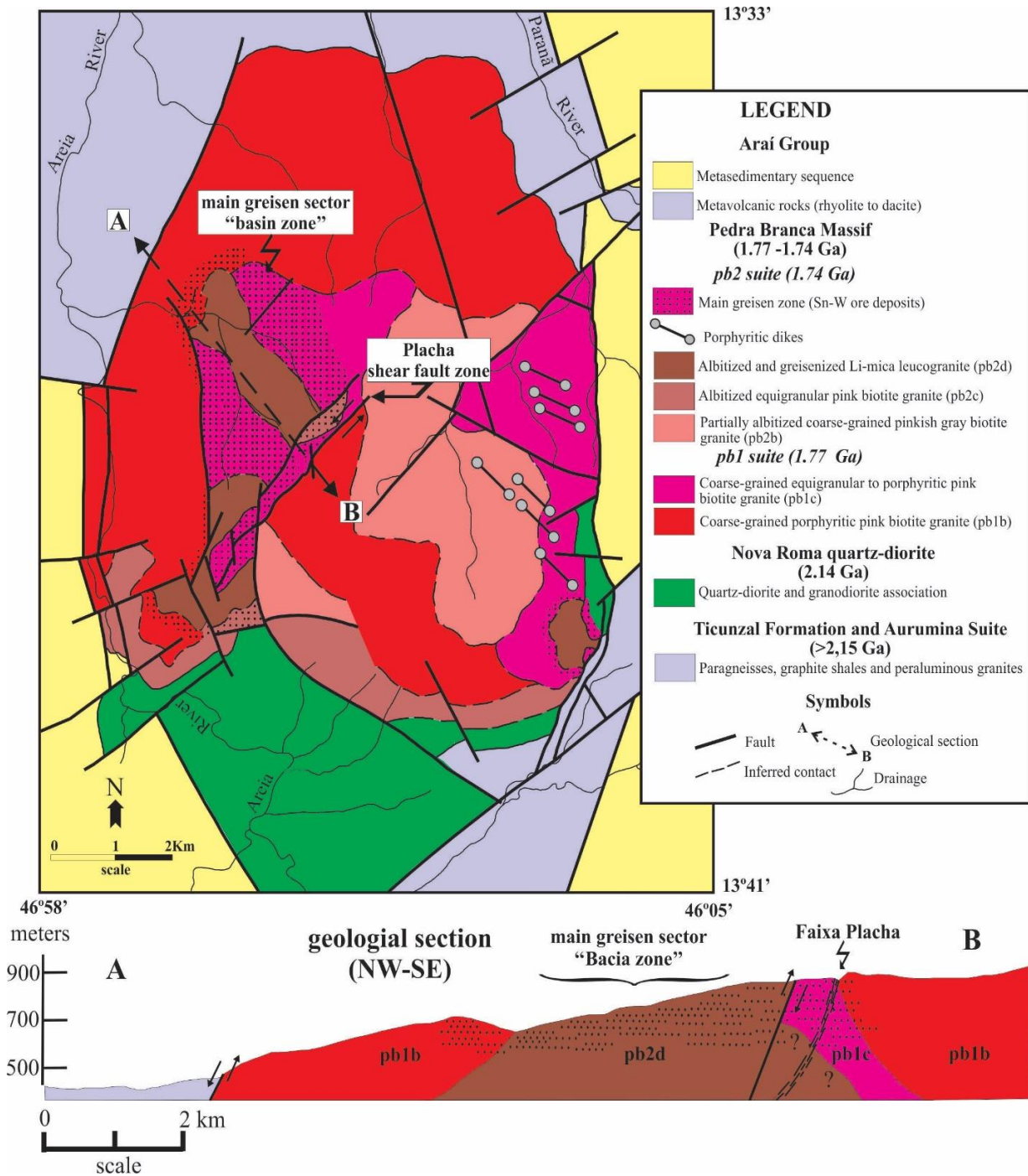
In this place, the Sn ( $\pm$ W) mineralization is linked to most evolved magmatic phase from pb2 term, represented by Li-mica leucogranite or pb2d petrographic type, associated to greisen bodies, distributed in the main greisen sector named “Bacia zone” and along of the “Faixa Placha” (Fig. 2). The Bacia zone hosts several irregular greisen

bodies and presents a concave geomorphology (Fig. 3A), formed from partial erosion of the granitic cupola, which favored the concentration and distribution of ore to the drainage network located below of the Pedra Branca massif, thus contributing to the discovery of this mineral deposit (*e.g.*, [Jacobi 2003](#)). On the other hand, the Faixa Placha (exogreisen) is a NE-SW linear and subvertical structure formed by greisenized tensile fractures/faults sets (Fig. 3B), probably generated or reopened during the intrusion of the pb2 magmatic phase. However, during to Brasiliano/Pan-African Orogeny, that structure was then reactivated under ductile-brittle regime and with sinistral cinematic, favoring flattening, fragmentation, and partial mylonitic deformation on the lithologies. Lenticular greisen bodies, quartz veins-veinlets, greisen-filled tensile fractures/fissures and tension gashes also are observed in that structure (Figs. 3C and 3D).

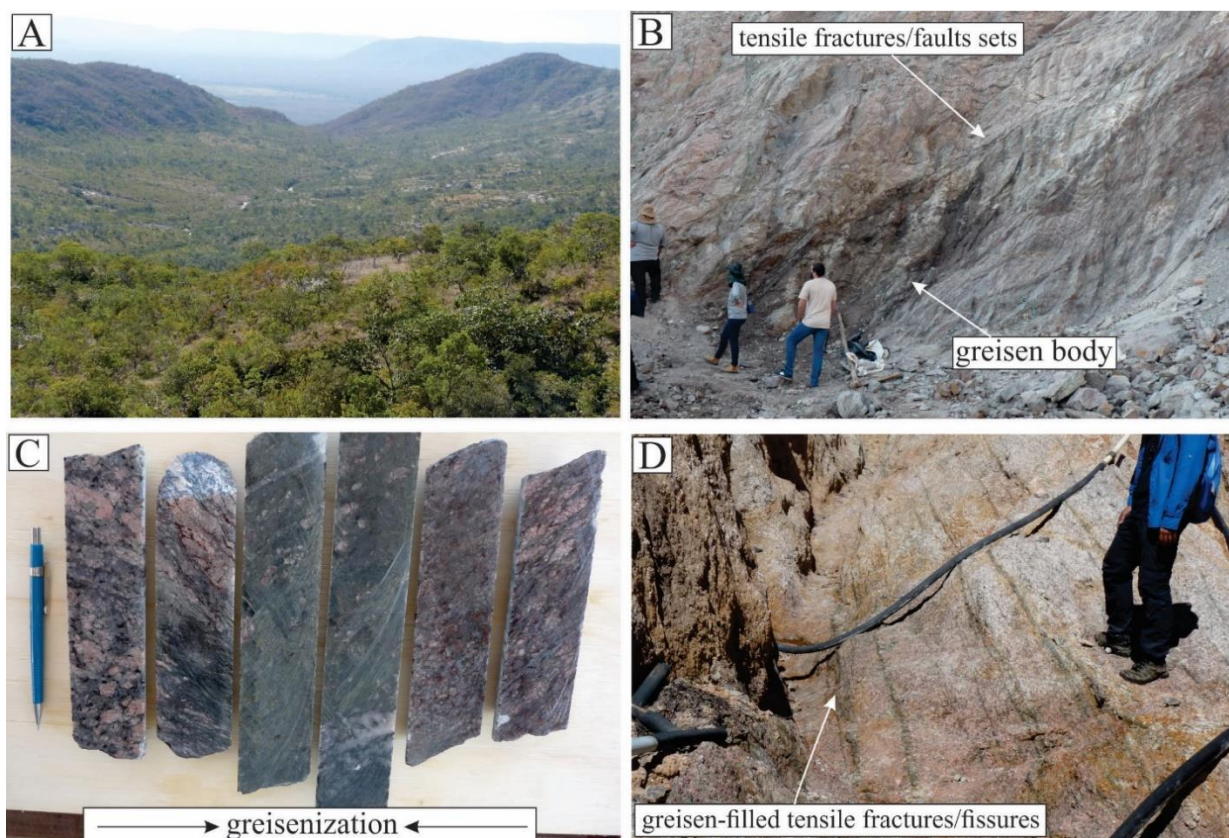
The Placha shear fault is the main ore concentration site in the Pedra Branca granite massif. In this place, the greisenized granite has around Sn = 50 ppm, which gradually increases towards the Placha shear fault zone, reaching around Sn = 2,000 ppm ([Botelho 1984](#), [Botelho & Rossi 1988](#)). Geophysical investigations indicate highest U, Th and magnetic anomalies with a depth around 350 m ([Carvalhêdo et al. 2020](#)), as well as, geochemical investigations point to high REE-Y concentrations in this place ([Costa et al. 2020](#)).

Along the Faixa Placha, cassiterite ( $\pm$  wolframite) crystals occurs disseminated or in centimetric to metric podiform-shaped aggregates, frequently associated with fluorite, arsenopyrite, chalcopyrite, ilmenite, magnetite, hematite, scheelite, sphalerite, pyrite, galena, chalcocite, stannite and covellite, encapsulated in topaz-mica-quartz greisen, mica-quartz greisen and mica greisen bodies or in quartz veins-veinlets ([Botelho 1984](#), [Botelho & Marini 1985](#); [Botelho & Rossi 1988](#)). Additionally, mineral chemical studies indicate anomalous contents of indium (In = 1,500 ppm) in cassiterite, sphalerite and

stannite, which can be extracted in metallurgical treatment, adding thus economic value to the deposit (Botelho & Moura 1998).



**Figure 2:** Geological map of the Pedra Branca polyphasic granite massif and one A-B geological section, indicating the Bacia zone and the Faixa Placha ore sites (Modified from Botelho 1992 and Botelho & Rossi 1988).

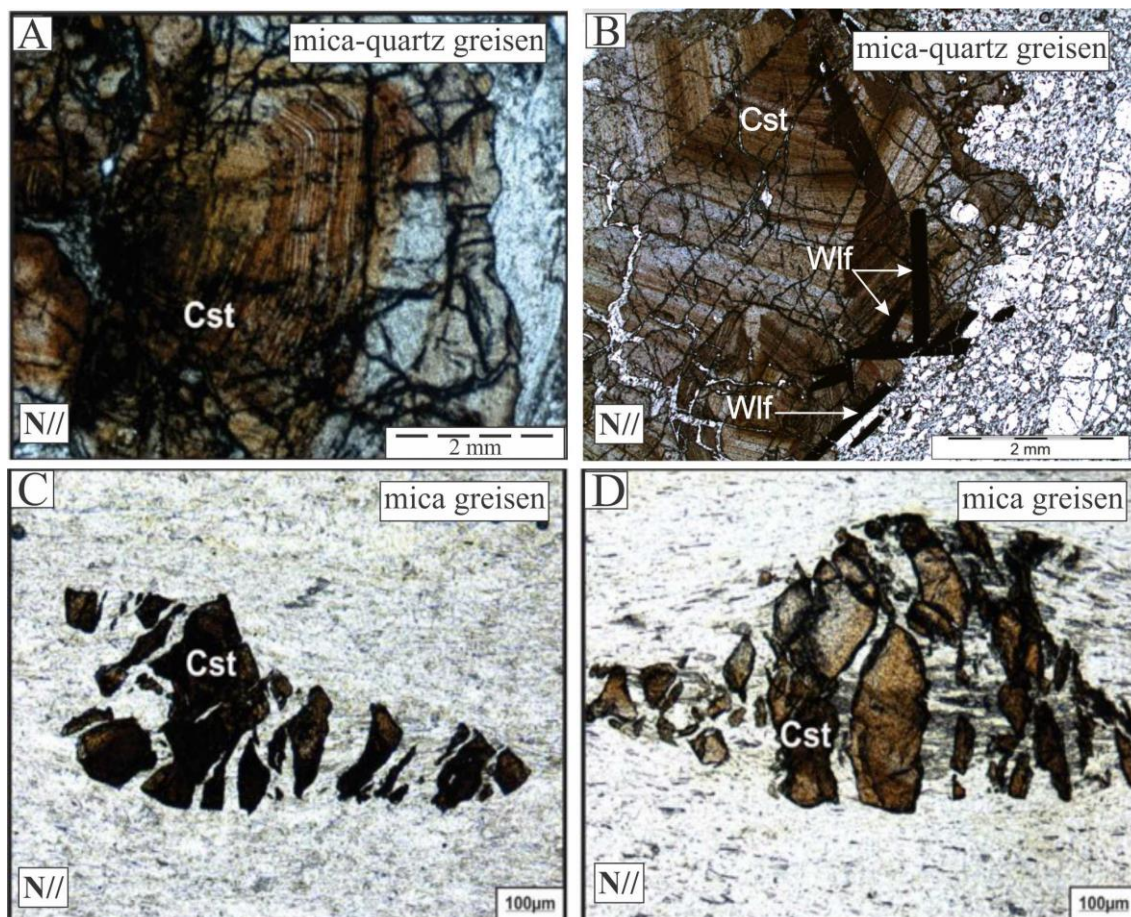


**Figure 3:** General aspects of ore-sites in the Pedra Branca polyphasic granite: A) Panoramic view of the Bacia zone; B) Partial view of the mining front in the Faixa Placha. Observe the NE-SW tensile fractures/faults sets, as well as the lenticular greisen body; C) Drill-cores set from Faixa Placha ore site showing the greisenization on the coarse-grained pink porphyritic biotite granite (pb1b petrographic type); D) greisen-filled tensile fracture/fissure sets in the Faixa Placha.

**MINERAL CHEMISTRY DATA.** This information was obtained from samples encapsulated in greisen bodies, whose results are presented below.

**Cassiterite.** The euhedral to subhedral cassiterite crystals are zoned, slightly to moderately fractured containing micro-inclusions of ilmenite, rutile, tantalite and magnetite. Pleochroism is weak in lighter varieties and medium to strong in darker varieties. In general, its typical zoning is marked by alternating bands of pale yellow, orange, red to dark brown. In the greisen zones, fissures and intensely shear fractures, the cassiterite crystals occur broken and sometimes stretched (Fig. 4).

The cassiterite has  $\text{SnO}_2$  contents between 96-100 wt. %, while the sum of the other elements analyzed has content below 4 wt.% (Table 1).  $\text{FeO}_{\text{total}}$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{WO}_3$  are main impurities present in the cassiterite structure, while  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  and  $\text{UO}_2$  appear as trace elements. The colors of lesser intensity, ranging from dark yellow, light red to light brown, have higher contents in  $\text{SnO}_2$  and lower in  $\text{FeO}_{\text{total}}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  and  $\text{UO}_2$ . On the other hand, the chemical composition of the zones whose colors vary from red, dark red to dark brown, have a lowered  $\text{SnO}_2$  content accompanied by a relative increase  $\text{FeO}_{\text{total}}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  in the other analyzed element. These geochemical characteristics corroborate with what is already known in the literature regarding to the chemical composition of zoned cassiterites from other deposits (*e.g.*; Giuliani 1987, Neiva 1996, Murcieto et al. 1997, Costi et al. 2000, Souza & Botelho 2009, Nascimento & Souza 2017).



**Figure 4:** Photomicrographs under parallel nicols (N//) of cassiterite (Cst) and wolframite (Wlf) from greisen. A-B) Note the typical zoning and partially fracturing of cassiterite crystals, as well as the tabular wolframite crystals associated. C-D) Cassiterite crystals broken and stretched from Faixa Placha ore-site.

Chemical variations in zoned cassiterites have been attributed to physicochemical parameters changes (pressure, temperature,  $fO_2$ , pH, Eh) during the nucleation and crystal growth in the magmatic hydrothermal fluid evolution (e.g., Neiva 1996, Murciego *et al.* 1997, Möller *et al.* 1988, Neiva 2008, Souza & Botelho 2009, Nascimento & Souza 2017). According to these authors, the replacement of Sn by Fe + Ti impurities can be described by  $2Sn^{4+} + O^{2+} \leftrightarrow Ti^{4+} + Fe^{3+} + OH^-$ , which was responsible for oscillation in the colors (zoning) of the cassiterite and can be illustrated through the Sn vs Fe+Ti correlation diagram (Fig. 5A). However, other coupled substitutions described by  $3(Sn, Ti)^{4+} \leftrightarrow 2(Nb, Ta)^{5+} + (Fe, Mn)^{2+}$  and  $2(Sn, Ti)^{4+} \leftrightarrow (W, Mn)^{6+} + Fe^{2+}$  may also occur involving the other elements or geochemical impurities identified, which can be observed through the Sn+Ti vs Fe+Mn+W+Nb+Ta correlation diagram (Fig. 5B).

In general, the darker zones have more Ti than the lighter zone, indicating the effective substitute  $Sn^{4+} \leftrightarrow Ti^{4+}$  associated with higher content of inclusions or exsolutions of titanium oxide minerals (rutile, ilmenite). According to Neiva (1996), the mechanism of incorporation of Fe, Mn, W, Nb and Ta in the Ti-darker zones can be explained by equations  $2(Nb, Ta)^{5+} + (Fe, Mn)^{2+} \leftrightarrow 3Ti^{4+}$  and  $W^{6+} + Fe^{2+} \leftrightarrow 2Ti^{4+}$ . The regular decrease in Ti as Fe+Mn+Nb+Ta increases also indicate that the mechanism  $(Nb, Ta)^{5+} + Fe^{3+} \leftrightarrow 2Ti^{4+}$  might have operate. On the other hand, the increase of W+Mn+Fe in Ti-rich darker zones indicate the formation of a species of molecular wolframite in



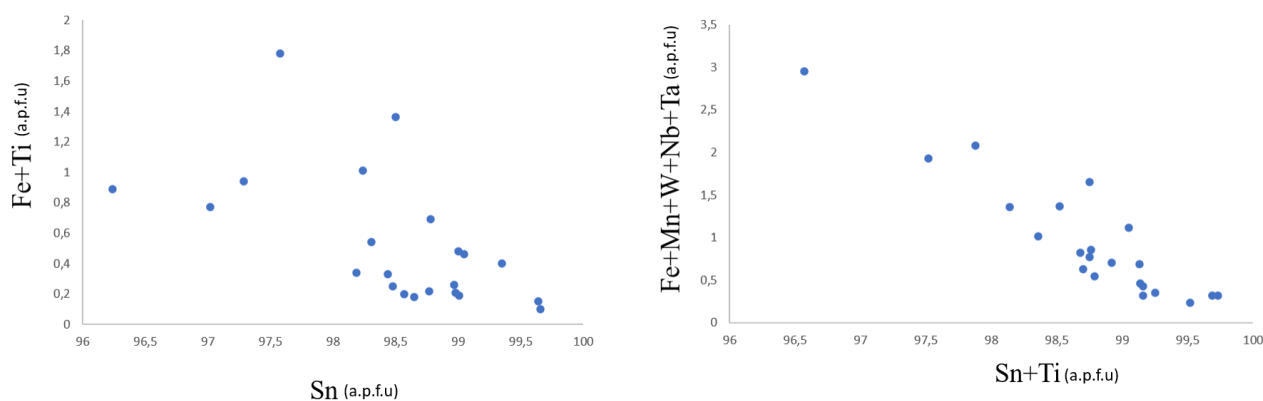
these sites, explained by equation  $2\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow (\text{W}, \text{Mn})^{6+} + \text{Fe}^{2+}$  (Moller et al. 1988, Neiva 2008).

The irregular anomalous contents (100-700 ppm) of In and U in the cassiterite structure are also associated with Fe-Ti darker zones, indicating the important mechanism of substitution of Sn by Fe+Ti on the coupled incorporation of other chemical impurities, as suggested by the equation  $2(\text{Sn}, \text{Ti})^{4+} \leftrightarrow (\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} + (\text{Fe}, \text{In})^{3+}$  or  $2(\text{Sn}, \text{Ti})^{4+} \leftrightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$ .

**Table 1:** Electron microprobe analysis data on cassiterite crystals. Compositions of oxides in percent by weight and of elements in atoms by formula unit, calculates on the basis of 2 oxygens. The symbol (-) represents values below the detection limit.

Analysis	SnO <sub>2</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	MnO	WO <sub>3</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub>	TOTAL (wt. %)
1	99.05	0.26	0.2	0	0.02	0.05	0.02	0.01	0	0.02	99.63
2	98.19	0.17	0.17	0	0.26	0.05	0.53	0	0.02	0.01	99.4
3	98.48	0.05	0.2	0.01	0.64	0	0.12	0.01	0	0	99.51
4	96.24	0.56	0.33	0	0.6	0.15	2	0	0.03	0.04	99.59
5	97.58	1	0.56	0.03	0	0.05	0.06	0.06	0	0.04	99.6
6	98.78	0.31	0.38	0	0	0.03	0.09	0	0.01	0	99.6
7	98.24	0.46	0.55	0.02	0	0.06	0	0	0.03	0	99.36
8	97.02	0.27	0.5	0.03	0.9	0.1	0.63	0	0.03	0	99.48
9	97.29	0.35	0.59	0.04	0.94	0.15	0.6	0.01	0.04	0	100.01
10	99	0.32	0.16	0	0	0	0	0	0.01	0	99.49
11	99.35	0.23	0.17	0	0	0	0	0.02	0.02	0.03	99.82
12	98.77	0.07	0.15	0.01	0.62	0	0	0	0.04	0	99.66
13	98.57	0.02	0.18	0	0.63	0.12	0	0.01	0.05	0	99.58
14	98.98	0.14	0.07	0.02	0.75	0.09	0.11	0.07	0.06	0	100.29
15	99.01	0.06	0.13	0	0.3	0.09	0.01	0.01	0	0	99.61
16	98.97	0.1	0.16	0	0.5	0.09	0	0.05	0	0	99.87
17	98.65	0.07	0.11	0.05	0.7	0.03	0	0	0.02	0	99.63
18	99.66	0.03	0.07	0.02	0	0.1	0.17	0	0	0	100.05
19	98.44	0.07	0.26	0.02	0.27	0.07	0.2	0	0	0.01	99.34
20	99.64	0.1	0.05	0	0.04	0.09	0.09	0	0	0	100.01
21	98.5	1	0.25	0.08	0.15	0.09	0.22	0	0	0	100.29
22	98.31	0.33	0.21	0	0.18	0.13	0.73	0	0	0	99.89
Analysis	Sn	F	Ti	Mn	W	Ta	Nb	Pb	In	U	TOTAL (a.p.f.u)
1	0.993	0.005	0.003	0	0	0	0	0	0	0	1.001
2	0.986	0.003	0.003	0	0.002	0	0.005	0	0	0	0.999
3	0.989	0.001	0.003	0	0.004	0	0.001	0	0	0	0.998
4	0.957	0.010	0.006	0	0.003	0.001	0.020	0	0	0	0.998
5	0.979	0.019	0.009	0.001	0	0	0.001	0	0	0	1.010
6	0.989	0.006	0.006	0	0	0	0.001	0	0	0	1.003
7	0.986	0.009	0.009	0	0	0	0	0	0	0	1.004
8	0.972	0.005	0.008	0.001	0.005	0.001	0.006	0	0	0	0.999
9	0.969	0.007	0.010	0.001	0.005	0.001	0.006	0	0	0	0.999

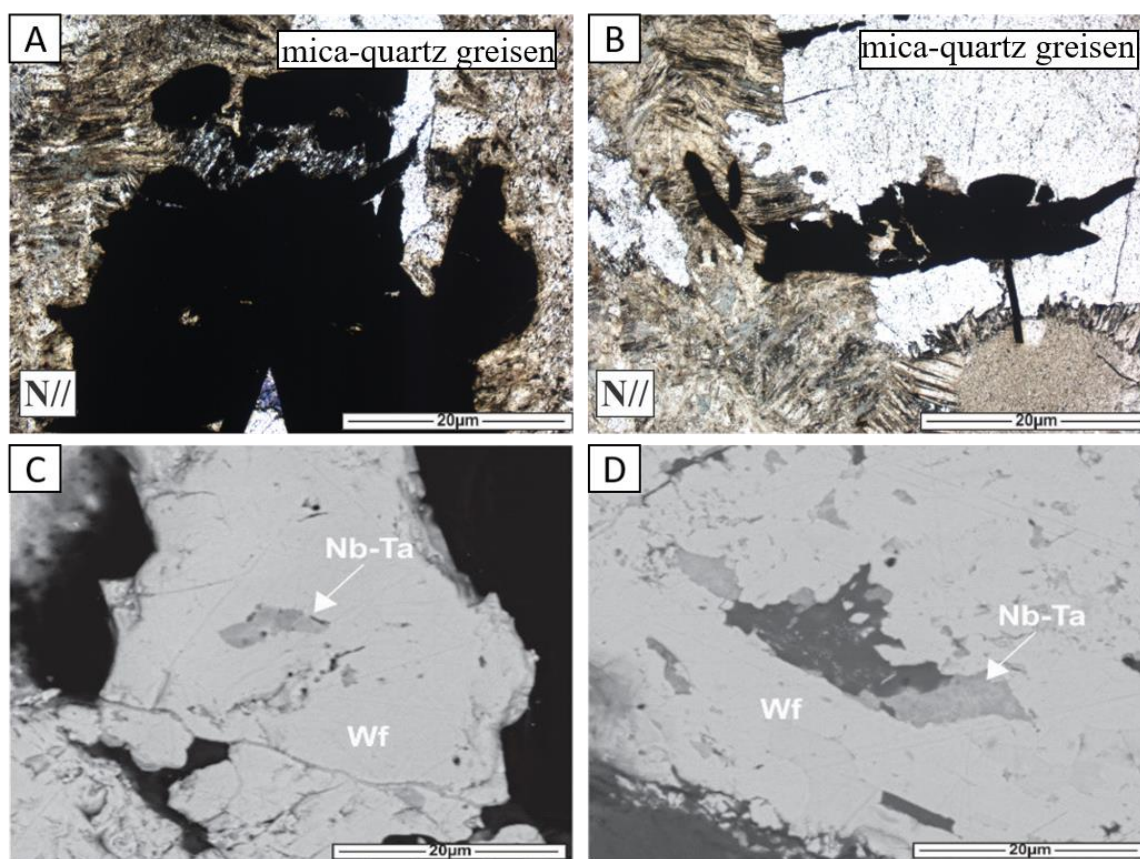
10	0.994	0.006	0.003	0	0	0	0	0	0	0	1.003
11	0.995	0.004	0.003	0	0	0	0	0	0	0	1.002
12	0.991	0.001	0.003	0	0.004	0	0	0	0	0	0.999
13	0.990	0	0.003	0	0.004	0.001	0	0	0	0	0.998
14	0.988	0.003	0.001	0	0.004	0.001	0.001	0	0.001	0	0.999
15	0.994	0.001	0.002	0	0.002	0.001	0	0	0	0	1.000
16	0.991	0.002	0.003	0	0.003	0.001	0	0	0	0	0.999
17	0.991	0.001	0.002	0.001	0.004	0	0	0	0	0	0.999
18	0.995	0.001	0.001	0	0	0.001	0.002	0	0	0	1.000
19	0.989	0.001	0.004	0	0.002	0	0.002	0	0	0	0.999
20	0.996	0.002	0.001	0	0	0.001	0.001	0	0	0	1.000
21	0.981	0.019	0.004	0.002	0.001	0.001	0.002	0	0	0	1.009
22	0.982	0.006	0.004	0	0.001	0.001	0.007	0	0	0	1.001



**Figure 5:** Atomic correlation diagrams applied to greisen cassiterites from the Faixa Placha. A) Sn vs Fe+Ti; and B): Sn+Ti vs Fe+Mn+W+Nb+Ta.

**Wolframite.** Wolframite crystals are relatively rarer and are disseminated in greisen. It has opaque euhedral to subhedral tabular shape with wide range of size (500 - 5000 $\mu$ m) and host several micro-inclusions or exsolutions of niobium-tantalates and ilmenite (Fig. 6 A-B). The chemical analyzes revealed that the wolframite has  $WO_3$  content from 71.5 to 74.5 wt.%, followed by  $FeO_{total} = 14.3 - 17.4$  wt.% and  $MnO = 6.3 - 9.9$  wt.%, as well as Sn, Ca, Ti, Ta, Nb, Pb, In and U as trace elements (Table 2). Wolframite is formed by a complete solid solution, whose final members are represented by ferberite ( $FeWO_4$ ) and hübnerite ( $MnWO_4$ ), and its structural formula can be expressed by  $AWO_4$ , where  $A = Fe, Mn$  (Hsu 1976, Waychunas 1991, Macavei & Schulz 1993). The  $FeO_{total}$  content is almost twice the MnO content in wolframite from Placha shear fault, revealing the trend towards the ferbertite field (Table 2 and Fig. 7C). Thus, defining a composition based on  $(Fe_{0,61-0,74} - Mn_{0,27-0,42})WO_4$ , with  $Nb_2O_5$  appearing as the main impurity (content = 0.2 - 2.2% wt.%), while  $Ta_2O_5$ ,  $SnO_2$ ,  $In_2O_3$  and  $UO_2$  present contents below 0.2 wt.% (Table 2 and Fig.7D).

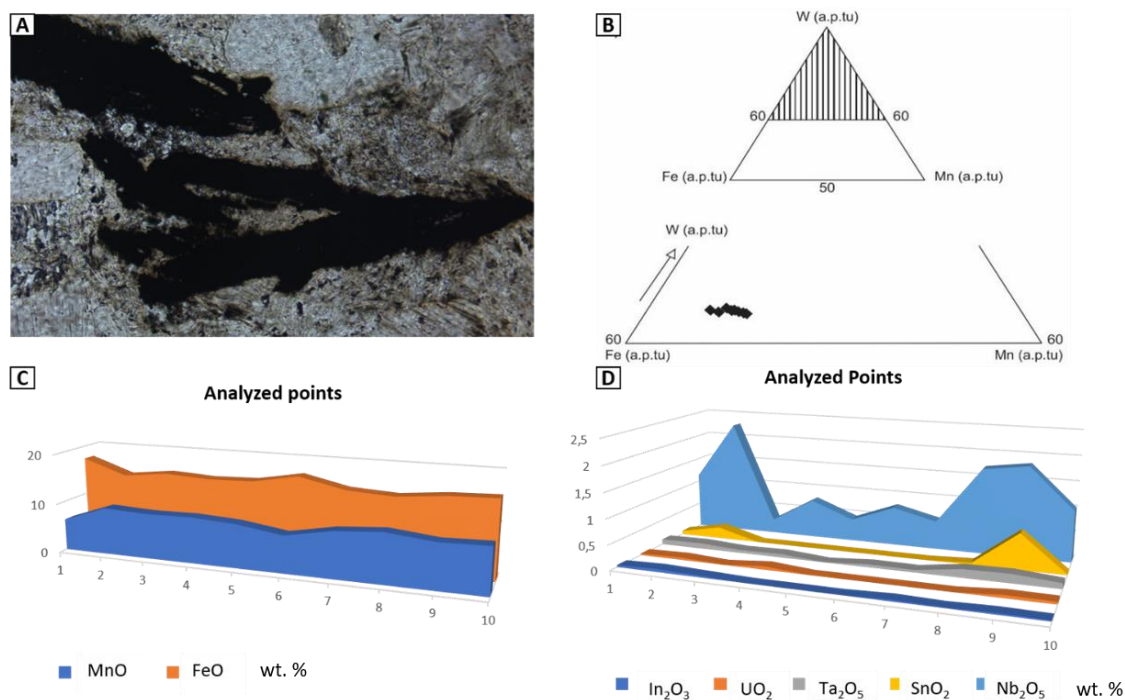
Scanning electron microscopy (SEM) investigation revealed niobium-tantalate species as inclusions or exsolution in the wolframite (Fig. 6 C-D). The Nb and Ta incorporation like a kind of solid solution in the wolframite structure may result from coupled substitutions, expressed by the equation  $\text{Fe}^{2+} + \text{W}^{6+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + (\text{Nb}, \text{Ta})^{5+}$ , which can favor zoning on  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{W}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$  mineral species (Polya 1988, Tindle & Webb 1989, Neiva 2008). This mechanism of substitution favors to the decrease  $\text{W}^{6+}$  vs  $(\text{Nb} + \text{Ta})^{5+}$  increases, with the electrostatic charge deficiency resulting in the iron oxidation  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$  (Neiva 2008, Souza & Botelho 2009, Nascimento & Souza 2017). This mechanism can be observed by regular decrease in W followed by Nb+Ta increases at the wolframite structure from Placha shear fault (Table 2). On the other hand, the decrease  $\text{W}^{6+}$  is also flowed by  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ , and  $\text{U}^{4+}$  irregular increases, which may be also linked to accidental micro-inclusions or as result of  $2\text{Fe}^{2+} + \text{W}^{6+} \leftrightarrow 2(\text{Fe}, \text{In})^{3+} + (\text{Sn}, \text{U})^{4+}$  coupled substitutions. Additionally, the high calculated  $\text{Fe}^{2+}$  values (Table 2) suggests that the wolframite from Placha shear fault precipitated under reduced hydrothermal conditions.



**Figure 6:** A-B: Photomicrography of wolframite crystals under parallel nicols (N//), showing their occurrence in the Faixa Placha. C-D: Scanning eléctron microscope (SEM) analysis in wolframite crystals, showing niobium-tantalates species as inclusions or exsolutions.

**Table 2:** Electron micropobre analysis data on wolframite crystals. Compositions of oxides in percent by weight and of elements in atoms by formula unit, calculates on the basis of 4 oxygens. The symbol (-) represents values below the detection limit.

Analysis	SnO <sub>2</sub>	CaO	FeO	TiO <sub>2</sub>	MnO	WO <sub>3</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub>	TOTAL (wt. %)
1	0.07	0.08	17.44	0.05	6.30	72.81	0.1	1.13	0.02	0.04	0.03	98.06
2	0.23	0.06	14.43	0.04	9.43	71.55	0.11	2.28	0.02	0.06	0.05	98.26
3	0	0.04	15.47	0.02	9.06	74.24	0.06	0.29	0	0.03	0	99.21
4	0	0.01	14.99	0.01	9.21	73.21	0.07	0.78	0	0	0.07	98.35
5	0	0.02	15.27	0.05	8.73	73.73	0	0.45	0	0	0	98.25
6	0	0.02	16.91	0	7.43	73.62	0.06	0.78	0	0	0	98.82
7	0	0.05	14.91	0.02	9.18	73.76	0.05	0.57	0.02	0.03	0	98.59
8	0.04	0.05	14.41	0	9.87	71.8	0.17	1.71	0	0.01	0	98.06
9	0.72	0.07	15.31	0.05	8.94	71.85	0.18	1.83	0	0.03	0.06	99.04
10	0.02	0.03	15.63	0.07	9.21	73.67	0.11	1.02	0	0.02	0.05	99.83
Analysis	Sn	Ca	Fe	Ti	Mn	W	Ta	Nb	Pb	In	U	TOTAL (a.p.f.u)
1	0.001	0.004	0.745	0.002	0.273	0.966	0.001	0.026	0	0	0	2.018
2	0.005	0.003	0.613	0.001	0.406	0.942	0.001	0.052	0	0	0	2.023
3	0	0	0.657	0	0.39	0.977	0.01	0.007	0	0	0	2.041
4	0	0	0.641	0	0.401	0.97	0.001	0.018	0	0	0	2.031
5	0	0.002	0.654	0.002	0.378	0.979	0	0.01	0	0	0	2.025
6	0	0.001	0.719	0	0.32	0.971	0.001	0.018	0	0	0	2.03
7	0	0.003	0.636	0	0.397	0.976	0.001	0.013	0	0	0	2.026
8	0	0.003	0.615	0	0.427	0.95	0.002	0.04	0	0	0	2.037
9	0.014	0.003	0.647	0.002	0.382	0.94	0.002	0.042	0	0	0	2.032
10	0	0.002	0.657	0.003	0.392	0.96	0.001	0.023	0	0	0	2.038



**Figure 7:** A) Photomicrography of wolframite crystals; B) Fe-W-Mn atomic correlation diagram applied to wolframite; C) point analysis by electron microprobe in wolframite crystals, showing the variation in FeO(total) and MnO contents (wt. %). D) point analysis in wolframite crystals indicating the variations in the contents of  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (wt. %).

**OXYGEN ISOTOPE DATA ( $\delta^{18}\text{O}$ ).** This information also was obtained from quartz and cassiterite crystals, with a size between 0.5 and 1 cm, under association paragenetic encapsulated in greisen bodies. The selected samples were close to the ideal purity for the isotopic study (*i.e.*, without any apparent inclusions or intergrowths). The results presented below have uncertainty around 0.2‰ (Table 3).

**Table 3:** Mineral samples from greisen with their respective  $\delta^{18}\text{O}$  isotope values and calculated values for crystallization temperatures.

Sample	Mineral	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Mineral Pair	Temperature (°C)
G-1202111	cassiterite	2.7	cassiterite + quartz	413 - 484
G-1202112	cassiterite	2.9		
G-1202113	cassiterite	2.6	cassiterite + quartz	427 - 498
G-1202114	quartz	9.4		
G-1202115	quartz	9.7	cassiterite + quartz	406 - 477
G-1202116	quartz	10.4		

Quartz ( $\delta^{18}\text{O} = 9.4 - 10.4\text{‰}$ ) and cassiterite ( $\delta^{18}\text{O} = 2.6 - 2.9 \text{‰}$ ) have subtle variations in their respective isotopic compositions, indicating isotopic equilibrium with a common hydrothermal environment. However, significant differences  $\delta^{18}\text{O}$  values between quartz - cassiterite reveal the mineral isotopic fractionation signatures during the rise of the hydrothermal system (Alderton 1989, Burnham C.W. 1997, Taylor Jr. 1997). In general, cassiterite from Sn-W hydrothermal deposits typically record low  $\delta^{18}\text{O}$  values

( $\delta^{18}\text{O} < 10 \text{ ‰}$ ), which have been attributed to the mixing between meteoric fluids (isotopically light) and magmatic fluids (Kelly & Rye 1979, Jackson & Helgeson 1985, Sun & Eadington 1987, Taylor & Wall 1993, Heinrich et al. 1996). On the other hand, quartz often records higher  $\delta^{18}\text{O}$  values ( $\delta^{18}\text{O} \sim 10 \text{ ‰}$ ) due to its low sensitivity to isotopic changes in the hydrothermal system (Clayton et al. 1972, Taylor Jr. 1997, Sharp et al. 2016).

The  $\delta^{18}\text{O}$  values obtained in paragenetic mineral associations have also been commonly applied in the geothermometric characterization of hydrothermal systems (e.g., Zhang et al. 1994, Crowe et al. 2001, Faure & Mensing 2004, Mering et al. 2018). We used  $\delta^{18}\text{O}$  data from quartz-cassiterite pair in the geothermometric study of the Pedra Branca hydrothermal system. The geothermometric calculations were made based on the fractionation curve given by  $1000 \ln \alpha = A \times 10^6 / T^2 + B \times 10^3 / T + C$  (Zhang et al. 1994) and  $1000 \ln \alpha = 3.38 \times 10^6 / T^2 - 3.40$  (Clayton et al. 1972), applied to the quartz-cassiterite-water system at the 250°-500° C. We then obtained the geothermometric range calculated from 406° to 498°C (Table 3), which we interpret as the temperature range for ore crystallization during the evolution of the Pedra Branca magmatic/hydrothermal system. This isotopic temperature range has also been recorded in other Sn-W deposits around the world linked to the of granitic magmas evolution (e.g., Strauch et al. 1994, Linnen & Williams-Jones 1995, Bettencourt et al. 2005, Macey & Harris 2006, Yang et al. 2019, Li et al. 2021).

**FLUID INCLUSION DATA.** This information was obtained on quartz and cassiterite crystals from quartz vein encapsulated in greisen bodies at the Faixa Placha. The results are presented and discussed below.

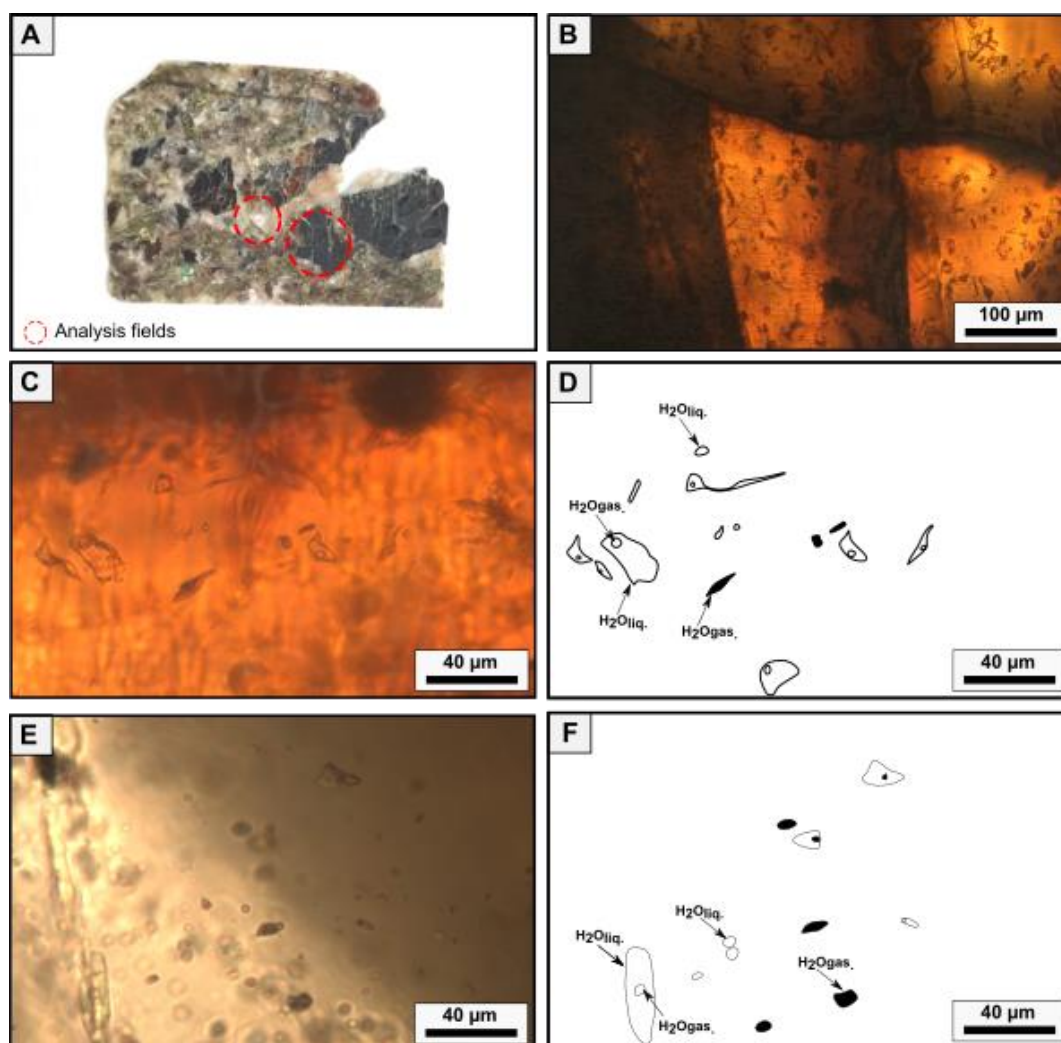
The quartz and cassiterite crystals often occur broken and stretched in this site, but quartz still exhibits strong recrystallization features (Fig. 8 A-B). They host, at 25°C room temperature, monophasic and biphasic aqueous fluid inclusions, ranked by us as pseudo-primary and secondary types (Fig. 8 C-F). The pseudo-primary type occurs isolated or in small groups, display irregular, elongated, and sub-rounded shapes, with 5 to 60  $\mu\text{m}$  in size. On the other hand, the secondary type form trails along healed microfractures, with elongated and rounded shapes, but with a size below 5  $\mu\text{m}$ , thus making it impossible to obtain microthermometric data in the equipment used.

The biphasic ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}$ ) pseudo-primary type has gas phase volume ( $V_{\text{g}}/V_{\text{total}}$ ) estimated between 5 and 20%, while the monophasic pseudo-primary type can have a liquid or gas phase filling the entire cavity (Fig. 8 C-F)). Microthermometric analysis (ranging between -70° and 300° C) revealed the following data:

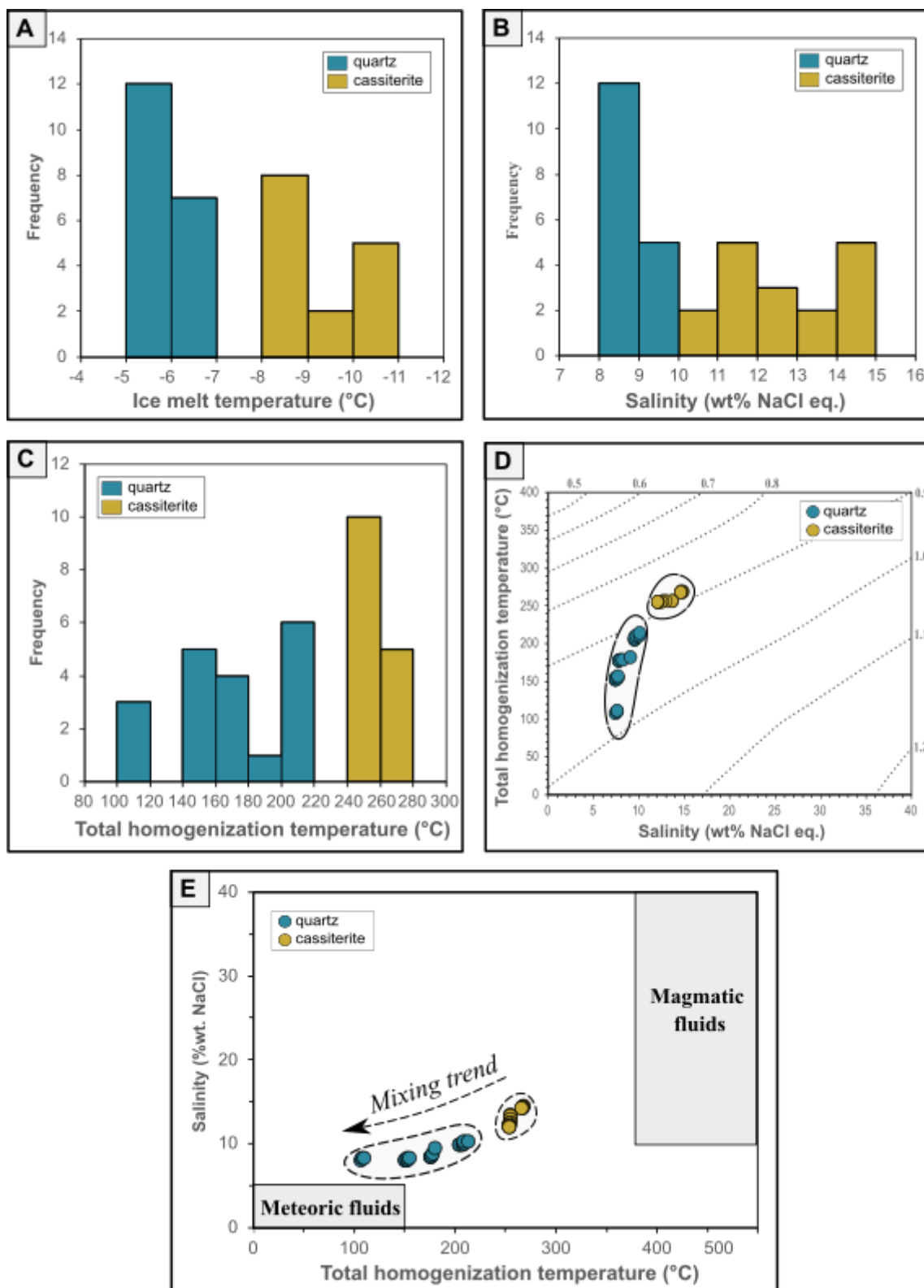
- in cassiterite - the melting first occurs at the *eutectic* temperature ( $T_e$ ) between -36.4° and -22.3° C. Although  $T_e$  measurements have normally limited accuracy, this microthermometric range obtained suggests the presence Na, K, Mg, Fe ions in this aqueous solution (Shepherd et al. 1985, Bodnar & Vityk 1994, Bodnar 1993). The melting ice temperature ( $T_{\text{mi}}$ ) occurred between -10.4° and -8.2° C (Fig. 9A), indicating a calculated salinity from 14 to 12 wt.% NaCl eqv. (Fig. 9B), applying equation proposed by Bodnar (1993). Finishing with the total homogenization temperature ( $T_{\text{ht}}$ ), which vary from 255° to 270° C (Fig. 9C), marked by contraction of the gas phase until blending into the liquid phase (Liq. + Gas  $\rightarrow$  Liq.). We use the calculated salinity versus  $T_{\text{ht}}$  obtained to calculate the fluid density between 0.87e 0.92  $\text{g}/\text{cm}^3$  (Fig. 9D), applying Baker 2003);
- in quartz - the  $T_e$  occurs between -26.4° and -21.6° C, suggesting also the presence Na and K ions, as well as  $\text{SO}_4$  and  $\text{CO}_3$  molecules in this aqueous solution

(Shepherd et al. 1985, Bodnar & Vityk 1994, Bodnar 1993). The  $T_{mi}$  occurred between  $-6.8^{\circ}$  and  $-5.1^{\circ}$  C (Fig. 9A), indicating a calculated salinity between 10.2 and 7.9 wt.% NaCl eqv. (Fig. 9B), also applying Bodnar (1993). The  $T_{ht}$  ranged from  $108^{\circ}$  to  $214^{\circ}$  C (Fig. 9C), also measured upon phase change  $Liq. + Gas \rightarrow Liq.$  The calculated density varied from (Fig. 9D, also applying Baker 2003).

These microthermometric data reveal an aqueous fluid system with lowered salinity and density, trapped under low to moderate temperature ( $100^{\circ} - 270^{\circ}$  C). However, the pseudoprimary fluid inclusions studied show different salinity and  $T_{ht}$  values, clearly noted in the salinity vs  $T_{ht}$  diagram (Fig. 9E), indicating different intervals of fluid trapping between quartz and cassiterite crystals. Contrary to oxygen isotope data that revealed temperatures above  $400^{\circ}$  C, the fluid inclusion data presented here suggest some degree of mixing between hydrothermal/magmatic and meteoric fluids during greisenization, favoring to the fluid rebalancing. On the other hand, the flattening and mineral recrystallization features also suggest that some volume of this fluid was trapped during the Faixa Placha reactivation phase, linked to Brasiliano/Pan-African Orogeny.



**Figure 8:** A) Morphological aspects and distribution of fluid inclusions in quartz and cassiterite crystals. A) General aspect of the sample with emphasis on the fields of analysis. B) Cassiterite with demarcated fragmentation. C) Biphasic and monophasic pseudoprimary fluid inclusions in cassiterite. D) Sketch of fluid inclusions in cassiterite. E) Biphasic and monophasic pseudoprimary fluid inclusions in quartz. F) Sketch of fluid inclusions in quartz.



**Figure 9:** Histograms and dot plots for microthermometric data obtained for primary inclusions. A) Ice melting temperature. B) Calculated salinities for ice melt temperature. D) Total homogenization temperature. E) Total homogenization temperature versus salinity with demarcation of density fields generated by the equation of state by Zhang and Frantz (1987), obtained by Wilkinson (2001) from Brown (1989). (F) Mixture between hydrothermal/magmatic and meteoric fluids during greisenization showing the fields of magmatic and meteoric fluids presented by Karimpour (2015) after Kesler (2005).



**FINAL COMMENTS.** Sn ± (W, Nb, Ta) deposits are normally associated to late magmatic-hydrothermal system linked to highly fractionated granites rich in volatiles (Taylor Jr. 1979, Lehmann 1982, Strong. 1985, Taylor & Wall 1992, Marignac & Cuney 1991, Burnham 1997, Audtat et al. 2000). Its genesis requires specific physical-chemical parameters (temperature, pressure, pH, Eh,  $fO_2$ ) controlling the metal extraction, transport and precipitation phases during to magmatic evolution. In this context, pegmatite, greisen, breccias, veins-veinlets appear as the main ore deposition sites (Groves & McCarthy 1978, Pollard & Taylor 1986, Stemprok 1987, Heinrich 1990, Wood & Samson 1998, Černý & Ercit 2005).

Greisen results from complex metasomatic process that normally occurs in the granitic cupula zone, linked to fluid phase exsolved from the residual melt at the final-stage magmatic evolution. Its genesis requires saline fluids, temperature = 200-500°C, depth = 2-5 km, neutral to alkaline (pH = 6 - 8 or pH ≥ 8) environment, F-Cl halogen complexes action for metals transport, Fe-micas and feldspar leaching followed by quartz, F-Li micas, fluorite, topaz, tourmaline, and Ca-Fe carbonates precipitation (Shcherba 1970, Burt 1981, Stemprok 1987, Pollard et al. 1988, Hedenquist & Lowenstern 1994). The high-fluid pressure can lead to subvertical tensile fractures/fissures bodies propagation at the granitic cupula zone, favoring to hydrothermal re-circulation convective process, pressure and temperature relaxation and ore deposition sites formation (Plimer 1987, Pirajano 1992, Launay et al. 2021). However, the cassiterite ± wolframite content (Sn > W, Sn ≈ W, Sn < W) in these sites, in addition to the physical-chemical parameters mentioned above, it also depends on some geological conditions, such as: complexing element-type in metal transport, fluid-rock interaction rate, Sn-W different partition coefficients in magmatic fractionation (Manning & Henderson 1984, Jackson & Helgeson 1985, Heinrich 1990).

The oxygen isotope ( $\delta^{18}O$ ) data obtained on quartz-cassiterite from greisen of the Perdra Branca granite massif, suggest that this metasomatic metallic (Sn, ±W) accumulation formed at a temperature between 406° and 498°C. On the other hand, the significant differences  $\delta^{18}O$  values between quartz-cassiterite point to an important isotopic fractionation process during greisenization, which is linked to the lowering of temperature and the interaction between fluids from different sources (*e.g.*, Taylor Jr. 1974, Taylor & Wall 1993, Zhang et al. 1994). Therefore, progressive changes in physical-chemical parameters (mainly temperature, pH, Eh,  $fO_2$ ) on the metasomatic system favored zoning and mineral exsolution, with different types of substitution controlling the entry of Fe, Ti, Mn, Nb, Ta, U, and In in the cassiterite and wolframite structures. According to Hsu (1976) and Ivanova (1988), Fe-rich wolframite is stable under oxidizing conditions at the temperatures above 400°C. Therefore, it is possible that the Nb-Ta minerals included in wolframite are exsolution generated during the lowering of the temperature.

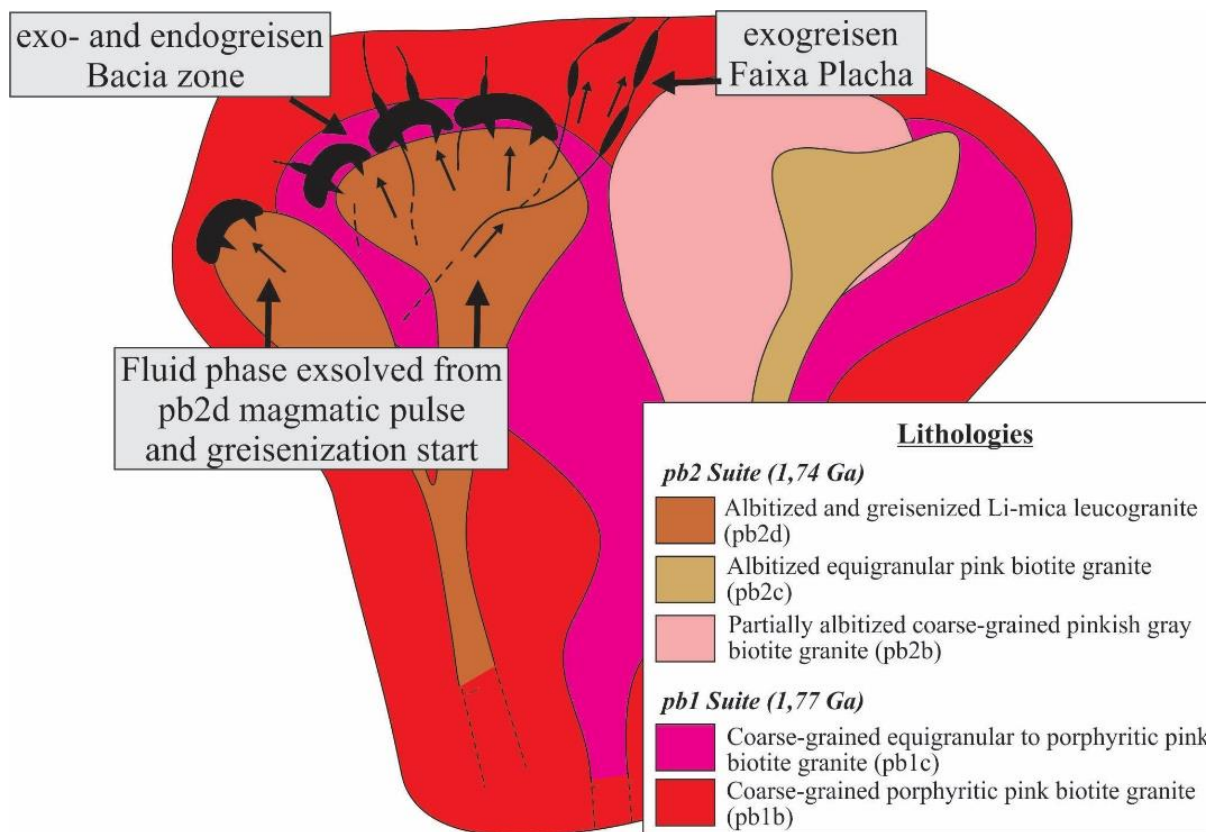
The growth and zoning of cassiterite crystals had  $2Sn^{4+} + O^{2-} \leftrightarrow Ti^{4+} + Fe^{3+} + OH^-$  as the main replacement mechanism, followed by entry of Nb, Ta, and In impurities, according to  $2(Sn, Ti)^{4+} \leftrightarrow (Nb, Ta)^{5+} + (Fe, In)^{3+}$  equation, under an oxidizing environment. However, some oscillations in the oxidizing environment ( $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ ), linked to hydrothermal re-circulation convective, would have favored the entry of W, Mn, and U impurities, according to  $2(Sn, Ti)^{4+} \leftrightarrow (W, Mn)^{6+} + Fe^{2+}$  or  $2(Sn, Ti)^{4+} \leftrightarrow U^{4+} + 2Fe^{2+}$  equations.

U anomalous contents identified in cassiterite crystals from some granite-pegmatites of the Paranã subprovince (Goiás Tin Province) allowed to obtain U-Pb ages between 1.535 Ma and 1.470 Ma (Sparrenberger & Tasinari 1999). The U content identified in cassiterite from the Pedra Branca greisen could also be a good opportunity

in the future help in geochronological studies on the time ore-formation (*e.g.*, Yuan et al. 2011, Li et al. 2016, Neymark et al. 2018).

The Sn ( $\pm$ W) greisen bodies are linked to highly fractionated Li-mica leucogranite magmatic phase (1,77- 1,74 Ga) or pb2d petrographic type of the Pedra Branca polyphasic granite (Botelho 1992). In these greisen bodies, the higher content of cassiterite in relation to wolframite (Sn  $\gg$  W), as well as high content of ilmenite, magnetite, and hematite, indicate the predominance of oxidizing environment during the greisenization phase and ore formation at the cupula zone. On the other hand, during to Neoproterozoic (0,75 – 0,50 Ga), the transpressive tectonic linked to Brasiliano/Pan-African Orogeny printed different deformational stages over all lithologies. Greisenized tensile faults/fractures filled by ore linked to Faixa Placha (exogreisen), as well as some greisen lenticular bodies linked to Bacia zone (endogreisen), were then subjected to directional mylonitic deformation. Faixa Placha structures sets were reactivated under a ductile-ruptile regime, with local generation of centimetric folds and tension gash, as well as flattening and partial fragmentation over the mineral assemblage. It served also as a conduit for some volume of the aqueous chloride fluid re-circulation at temperature below 300° C.

Therefore, two timing can be registered on the Sn ( $\pm$ W) mineralization in the Pedra Branca polyphasic granite (Fig. 10): **1**-Paleoproterozoic greisenization, linked to hydrothermal phase exsolved during to final-stage magmatic evolution of the highly fractionated Li-mica leucogranite pulse. In this metallogenetic framework, hydrothermal re-circulation convective process at the cupula granitic zone favored to greisenization and filling dilated sites, marked by Bacia zone endogreisen and Faixa Placha exogreisen formations. Metals extraction, transport, and precipitation from complex metasomatic process took place under the predominance of oxidizing conditions at temperature between 400° and 500° C. However, fluid inclusions data point to some degree of fluid mixing (hydrothermal/magmatic *vs* meteoric) during to greisenization, leading to fluid rebalancing by lowering salinity and temperature. The presence of fluorite-topaz greisen and aqueous chloride solutions suggest that F- and Cl-complex acted in the Sn( $\pm$ W) transport. Temperature lowering, pH, Eh,  $fO_2$  variations, and fluid mixture controlled ore precipitation (*e.g.*, Groves & McCarthy 1978, Taylor & Wall 1992, Pirajano 1992, Gao et al. 2019, Lehmann 2021); and **2**-During to Neoproterozoic deformation, linked to Brasiliano/Pan-African Orogeny, all lithologies are deformed in different stages. Particularly, the old greisenized tensile structures filled by ore associated to Faixa Placha become reactivated under rutile-ductile deformation regime in a sinistral cinematic, leading to fluid re-circulation, flattening and partial fragmentation over the mineral assemblage, with the fluid inclusions data point to thermal conditions below 300° C.



**Figure 10:** Proposed metallogenetic model for the Pedra Branca massif greisens.

Advances in geochronological investigations are still necessary for the timing mineralization from greisen in the Pedra Branca polyphasic granite. For example: U-Th-Pb method applied on cassiterite and/or monazite towards of the Paleoproterozoic mineralization combined with the Ar-Ar method applied on Li-micas from Faixa Placha towards of the Neoproterozoic tectono-thermal cooling timing.

**ACKNOWLEDGMENT.** This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Financial Code 001. It also had financial support from the Brazilian National Council of Technological and Scientific Development (CNPq-Project nº443603/2014–6). The authors are thankful to the EDEM – Development and Participations Mining Company by fieldwork support. Thanks to Geosciences Institute and the Post-Graduate Program in Geology of the University of Brasília (IGD-UnB) by the laboratorial infrastructure made available. Thanks also to the anonymous reviewers for the important contributions to the improvement of this manuscript. This research is linked to the study group named Granites and Associated Mineralizations (UnB-CNPq).

## REFERENCES

- Alderton, D.H.M. 1989. Oxygen isotope fractionation between cassiterite and water. *Mineralogical Magazine*, 53(371): 373-376.
- Almeida, F.F.M., Hasui, Y., Fuck, R.A. 1981. Brazilian structural provinces: an introduction: *Earth Sciences Review*, 17:1-9.
- Alvarenga, C.J.S., Moura, C.A.V., Gorayeb, P.S.S., Abreu, F.S.M. 2000. Paraguay and Araguaia belts. *Tectonic Evolution of South America*, Rio de Janeiro. p. 183-193.

- Bakker, R.J. 2003. Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chemical Geology*, v. 194, 3-23.
- Bettencout, J.S., Leite Jr, W.B., Gorayeb, C.L., Sparrenberger, I., Bello, R.M.S., Payolla, B.L. 2005. Sn-polymetallic greisen-type deposits associated with late-stage rapakivi granites, Brazil: Fluid inclusion and stable isotope characteristics. *Lithos*, 80(1-4):363-386.
- Bodnar, R.J., & Sterner, S.M. 1985. Synthetic fluid inclusions in natural quartz. II. Application to PVT studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 1855-1859.
- Bodnar, R.J. 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H<sub>2</sub>O-NaCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 683-684.
- Bodnar, R.J. & Vityk, M.O. (1994). Interpretation of microthermometric data for H<sub>2</sub>O-NaCl fluid inclusions. In: De Vivo, B. and Frezzotti, M.L., (Eds.) Fluid inclusions in minerals: Methods and application, Pontignanso-Siena, 117130.
- Botelho, N.F. & Marini, O.J. – 1984 Petrografia, petroquímica e transformações tardi/pós magmáticas do Granito Estanífero da Pedra Branca (GO). In: Cong. Bras. Geol., 33, Rio de Janeiro, 1984, *Anais...*Rio de Janeiro, SBG, v.6, p. 2935-2949.
- Botelho, N.F. & Marini, O.J. 1985. As mineralizações de estanho do granito Pedra Branca – Goiás. In: Simp. Geol. Centro-Oeste, 2º, Goiânia. *Anais...*Goiânia, SBG-Núcleo Centro-Oeste, p. 107-119.
- Botelho, N.F. & Rossi, G. 1988. Depósito de estanho da Pedra Branca, Nova Roma, Goiás. Principais Depósitos Brasileiros-Metais Básicos Não Ferrosos, Ouro e Alumínio. DNPM 3, 1431.
- Botelho, N.F., 1992. Les ensembles granitiques subalcalins a peralumineux mineralise's en Sn et In de la Sous-Province Paraná, Etat de Goias, Brésil. Dr thesis, Univ. Paris VI, France.
- Botelho, N.F., Bilial, E., Moutte, J., Fonteilles, M. 1993. Precambrian A-type tin-bearing granites in the Goiás Tin-Province, Central Brazil: a review. In: *Workshop Magmat. Granit. Mineral. Assoc.*, Acad. Bras. Ciências. p. 5-8.
- Botelho, N.F. & Pimentel, M.M. 1993. Geocronologia Rb-Sr das fases intrusivas do Maciço Granítico da Pedra Branca, Província Estanífera de Goiás. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, IV, Brasília, 1993, Boletim de Resumos Expandidos, p. 253-255.
- Botelho N.F. & Moura M.A., 1998. Granite-ore deposit relationships in Central Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 11(5):427–438.
- Brito Neves, B.B, Fuck, R.A., Pimentel, M.M. 2014. The Brasiliano collage in south America: a review. *Brazilian Journal of Geology*, vol. 44, n.3., p.1-34.
- Brown, P.E., 1989. FLINCOR: a microcomputer program for the reduction and investigation of fluid inclusion data. *Am. Mineral.* 74, 1390–1393.
- Burnham, C.W. 1997. Magmas and hydrothermal fluids, In: Barnes, H.L. (Ed.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 3<sup>rd</sup> edition. John Wiley and Sons, New York, pp. 63-123.
- Burt, D.M. 1981. Acidity-salinity diagrams – Applications to greisen and porphyry deposits. *Economic Geology*, 76:832-843.
- Carvalhêdo, A.L.C., Lima, D.P.D., Chornobay, A., Carmelo, A.C., Soares, J.E.P. 2020. Uso de dados potenciais de satélite (WGM2012 e EMAG2) para caracterização geotectônica do craton do São Francisco e regiões adjacentes. *Brazilian Journal of Development*, Curitiba, v.6, n.10, p. 83744-83753.
- Černý, P. & Ercit, T.S. 2005. The classification of granitic pegmatites revisited. *The Canadian Mineralogist*, 43(6):2005-2026.

- Clayton, R.N., O'Neil, J.R., Mayeda, T.K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. *Journal of Geophysical Research*, 77(17):3057-3067.
- Costa, I.S.L.C., Serafim, I.C.C.O., Tavares, F.M., Polo, H. 2020. Uranium anomalies detection through Random Forest regression. *Exploration Geophysics (Reviews)*, v. 51. <https://doi.org/10/1080/08123985.2020.1725387>
- Costi, H.T., Horbe, A.M.C., Borges, R.M.K., Dall'Agnol, R., Rossi, A., Sighnolfi, G. 2000. Mineral chemistry of cassiterites from Pitinga Province, Amazonian Craton, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 30(4): 775-782.
- CPRM, 2007. Geologia da folha Monte Alegre de Goiás (SD.23-V-C-23, escala 1:100.000) In: Série Programa Geologia do Brasil, Levantamentos Geológicos Básicos em SIG. MME/CPRM/UnB, Brasília, 67p.
- Crowe, D.E., Riciputi, L.R., Bezenek, S., Ignatiev, A. 2001. Oxygen isotope and trace element zoning in hydrothermal garnets: Windows into large-scale fluid-flow behavior. *Geology*. 29, 479-482.
- Douglas E. Crowe; Lee R. Riciputi; Sandra Bezenek; Alexander Ignatiev Oxygen isotope and trace element zoning in hydrothermal garnets: Windows into large-scale fluid-flow behavior. *Geology* (2001) 29 (6): 479–482., [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2001\)029<0479:OIATEZ>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2001)029<0479:OIATEZ>2.0.CO;2)
- Fallick, A.E., Macaulay, C.I., Haszeldine, R.S. 1993. Implications of linearly correlated oxygen and hydrogen isotopic compositions and illite in the Magnus sandstone, North Sea. *Clays and Clay Minerals*, 41 (2):184-190.
- Faure, G., & Mensing, T.M. 2004. *Isotopes – Principles and Applications*, 3<sup>rd</sup> edn. p.897. New York, NY: John Wiley and Sons.
- Fuck, R.A., Dantas, E. L., Pimentel, M.M., Botelho, N. F., Armstrong, R., Laux, J.H., Junges, S.L., Soares, J.E., Praxedes, I.F. 2014. Paleoproterozoic crust-formation for Atlantica supercontinent reconstruction. *Precambrian Research*. 244: 53-74
- Fuck, R.A., Pimentel, M.M., Alvarenga, C.J.S., Dantas, E.L. 2017. The northern Brasília belt. In: Heilbron, M., Cordani, U., Alkmim, F. (Eds.), São Francisco Craton, Eastern Brazil. *Regional Geology Reviews*. Springer, pp. 205–220. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-01715-0-11>.
- Giuliani, G. 1987. La cassitérite zonée du gisement de Sokhret Allal (Granite des Zaer, Maroc Central): Composition chimique et phases fluid associées. *Mineralium Deposita*, 22(4): 253-261.
- Groves, D.I. & McCarthy, T.S. 1978. Fractional crystallization and the origin of tin deposits in granitoids. *Mineralium Deposita*, 13(1):11-26.
- Hedenquist, J.W., & Lowenstern, J.B. 1984. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature*, 370:519-527.
- Heinrich, C.A. 1990. The chemistry of hydrothermal tin(-tungsten) ore deposition. *Economic Geology*, 85(3):457-481.
- Heinrich, C.A., Walshe J.L., Harrold, B.P. 1996. Chemical mass transfer modelling of ore-forming hydrothermal systems: Current practise and problems. *Ore Geology Reviews*, 10(3-6):319-338.
- Hsu, L.C. 1976. The stability relations of the wolframite series. *American Mineralogist*, 61(9-10):944-955.
- Ivanova, G. 1988. Geochemical conditions of formation of various composition wolframites. *Bulletin of Mineralogy*, 111:97-103.
- Jackson, K.J., & Hegelson, H.C. 1985. Chemical and thermodynamic constraints on the hydrothermal transport and deposition of tin: I. Calculation of the solubility of cassiterite at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(1): 1-22.

- Jacobi, P. Educação Ambiental, cidadania e sustentabilidade. Cadernos de pesquisa, n. 118, p. 189-205.
- John A. Mering; Shaun L.L. Barker; Katharine W. Huntington; Stuart Simmons; Gregory Dipple; Benjamin Andrew; Andrew Schauer Taking the Temperature of Hydrothermal Ore Deposits Using Clumped Isotope Thermometry. *Economic Geology* (2018) 113 (8): 1671–1678. <https://doi.org/10.5382/econgeo.2018.4608>
- Karimpour, Mohammad Hassan. (2015). Mineralogy, geochemistry, genesis, and industrial application of silica in Arefi area, south of Mashhad. *Journal of economic Geology*. 6. 259.
- Kelly, W.C., & Rye, R.O. 1979. Geologic, fluid inclusion, and stable isotope studies of the tin-tungsten deposits of Panasqueira, Portugal. *Economic Geology*, 74(8): 1721-1822.
- Kesler, Stephen. (2005). Ore-Forming Fluids. *Elements*. 1. 13-18. [10.2113/gselements.1.1.13](https://doi.org/10.2113/gselements.1.1.13).
- Launay, G., Sizaret, S., Lach, P., Melleton, J., Gloaguen, E. Poujol, M. 2021. Genetic relationship between greisenization and Sn-W mineralizations in vein and greisen deposits: Insights from the Panasqueira deposit (Portugal). *Earth Sciences Bulletin* 2021, 192, 2. <https://doi.org/10.1051/bsgf/2020046>
- Lehmann, B. 1982. Metallogeny of tin; magmatic differentiation versus geochemical heritage. *Economic Geology*, 77(1): 50-59.
- Lehmann, B. 2021. Formation of tin ore deposits: A reassessment. *Lithos*, 402-403. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105756>
- Lenharo S.R.L., Moura M.A, Botelho N.F., 2002. Petrogenetic and mineralization processes in Paleo- to Mesoproterozoic rapakivi granites: examples from Pitinga and Goiás, Brazil. *Precambrian Research*, 119(1-4):277-299.
- Li, C., Zhang, R., Ding, X., Ling, M., Fan, W., Sun, W. 2016. Dating cassiterite using laser ablation ICP-MS. *Ore Geology Reviews*, 72(P1):313-322.
- Li, J., Huang, X., Fu, Q., Li, W. 2021. Tin mineralization during the evolution of a magmatic hydrothermal system: Mineralogical evidence from the Xihuashan rare-metal granite in South China. *American Geologist*, 106(3):443-460. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7514>
- Linnen, R.L., & Williams-Jones, A.E. 1995. Genesis of a magmatic metamorphic hydrothermal system: The Sn-W Polymetallic deposits at Pilok, Thailand. *Economic Geology*, v.90, 1995, pp.1148-1166.
- Macaulay, C. I., Fallick, A. E., Haszeldine, R.S., Graham, C.M. 2000. Methods of laser-based isotope measurement applied to diagenetic and hydrocarbon reservoir quality. *Clay Minerals*, 35(1):313-322.
- Macavei, J. & Schulz, H. 1993. The crystal structure of wolframite type tungstates at high pressure. *Zeitschrift fur Kristallographie* 207, 193-208.
- Macey, P., Harris, C. Stable isotope and fluid inclusion evidence for the origin of the Brandberg West area Sn–W vein deposits, NW Namibia. *Miner Deposita* **41**, 671–690 (2006). <https://doi.org/10.1007/s00126-006-0079-1>
- Manning, D.A.C., Henderson, P. 1984. The behaviour of tungsten in granitic melt-vapour systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 86(3):286-293. doi: [10.1007/bf00373674](https://doi.org/10.1007/bf00373674)
- Marignac, C. & Cuney, M. 1991. What is the meaning of granite specialization for Sn, W deposit genesis? In: M. Pagel & J.L. Leroy (Ed.): Source, transport and deposition of metals. Balkema, Rotterdam: 771-774.
- Marini, O.J., Botelho, N.F. 1986. A província de granitos estaníferos de Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 16, p. 119-131.

- Marini O.J. et al., 1992. Elementos Terras Raras em granitóides da Província Estanífera de Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*, 22(1): 61-72.
- Martins-Ferreira, M.A.C. 2019. Effects of initial rift inversion over fold-and-thrust development in a cratonic far-foreland setting. *Tectonophysics*, v1, p.1-20.
- Mering, J.A., Barker, S.L.L., Huntingston, K.W., Simmons, S., Dipple, G. 2018. Taking the temperature of hydrothermal ore deposits using clumped isotope thermometry. *Economic Geology*, 113(8): 1671-1678. <https://doi.org/10.5382/econgeo.2018.4608>
- Micklethwaite, S., Sheldon, H.A., Baker, T. 2010. Active fault and shear processes and their implications for mineral deposits formation and discovery. *Journal of Structural Geology*, 32, (2010)151-165. doi:10.1016/j.jsg.2009.10.009
- Möller, P., Dulski, P., Szacki, W., Malow, G., Riedel E. 1988. Substitution of tin in cassiterite by tantalum, niobium, tungsten, iron and manganese. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(6): 1497-1503.
- Murciego, A., Sanchez, A.G., Dusausoy Y., Pozas, J.M.M., Ruck, R. 1997. Geochemistry and EPR of cassiterites from the Iberian Hercynian Massif. *Mineralogical Magazine*, 61:357-365.
- Nascimento, T.M.F., Souza, V. S. 2017. Mineralogy, stable isotopes ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{34}\text{S}$ ) and  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  geochronology studies on the hydrothermal carapace of the Igarapé Manteiga W-Sn Deposit, Rondônia. *Brazilian Journal of Geology*, 47(4): 591-613.
- Neiva, A.M.R. 1996. Geochemistry of cassiterite and its inclusions and exsolution products from tin and tungsten deposits in Portugal. *The Canadian Mineralogist*, 34: 745-768.
- Neiva, A.M.R. 2008. Geochemistry of cassiterite and wolframite from tin and tungsten quartz veins in Portugal. *Ore Geology Reviews*, 33(3-4):221-238.
- Neymark, L.A., Holm-Denoma, C.S., Moscati, R.J. 2018. In situ LA-ICPMS U-Pb dating of cassiterite without a known-age matrix-matched reference material: Examples from worldwide tin deposits spanning the Proterozoic to the Tertiary. *Chemical Geology*, 438, 410-435.
- Padilha, J.L. & Laguna, A.M.G. 1981. Geologia dos granitos da Pedra Branca, Mocambo, Mangabeira e Serra do Mendes – Goiás, In: Simp. Geol. Centro-Oeste, 1, Goiânia, 1981, Atas..., Centro-Oeste SBG. p. 622-643.
- Pimentel, M.M., Heaman, L., Fuck, R.A., Marini, O.J., 1991. U-Pb zircon geochronology of Precambrian tin-bearing continental-type acid magmatism in central Brazil. *Precambrian Research*. 52, 321-335.
- Pimentel, M.M. 2016. The tectonic evolution of the neoproterozoic Brasília Belt, central Brazil: a geochronological and isotopic approach. *Brazilian Journal of Geology*, 46 (Suppl 1): 67-82.
- Pirajano F., (1992). Greisen Systems. In: Hydrothermal Mineral Deposits. Principles and Fundamental Concepts for the Exploration Geologist. Springer, Berlin, Heidelberg, ch.9, pp. 280-324, [https://doi.org/10.1007/978-3-642-75671-9\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-642-75671-9_10)
- Plimer, I.R. 1987. Fundamental parameters for the formation of granite-related tin deposits. *Geologische Rundschau*, 76(1):23-40.
- Pollard, P.J., & Taylor, R.G. 1986. Progressive evolution of alteration and tin mineralization: Controls by interstitial permeability and fracture-related tapping of magmatic fluid reservoirs in tin granites. *Economic Geology*, 81(7): 1795-1800.
- Pollard P.J., Taylor R.G., Cuff C. (1988) Genetic Modelling of Greisen-Style Tin Systems. In: Hutchison C.S. (eds) *Geology of Tin Deposits in Asia and the Pacific*. Springer, Berlin, Heidelberg. Ch. 1.3, pp. 59-72 [https://doi.org/10.1007/978-3-642-72765-8\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-642-72765-8_3)

- Polya, D.A. 1988. Compositional variation in wolframites from the Barroca Grande mine, Portugal: Evidence for fault-controlled ore formation. *Mineralogical Magazine*, 52(367):497-503.
- Robert L. Linnen; Anthony E. Williams-Jones. Genesis of a magmatic metamorphic hydrothermal system; the Sn-W polymetallic deposits at Pilok, Thailand *Economic Geology* (1995) 90 (5): 1148–1166. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.90.5.1148>
- Roedder, E. 1984. Fluid inclusions. *Reviews in mineralogy*. Mineral Soc. America, Washington., v.12, 644p.
- Seagall, P., Simpson, C., 1986. Nucleation of ductile shear zones on dilatant fractures. *Geology*, 14(1), 56-59. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1986\)14<56:NODSZO>2.0.CO](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1986)14<56:NODSZO>2.0.CO)
- Shcherba, G.N. 1970. Greisens (part 1). *International Geology Review*, 12(2):114-255.
- Sharma, R., Srivastava, P.K. 2014. Hydrothermal fluids of magmatic origin. S.Kumar and R.N. Singh (eds.) *Modelling of magmatic and allied processes*, Society of Earth Scientists Series. doi: 10.1007/978-3-319-06471-0\_9.
- Sharp, Z.D., Gibbons, J.A., Maltsev, O., Atudorei, V., Pack, A., Sengupta, S., et al. (2016). A Calibration of the Triple Oxygen Isotope Fractionation in the SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System and Applications to Natural Samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 186, 105-119. doi: 10.1016/j.gca.2016.04.047
- Shepherd T.J., Rankin A.H., Alderton D.H.M.A. 1985. *A practical guide to fluid inclusion studies*. New York: Chapman and Hall, p. 239,
- Silva C.C., Souza V.S. Botelho N.F., Dantas E.L., 2021. Contribution to petrogenesis of the Paleoproterozoic basaltic magmatism from the Araí continental rift, central Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 110:103345.
- Souza, V.S. & Botelho, N.F. 2009. Composição química e isótopos de oxigênio em cassiterite e wolframita nos greisens do albíta granito Palanqueta, depósito de estanho de Bom Futuro (RO). *Revista Brasileira de Geociências*, 39(4): 695-704.
- Sparrenberger, I. & Tassinari, C.C.G. 1999. Subprovíncia do Rio Paranã (GO): um exemplo de aplicação dos métodos de datação U-Pb e Pb-Pb em cassiterita. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 29. p. 405-414.
- Stemprok, M. 1987. Greisenization (a review). *Geological Rundschau*, 76(1):169-175.
- Strauch, G., Thomas, R., Schidlowski, M. 1994. Oxygen isotope fractionation in quartz-cassiterite mineralizations from the Erzgebirge region, Germany. Seltmann, Kampf & Moller (eds.) *Metallogeny of Collisional Orogens*. Czech Geological Survey, Prague 1994, 218-223.
- Strong, D.F. 1985. A review and model for granite-related mineral deposits. In: R.P. Taylor & D.F. Strong (Edt.): *Recent advances in the geology of granite-related mineral deposits*. The Canadian Institute of Mining and Metallurgy (Special Volume). 39:424-445.
- Sun, S.S., & Eadington, P.J. 1987. Oxygen isotope evidence for the mixing of magmatic and meteoric waters during tin mineralization in the Mole granite, New South Wales, Australia. *Economic Geology*, 82:43-52.
- Tanizaki, M.L.N., Campos, J.E.G., Dardenne, M.A. 2015. Estratigrafia do Grupo Araí: registro de rifteamento paleoproterozóico no Brasil Central. *Brazilian Journal of Geology*. 45, p.95-108. <https://doi.org/10.1590/23174889201500010007>
- Taylor, R.G. 1979. *Geology of tin deposits*. In: *Developments in economic geology* (11). Elsevier Ed. Amsterdam. 543p.
- Taylor, J.R. & Wall, V.J. 1992. The behavior of tin in granitoid magmas. *Economic Geology*, 87(2):403-420.



- Taylor, J.R., & Wall, V.J. 1993. Cassiterite solubility, tin speciation, and transport in magmatic aqueous phase, *Economic Geology*, 88(2):437-460.
- Taylor Jr, H.P. 1974. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Economic Geology*, 69(6):843-883.
- Taylor Jr, H.P. 1997. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits. In: H.L. Barnes (Edt.). *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. John Wiley & Sons, New York, 3<sup>rd</sup> edition, p. 229-302.
- Teixeira, L. M., Botelho, N.F. 1999. Comportamento dos elementos terras raras pesadas em zircão, xenotime e torita de granitos e greisens da subprovíncia estanífera Paranã, Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*. 29(4):549-556.
- Teixeira, L.M. 2002. Caracterização de minerais portadores de terras raras e sua aplicação à petrologia e geocronologia de granitos das subprovíncias Tocantins e Paranã – Goiás. 356p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília.
- Teixeira, L.M., Botelho, N.F. 2002. Comportamento cristalquímico de monazita primária e hidrotermal durante a evolução de granitos e greisens: exemplos das subprovíncias Tocantins e Paranã, Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 32, n.3, p. 335-342.
- Tindle, A.G., Webb, P.C. 1989. Niobian wolframite from Glen Gairn in the eastern Highlands of Scotland: a Microprobe investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 1921-1935.
- Uhlein, A., Fonseca, M.A., Serr, H.J., Dardenne, M.A. 2012. Tectônica da Faixa de Dobramentos Brasília – setores setentrional e meridional. *Geonomos* 20, n.2:1-14.
- Valeriano, C.M. 2017. The southern Brasília belt. In: Heilbron, M., Cordani, U., Alkmim, F. (Eds.), *São Francisco Cráton, Eastern Brazil*. *Regional Geology Reviews*. Springer, pp. 189-203. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-01715-0-11>.
- Van Den Kerkhof, A. & Hein, U.F. 2001. Fluid inclusion petrography. *Lithos*, 55, 27-47.
- Veveakis, E., & Regenauer-Lieb, K. (2014) The fluid dynamics of solid mechanical shear zones. *Pure appl. Geophys.*, 171, 3159-3174.
- Waychunas, G.A. 1991. Crystal chemistry of oxides and oxyhydroxydes. In: D.H. Lindsley (ed.) *Oxide Minerals: petrologic and magnetic significance* Mineralogical Society of America, Michigan, *Reviews in Mineralogy*, 25(2):11-68.
- Wilkinson, J.J., 2001. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. *Lithos*, 55: 229-272.
- Wood, S.A. & Samson, I.M. 1998. Solubility of ore minerals and complexation of ore metals in hydrothermal solution. In: J.P. Richards and P.B. Larson (Ed.), *Techniques in Hydrothermal Ore Deposits Geology*, *Reviews in Economic Geology*. SEG-USA, vol. 10, ch.2, pp.33-80.
- Yang, Q., Mu, H., Guo, J., Bao, X., Delgado, J. 2019. Temperature and rainfall amount effects on hydrogen and oxygen stable isotope in precipitation. *Quaternary International*, 519. doi:10.1016/j.quaint.2019.01.027
- Yuan, S.D., Peng, J.T., Hao, S., Li, H.M., Geng, J.Z., Zhang, D.L. 2011. In situ LA-MC-ICP-MS and ID-TIMS- U-Pb geochronology of cassiterite in the Giant Furong tin deposit, Hunan Province, South China: New constraints on the timing of tin-polymetallic mineralization. *Ore Geology Reviews*, 43(1):235-242.
- Zhang, Y.-G., Frantz, J.D., 1987. Determination of the homogenisation temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl–KCl–CaCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O using synthetic fluid inclusions. *Chem. Geol.* 64, 335–350.
- Zhang, L-G., Liu, J-X., Chen, Z-S, Zhou H-B. 1994. Experimental investigation of oxygen isotope fractionation in cassiterite and wolframite. *Economic Geology*, 89(1): 150-157.

### CAPÍTULO 3 – DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

#### DISCUSSÃO

Depósitos Sn ± (W, Nb, Ta) são normalmente associados ao sistema magmático-hidrotermal tardio ligado a granitos altamente fracionados ricos em voláteis (Taylor Jr. 1979, Lehmann 1982, Strong. 1985, Taylor & Wall 1992, Marignac & Cuney 1991, Burnham 1997, Audtat et al. 2000). Sua gênese requer parâmetros físico-químicos específicos (temperatura, pressão, pH, Eh, fO<sub>2</sub>) controlando as fases de extração, transporte e precipitação do metal durante a evolução magmática. Nesse contexto, pegmatitos, greisens, brechas e veios aparecem como os principais locais de deposição de minério (Groves & McCarthy 1978, Pollard & Taylor 1986, Stempok 1987, Heinrich 1990, Wood & Samson 1998, Černý & Ercit 2005).

Greisens são resultados de um processo metassomático complexo que normalmente ocorre na zona de cúpula granítica, ligado à fase fluida exsolvida do derretimento residual na evolução magmática do estágio final. Sua gênese requer fluidos salinos, temperatura = 200-500 ° C, profundidade = 2-5 km, ambiente neutro a alcalino (pH = 6 - 8 ou pH ≥ 8), ação de complexos halógenos F-Cl para transporte de metais, Fe-micas e lixiviação de feldspato seguida de precipitação de quartzo, micas F-Li, fluorita, topázio, turmalina e carbonatos de Ca-Fe (Shcherba 1970, Burt 1981, Stempok 1987, Pollard et al. 1988, Hedenquist & Lowenstern 1994). A alta pressão de fluido pode levar a propagação de corpos de fissuras/fraturas por tração subverticais na zona de cúpula granítica, favorecendo o processo convectivo de recirculação hidrotérmica, relaxamento de pressão e temperatura e formação de locais de deposição de minério (Plimer 1987, Pirajano 1992, Launay et al. 2021). No entanto, o teor de cassiterita ± wolframita (Sn > W, Sn ≈ W, Sn < W) nesses locais, além dos parâmetros físico-químicos mencionados acima, também depende de algumas condições geológicas, tais como: tipo de elemento complexante no transporte de metal, taxa de interação fluido-rocha, coeficientes de partição diferentes Sn-W no fracionamento magmático (Manning & Henderson 1984, Jackson & Helgeson 1985, Heinrich 1990).

Os dados de isótopos de oxigênio ( $\delta^{18}\text{O}$ ) obtidos em quartzo-cassiterita de greisens do maciço granítico Pedra Branca, sugerem que este acúmulo metassomático metálico (Sn, ± W) formou-se a uma temperatura entre 406 ° e 498 ° C. Por outro lado, as diferenças significativas nos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  entre quartzo-cassiterita apontam para um

importante processo de fracionamento isotópico durante a greisenização, que está ligado à redução da temperatura e à interação entre fluidos de diferentes fontes (por exemplo, Taylor Jr. 1974, Taylor & Wall 1993, Zhang et al. 1994). Portanto, mudanças progressivas nos parâmetros físico-químicos (principalmente temperatura, pH, Eh, fO<sub>2</sub>) no sistema metassomático favoreceram o zoneamento e a exsolução mineral, com diferentes tipos de substituição controlando a entrada de Fe, Ti, Mn, Nb, Ta, U, e In nas estruturas de cassiterita e wolframita. De acordo com Hsu (1976) e Ivanova (1988), a wolframita rica em Fe é estável sob condições de oxidação em temperaturas acima de 400 ° C. Portanto, é possível que os minerais Nb-Ta incluídos na wolframita sejam exsolvidos durante a redução da temperatura.

O crescimento e zoneamento dos cristais de cassiterita tiveram  $2\text{Sn}^{4+} + \text{O}^{2+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$  como o principal mecanismo de substituição, seguido pela entrada de Nb, Ta e In como impurezas, de acordo com a equação  $2(\text{Sn}, \text{Ti})^{4+} \leftrightarrow (\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} + (\text{Fe}, \text{In})^{3+}$ , sob um ambiente oxidante. No entanto, algumas oscilações no ambiente oxidante ( $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ ), ligadas à recirculação hidrotermal convectiva, teriam favorecido a entrada de W, Mn e U como impurezas, de acordo com as equações  $2(\text{Sn}, \text{Ti})^{4+} \leftrightarrow (\text{W}, \text{Mn})^{6+} + \text{Fe}^{2+}$  ou  $2(\text{Sn}, \text{Ti})^{4+} \leftrightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$ .

Os teores anômalos de U identificados em cristais de cassiterita de alguns granito-pegmatitos da sub-província Paranã (Província Estanífera de Goiás) permitiram obter idades de U-Pb entre 1.535 Ma e 1.470 Ma (Sparrenberger & Tasinari 1999). O conteúdo U identificado na cassiterita do greisen da Pedra Branca também pode ser uma boa oportunidade no futuro para ajudar em estudos geocronológicos sobre o tempo de formação do minério (exemplo: Yuan et al. 2011, Li et al. 2016, Neymark et al. 2018).

Os greisens com Sn ( $\pm$  W) estão ligados à fase magmática leucogranita Li-mica altamente fracionada (1,77- 1,74 Ga) ou o tipo petrográfico pb2d do granito polifásico Pedra Branca (Botelho 1992). Nestes greisens, o maior teor de cassiterita em relação à wolframita (Sn  $\gg$  W), assim como o alto teor de ilmenita, magnetita e hematita, indicam o predomínio de ambiente oxidante durante a fase de greisenização e formação de minério na zona da cúpula. Por outro lado, durante o Neoproterozóico (0,75 - 0,50 Ga), a tectônica transpressiva ligada à Orogenia Brasileira/Pan-Africana gerou diferentes estágios deformacionais em todas as litologias. Falhas de tração/filetes de fraturas greisenizadas preenchidos por minério ligado a Faixa Placha (exogreisen), bem como alguns corpos lenticulares de greisen ligados à zona Bacia (endogreisen), foram então submetidos à

deformação milonítica direcional. Os conjuntos de estruturas da Faixa Placha foram reativados em regime dúctil-rúptil, com geração local de dobras centimétricas e corte de tensão, além de achatamento e fragmentação parcial sobre a assembléia mineral. Isso serviu também como um conduto para algum volume da recirculação do fluido de cloreto aquoso em temperatura abaixo de 300 °C.

Portanto, dois tempos podem ser registrados na mineralização Sn ( $\pm$  W) no granito polifásico Pedra Branca:

1) Greisenização paleoproterozóica, ligada à fase hidrotermal dissolvida durante a evolução magmática de estágio final do pulso de leucogranito Li-mica altamente fracionado. Neste arcabouço metalogenético, o processo convectivo de recirculação hidrotermal na zona granítica da cúpula favoreceu a greisenização e preenchimento de sítios dilatados, marcados pelas formações endogreisen da zona Bacia e exogreisen Faixa Placha. A extração, transporte e precipitação de metais de processos metassomáticos complexos ocorreram sob a predominância de condições de oxidação a temperatura entre 400 °C e 500 °C. No entanto, os dados de inclusões fluidas apontam para algum grau de mistura de fluidos (hidrotermal/magmático vs meteórico) durante a greisenização, levando ao reequilíbrio do fluido, reduzindo a salinidade e a temperatura. A presença de fluorita-topázio greisen e soluções aquosas de cloreto sugere que os complexos F e Cl atuaram no transporte de Sn ( $\pm$  W). A redução de temperatura, variações de pH, Eh, fO<sub>2</sub> e a mistura de fluidos controlaram a precipitação de minério (exemplos: Groves & McCarthy 1978, Taylor & Wall 1992, Pirajano 1992, Gao et al. 2019, Lehmann 2021).

2) Durante a deformação Neoproterozóica, ligada à Orogenia Brasileira/Pan-Africana, todos os tipos litológicos são deformadas em diferentes estágios. Particularmente, as velhas estruturas de tração greisenizadas preenchidas por minério associadas a Faixa Placha tornam-se reativadas sob regime de deformação rúptil-dúctil em uma cinemática sinistral, levando à recirculação de fluido, achatamento e fragmentação parcial sobre a assembléia mineral, com os dados de inclusões fluidas apontando para condições térmicas abaixo de 300 °C.

## CONCLUSÃO

A partir da integração de dados de campo, petrográficos, química mineral, isótopos estáveis ( $\delta^{18}\text{O}$ ) e inclusões fluidas dos greisens da Faixa Placha, as seguintes conclusões foram obtidas:

O crescimento e zoneamento dos cristais de cassiterita tiveram  $2\text{Sn}^{4+} + \text{O}^{2+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$  como o principal mecanismo de substituição, sucedido pela entrada de impurezas tais como Nb, In e Ta. No entanto, algumas oscilações no ambiente oxidante ( $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ ), ligadas à recirculação hidrotérmica convectiva, teriam favorecido a entrada de W, Mn e U como impurezas.

Os dados de isótopos de oxigênio ( $\delta^{18}\text{O}$ ) obtidos no par mineral quartzo-cassiterita dos greisens do maciço granítico Pedra Branca sugerem uma temperatura de formação variando de 406 °C a 498 °C para este acúmulo metassomático metálico (Sn,  $\pm$ W). A diferença de valores entre isótopos de oxigênio ( $\delta^{18}\text{O}$ ) no par mineral quartzo-cassiterita obtidos neste trabalho mostram a existência de um importante fracionamento isotópico durante o processo de greisenização, o que pode ser resultado de um abaixamento da temperatura e da interação de fluidos de diferentes fontes. Variações progressivas em parâmetros físico-químicos tais como temperatura, Eh, pH e  $f\text{O}_2$ , propiciaram o zoneamento e a exsolução de minerais com diferentes tipos de substituição, controlando a entrada de Fe, Ti, Mn, Nb, Ta e U na estrutura cristalina da cassiterita e da wolframita.

Ao contrário dos dados de isótopos de oxigênio, que revelaram temperaturas acima de 400 °C, os dados obtidos através do estudo das inclusões fluidas sugerem algum grau de mistura entre os fluidos hidrotermais/magmáticos e meteóricos, durante o processo de greisenização, que favoreceram o reequilíbrio do fluido. Por outro lado, as características de achatamento e recristalização do mineral também sugerem que algum volume desse fluido foi aprisionado durante a fase de reativação da Faixa Placha, ligada à Orogenia Brasileira/Pan-Africana.

Nos greisens do maciço granítico Pedra Branca, o alto conteúdo de cassiterita em relação à wolframita (Sn  $\gg$  W), assim como o alto teor de ilmenita, magnetita e hematita, indicam a predominância de um ambiente oxidante durante a greisenização e formação de minério na cúpula. Durante o Neoproterozóico (0,75 – 0,50 Ga), a tectônica transpressiva ligada a Orogenia Brasileira/Pan-Africana ocasionou diferentes níveis de deformação em

todas as litologias. Falhas e fraturas de tração greisenizadas por minério ligado à Faixa Placha (exogreisen), bem como alguns corpos lenticulares de greisen ligados à Zona da Bacia (endogreisen) foram submetidos à deformação milonítica direcional. Os conjuntos de estruturas da Faixa Placha foram reativados em regime dúctil-rúptil, com geração local de dobras centimétricas e cortes de tensão, além de achatamento e fragmentação parcial sobre a assembléia mineral.

**REFERÊNCIAS**

- ALMEIDA, F.F.M. 1967. Origem e evolução da Plataforma Brasileira. D.N.P.M, 36p (Boletim 241).
- ALMEIDA, F.F.M., Hasui Y., Fuck R.A. 1981. Brazilian structural provinces: an introduction. *Earth Sciences Review*, 17:1-9.
- ARAÚJO, V. A.; ALVES, A. C. Projeto Canabrava-Porto Real: relatório final 1. Goiânia: CPRM, 1979. 191p.
- ALVARENGA, C. J. S., Botelho, N. F., Dardenne, M. A., Lima, O. N. B., Machado, M. A. 2007. Monte Alegre de Goiás - SD.23-V-C-III, escala 1:100.000: nota explicativa integrada com Nova Roma E Cavalcante. Goiás: UnB/CPRM. 67p; 01 mapa geológico (Série Programa de Geologia do Brasil – PGB) versão em CD-Rom.
- AUDTÁT, A., GUNTHER, D., HEINRICH, C.A. 2000. Magmatic-hydrothermal Evolution in a fractionating granite. A microchemical study of the Sn-W-F-mineralized Mole Granite (Australia). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(19):3373-3393
- BOTELHO, N.F., ROSSI, G., 1988. Depósito de estanho da Pedra Branca, Nova Roma, Goiás. Principais Depósitos Brasileiros-Metals Básicos Não Ferrosos, Ouro e Alumínio. DNPM 3, 1431.
- BOTELHO, N. F., 1992. Les ensembles granitiques subalcalins a peralumineux mineralisés en Sn et In de la Sous-Province Paraná, Etat de Goias, Brésil. Dr thesis, Univ. Paris VI, France.
- BOTELHO, N. F., BILIAL, E., MOUTTE, J., FONTEILLES, M. Precambrian A-type tin-bearing granites in Workshop Magmatismo Granítico the Goiás tin province, central Brazil: a review e mineralizações associadas. Anais da Academia Brasileira de Ciências, Rio de Janeiro, p. 5-8, 1993.
- BOTELHO, N. F.; ROGER, G.; d'YVOIRE, F.; MOELO, Y; VOLFINGER, M. 1994. Yanomamite, InAsO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, a new índium mineral from topaz-bearing greisen in the Goiás Tin Province, Brazil. *Eur.J.Mineral.*,6:245-254

- BOTELHO, N. F.; 1997. Granites and related ore deposits in central Brazil. In: INTER. SYMP. GRAN. AND ASSOCIAT. MINERAL.; 2° Salvador, 1997. *Anais...Salvador*, SBG, p.36-37
- BOTELHO, N. F.; MOURA, M. A. Granite-ore deposit relationship in Central Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 11, p. 427-438, 1998.
- BOTELHO, N. F., ALVARENGA, C.J.S., MENESES, P.R., D'EL REY SILVA, L.J.H. Suíte Aurumina: uma suíte de granitos paleoproterozóicos, peraluminosos e sintectônicos na Faixa Brasília. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO CENTRO OESTE, 7., 1999, Brasília. *Anais... Brasília: SGB-Núcleo Centro-Oeste e Brasília*, 1999. p. 17.
- BOTELHO, N. F., MOURA, M.A., ALVARENGA, C.J.S., DANTAS, E.L., DARDENNE, M.A., CAMPOS, J.E.G., MENESES. P.R., PEREIRA, A.B. Granitogênese peraluminosa Transamazônica no embasamento da Faixa Brasília e seu significado tectônico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 41., *Anais... 2002*, p. 436.
- BOTELHO, N. F.; PORTELA, J. F. Caracterização petrográfica e geoquímica das rochas metassedimentares da Formação Ticunzal, no contexto da Suíte Granítica Aurumina, Goiás. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO CENTRO OESTE, 9., 2005, Goiânia. *Atas... Goiânia: SGB-Núcleo Centro-Oeste e Brasília*, 2005. p. 36-38.
- BRITO NEVES, B.B., FUCK, R.A., PIMENTEL, M.M. The Brasiliano collage in South America: a review. *Brazilian Journal of Geology*, 44(3): 493-518.
- BURNHAM, C.W. 1997. Magmas and hydrothermal fluids, In: Barnes, H.L. (Ed.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 3<sup>rd</sup> edition. John Wiley and Sons, New York, pp. 63-123.
- BURT, D.M. 1981. Acidity-salinity diagrams – Applications to greisen and porphyry deposits. *Economic Geology*, 76:832-843.
- Černý, P. & Ercit, T.S. 2005. The classification of granitic pegmatites revisited. *The Canadian Mineralogist*, 43(6):2005-2026.
- CPRM, 2007. Geologia da folha Monte Alegre de Goiás (SD.23-V-C-23, escala 1:100.000). In: Série Programa Geologia do Brasil, Levantamentos Geológicos Básicos em SIG. MME/CPRM/UnB, Brasília, 67p.



CUADROS, F.A., Botelho, N.F., Fuck, R.A., Dantas, E.L. 2017a. The peraluminous Aurumina Granite Suite in central Brazil: an example of mantle-continental crust interaction in a Paleoproterozoic cordilleran hinterland setting? *Precambrian Research*, 299:75-100.

Cuadros F.A., Botelho N.F., Fuck R.A., Dantas E.L. 2017b. The Ticunzal Formation in central Brazil: Record of Rhyacian sedimentation and metamorphism in the western border of the São Francisco Craton. *Journal of South American Earth Sciences*, 79:307-325.

DANNI, J.C.M., and Fuck, R. A. (1981). Geologia da Serra da Santa Rita e Sequência Serra do Cantalago. *Atas, I Simpósio de Geologia do Centro-Oeste, Goiânia, SBG*, 265-280.

DARDENNE, M. A. The Brasília fold belt. In: INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS, 31., 2000, Rio de Janeiro. *Tectonic Evolution of South America*. Rio de Janeiro: SGB, 2000. p. 231- 263.

DARDENNE, M. A. & Schobbenhaus, C. (Eds.) 2001. *Metalogênese do Brasil*. UnB. Brasília. 422pp.

DYER, R. C. Grupo Araí. Um Grupo de metamorfitos do Centro-Leste de Goiás, *Revista da Escola de Minas, Ouro Preto*, v. 28, 1970.

FARIA, A. 1995. *Estratigrafia e sistemas deposicionais do Grupo Paranoá nas áreas de Cristalina, Distrito Federal e São João d'Aliança – Alto Paraíso de Goiás*. Brasília. 199p (Tese de Doutorado – Universidade de Brasília)

FAVA, N. 2000. O manto de intemperismo e a química do pirocloro de Catalão I (GO): um estudo preliminar. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília. Brasília, 2000.

FUCK, R. A., MARINI, O.J., DARDENNE, M.A., FIGUEIREDO, A.N. Coberturas metassedimentares do Proterozóico Médio: os grupos Araí e Paranoá na região de Niquelândia – Colinas, Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*, n. 18, p. 54-62. 1988.

FUCK, R. A., JARDIM DE SÁ, E.F., PIMENTEL, M.M., DARDENNE, M. A.; Pedrosa-Soares A.C. 1993. As faixas de dobramentos marginais do Cráton São Francisco: Síntese dos conhecimentos, *In: J.M.L. Domingues & A. Misi (eds), O Cráton São Francisco, SBG/SGM/CNPq*, pp.161-185.

- FUCK, R. A., Pimentel M. M., D'el-Rey Silva L. J. H. 1994. Compartimentação Tectônica na Porção Oriental da Província Tocantins. In: SBG, Cong. Bras. Geol., 38, Camboriú, Anais. Resumos Expandidos, 1:215-216.
- FUCK, R. A., PIMENTEL, M.M., BOTELHO, N.F., DANTAS, E.L. Crosta continental paleoproterozóica no embasamento da porção norte da Faixa Brasília: novos dados Sm-Nd e U-Pb. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 41., 2002, João Pessoa. Anais... João Pessoa: SBG-NE, 2002. p. 308.
- FUCK R.A., Dantas, E.L., Pimentel, M.M., Botelho, N.F., Armstrong, R., Laux, J.H., Junges, S.L., Soares, J.E., Praxedes, I.F., 2014. Paleoproterozoic crust-formation for Atlantica supercontinent reconstruction. *Precambrian Research*. 244: 53-74
- GROVES, D.I. & McCARTHY, T.S. 1978. Fractional crystallization and the origin of tin deposits in granitoids. *Mineralium Deposita*, 13(1):11-26.
- HEDENQUIST, J.W., & LOWENSTERN, J.B. 1984. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature*, 370:519-527.
- HEINRICH, C.A. 1990. The chemistry of hydrothermal tin(-tungsten) ore deposition. *Economic Geology*, 85(3):457-481.
- HSU, L.C. 1976. The stability relations of the wolframite series. *American Mineralogist*, 61(9-10):944-955.
- IVANOVA, G. 1988. Geochemical conditions of formation of various composition wolframites. *Bulletin of Mineralogy*, 111:97-103.
- JACKSON, K.J., & HEGELSON, H.C. 1985. Chemical and thermodynamic constraints on the hydrothermal transport and deposition of tin: I. Calculation of the solubility of cassiterite at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(1): 1-22.
- LACERDA FILHO, J. V., REZENDE, A., SILVA, A. Geologia e recursos minerais do Estado de Goiás e do Distrito Federal: relatório do Mapa Geológico do Estado de Goiás – Escala 1:500.000, 1999.
- LAUNAY, G., SIZARET, S., LACH, P., MELLETON, J., GLOAGUEN, E., POUJOL, M. 2021. Genetic relationship between greisenization and Sn-W mineralizations in vein and greisen deposits: Insights from the Panasqueira deposit (Portugal). *Earth Sciences Bulletin* 2021, 192, 2. <https://doi.org/10.1051/bsgf/2020046>

- LEHMANN, B. 1982. Metallogeny of tin; magmatic differentiation versus geochemical heritage. *Economic Geology*, 77(1): 50-59.
- LEHMANN, B. 2021. Formation of tin ore deposits: A reassessment. *Lithos*, 402-403. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105756>
- LENHARO, S. L. R.; MOURA, M. A.; BOTELHO, N. F. Petrogenetic and mineralization processes in paleo- to mesoproterozoic granites of rapakivi association: examples from Pitinga and Goiás, Brazil... *Precambrian Research*, n. 119, p. 277-299, 2002.
- Li, C., ZHANG, R., DING, X., LING, M., FAN, W., SUN, W. 2016. Dating cassiterite using laser ablation ICP-MS. *Ore Geology Reviews*, 72(P1):313-322.
- LIVERTON, T.; BOTELHO, N. F. Fractionated alkaline rare-metal granitoids: two examples. *Journal of Asian Earth Sciences*, v. 19, p. 399–412, 2001.
- MANNING, D.A.C., HENDERSON, P. 1984. The behaviour of tungsten in granitic melt-vapour systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 86(3):286-293. doi: 10.1007/bf00373674
- MARIGNAC, C. & CUNEY, M. 1991. What is the meaning of granite specialization for Sn, W deposit genesis? *In*: M. Pagel & J.L. Leroy (Ed.): Source, transport and deposition of metals. Balkema, Rotterdam: 771-774.
- MARINI, O. J. et al. Nova unidade litostratigráfica do Pré-Cambriano do estado de Goiás. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30., 1978, Recife. Boletim Especial... Recife: SBG, 1978. v. 1, p. 126-127.
- MARINI, O. J.; BOTELHO N. F. A província de granitos estaníferos de Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 16, p. 119-131, 1986.
- MARTINS-FERREIRA M. A. C.; Chemale Jr. F.; A. N. C. Dias; J. E. G. Campos. Proterozoic intracontinental basin succession in the western margin of the São Francisco Craton: Constraints from detrital zircon geochronology. *Journal of South American Earth Sciences*, Volume 81, 2018a, Pages 165-176.
- MARTINS-FERREIRA M. A. C.; Campos J. E. G.; Von Huelsen M. G.; Neri B. L. Paleorift structure constrained by gravity and stratigraphic data: The Statherian Araí rift case. *Tectonophysics*, Volumes 738–739, 2018b, Pages 64-82.

- MATTEINI, M., Dantas E., Pimentel M.M., Alvarenga C.J.S., Dardenne M.A. 2012. U–Pb and Hf isotope study on detrital zircons from the Paranoá Group, Brasília Belt Brazil: Constraints on depositional age at Mesoproterozoic – Neoproterozoic transition and tectonomagmatic events in the São Francisco craton. *Precambrian Research*, 206-207:168-181.
- MOURA, M. A. 1993. *A Zona Greisenizada Principal do Maciço Estanífero Mangabeira (GO): Geologia, Petrologia e Ocorrência de índio (In)*. Brasília (Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília), 215p
- MOURA, L. H. A. & Silva, N. G. C. 2005. Projeto Nova Roma-Porto Real, Subárea IX. Trabalho Final de Graduação, IG-UnB, Brasília. 147p.
- NEYMARK, L.A., HOLM-DENOMA, C.S., MOSCATI, R.J. 2018. In situ LA-ICPMS U–Pb dating of cassiterite without a known-age matrix-matched reference material: Examples from worldwide tin deposits spanning the Proterozoic to the Tertiary. *Chemical Geology*, 438, 410-435.
- PADILHA, J.L. & LAGUNA, A.M.G. – 1981 – Geologia dos granitos da Pedra Branca, Mocambo, Mangabeira e Serra do Mendes-Goiás, In: SIMP. GEOL. CENTRO-OESTE, 1, Goiânia, 1981, Atas..., Centro-oeste SBG. P. 622-643.
- PIMENTEL, M. M. HEAMAN, L., FUCK, R.A., MARINI, O.J. U–Pb zircon geochronology of precambrian tin-bearing continental – type acid in central Brazil. ***Precambrian Research***, n. 52, p. 321-335, 1991.
- PIMENTEL, M.M. & Fuck, R. A., 1992, *Geology* 20: 375-379.
- PIMENTEL, M. M., FUCK, R.A., JOST, H., FERREIRA FILHO, C.F., ARAÚJO, S.M. The basement of the Brasilia Fold Belt and Goiás Magmatic Arc. In: INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS, 31., 2000, Rio de Janeiro. Tectonic Evolution of South America. Rio de Janeiro: SGB, 2000. p. 195-229.
- PIMENTEL, M. M.; BOTELHO, N. F. Sr and Nd isotopic characteristics of 1,77-1,58 Ga rift-related granites and volcanics of the Goiás tin province, Central Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 73, p. 263-276, 2001.
- PIMENTEL, M. M., Jost, H., Fuck, R. A. 2004. O embasamento da Faixa Brasília e o Arco Magmático de Goiás. In: MANTESSO-NETO, V. et al. (Eds.). *Geologia do*

Continente Sul Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo: Beca, p. 356-368.

PIMENTEL, M. M. 2016. The tectonic Evolution of the Neoproterozoic Brasília Belt, central Brazil: a geochronological and isotopic approach. *Brazilian Journal of Geology*, 46 (Suppl 1): 67-82, June 2016.

PIRAJANO F. (1992) Greisen Systems. In: *Hydrothermal Mineral Deposits. Principles and Fundamental Concepts for the Exploration Geologist*. Springer, Berlin, Heidelberg, ch.9, pp. 280-324, [https://doi.org/10.1007/978-3-642-75671-9\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-642-75671-9_10)

PLIMER, I.R. 1987. Fundamental parameters for the formation of granite-related tin deposits. *Geologische Rundschau*, 76(1):23-40.

POLLARD, P.J., & TAYLOR, R.G. 1986. Progressive evolution of alteration and tin mineralization: Controls by interstitial permeability and fracture-related tapping of magmatic fluid reservoirs in tin granites. *Economic Geology*, 81(7): 1795-1800.

POLLARD P.J., TAYLOR R.G., Cuff C. (1988) Genetic Modelling of Greisen-Style Tin Systems. In: Hutchison C.S. (eds) *Geology of Tin Deposits in Asia and the Pacific*. Springer, Berlin, Heidelberg. Ch. 1.3, pp. 59-72 [https://doi.org/10.1007/978-3-642-72765-8\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-642-72765-8_3)

ROEDDER, E. (1984). Fluid inclusions. *Reviews in mineralogy*, Mineralogical Society of America, vol. 12, 644 p.

SHCHERBA, G.N. 1970. Greisens (part 1). *International Geology Review*, 12(2):114-255

SHEPHERD, T.J., Rankin, A.H. and Alderton, D.H.M. (1985). *A practical guide to fluid inclusions studies*. Blackie & Son Ltd., Glasgow & London, 240pp.

SILVA C. C.; Souza V. da S.; Botelho N. F.; Dantas E. L. Contribution to petrogenesis of the Paleoproterozoic Basaltic Magmatism from the Araí continental rift, central Brazil, *Journal of South American Earth Sciences*. Volume 110, 2021, 103345.

SPARRENBERGER, I.; TASSINARI, C. C. G. Subprovíncia do Rio Paranã (GO): um exemplo de aplicação dos métodos de datação U-Pb e Pb-Pb em cassiterita. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 29. p. 405-414, 1999.

- STEMPROK, M. 1987. Greisenization (a review). *Geological Rundschau*, 76(1):169-175.
- STRIEDER, A.J., SUITA, M.T.F., 1999. Neoproterozoic geotectonic evolution of Tocantins Structural Province, Central Brazil. *J. Geodyn.* 28, 267–289.
- STRONG, D.F. 1985. A review and model for granite-related mineral deposits. In: R.P. Taylor & D.F. Strong (Edt.): *Recent advances in the geology of granite-related mineral deposits. The Canadian Institute of Mining and Metallurgy (Special Volume)*. 39:424-445.
- TANIZAKI, M.L.N., Campos, J.E.G., Dardenne, M.A., 2015. Estratigrafia do Grupo Araí: registro de rifteamento paleoproterozoico no Brasil Central. *Brazilian J. Geol.* 45, 95–108. <https://doi.org/10.1590/23174889201500010007>
- TAYLOR, R.G. 1979. *Geology of tin deposits*. In: *Developments in economic geology* (11). Elsevier Ed. Amsterdam. 543p.
- TAYLOR, J.R. & WALL, V.J. 1992. The behavior of tin in granitoid magmas. *Economic Geology*, 87(2):403-420.
- TAYLOR, J.R., & WALL, V.J. 1993. Cassiterite solubility, tin speciation, and transport in magmatic aqueous phase, *Economic Geology*, 88(2):437-460.
- TAYLOR JR, H.P. 1974. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Economic Geology*, 69(6):843-883.
- TEIXEIRA, L. M. Caracterização de minerais portadores de terras raras e sua aplicação à petrologia e geocronologia de granitos das subprovíncias Tocantins e Paranã – Goiás. 2002. 356 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências Universidade de Brasília, Brasília, 2002.
- UHLEIN, A., FONSECA, M.A., SERR, H.J., DARDENNE, M.A. 2012. Tectônica da Faixa de Dobramentos Brasília – setores setentrional e meridional. *Geonomos* 20, n.2: 1-14.
- UNRUG, R. 1992. The supercontinental cycle and Gondwanaland assembly: component cratons and the timing of suturing events. *Journal of Geodynamics*, 16, 215–240.
- VALERIANO, C.M., Pimentel, M.M., Heilbron, M., Almeida, J.C.H., Trouw, R.A.J. 2008. Tectonic evolution of the Brasília Belt, Central Brazil, and early assembly of

Gondwana. In: Pankhurst, R.J., Trouw, R.A.J., Brito-Neves, B.B., De Wit, M.J. (Eds.) West Gondwana: Pre-Cenozoic Correlations Across the South Atlantic Region. Geological Society, London, Special Publications, 294: 197–210.

van den KERKHOF A.M., Hein, U. (2001) Fluid inclusion petrography. *Lithos* 55. 27-47.

WOOD, S.A. & SAMSON, I.M. 1998. Solubility of ore minerals and complexation of ore metals in hydrothermal solution. In: J.P. Richards and P.B. Larson (Ed.), *Techniques in Hydrothermal Ore Deposits Geology*, Reviews in Economic Geology. SEG-USA, vol. 10, ch.2, pp.33-80.

YUAN, S.D., PENG, J.T., HAO, S., LI, H.M., GENG, J.Z., ZHANG, D.L. 2011. In situ LA-MC-ICP-MS and ID-TIMS- U-Pb geochronology of cassiterite in the Giant Furong tin deposit, Hunan Province, South China: New constraints on the timing of tin-polymetallic mineralization. *Ore Geology Reviews*, 43(1):235-242.