

Projeto de Mestrado – PPGCM  
UFSCar, campus Sorocaba-SP

**ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN E MEV/EDS APLICADOS A  
MINERAIS DO CRATON SÃO FRANCISCO: EVIDÊNCIA DA  
FORMAÇÃO DE PIRITA MEDIADA BIOGENICAMENTE E SUAS  
CONEXÕES COM A ORIGEM DA VIDA**

**Mestrando:** Daniele Caroline Fonseca da Cruz

**Orientador:** Prof. Dr. Airton Natanael Coelho Dias

**Co-orientador:** Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino

**Departamento de Física, Química e Matemática  
Universidade Federal de São Carlos/UFSCar - *Campus* Sorocaba**

**2019**

Daniele Caroline Fonseca da Cruz

**ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN E MEV/EDS APLICADOS A MINERAIS  
DO CRATON SÃO FRANCISCO: EVIDÊNCIA DA FORMAÇÃO DE PIRITA  
MEDIADA BIOGENICAMENTE E SUAS CONEXÕES COM A ORIGEM DA  
VIDA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência de Materiais, no Departamento de Física, Química e Matemática da Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba-SP, para obtenção do título de mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais.

**Orientador:** Prof. Dr. Airton Natanael Coelho Dias

**Co-Orientador:** Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino

Sorocaba-SP

2019

Fonseca Da Cruz , Daniele Caroline

ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN E MEV/EDS APLICADOS A  
MINERAIS DO CRATON SÃO FRANCISCO: EVIDÊNCIA DA  
FORMAÇÃO DE PIRITA MEDIADA BIOGENICAMENTE E SUAS  
CONEXÕES COM A ORIGEM DA VIDA. / Daniele Caroline Fonseca Da  
Cruz . -- 2019.

64 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus  
Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Prof. Dr. Airton Natanael Coelho Dias

Banca examinadora: Profa. Dra. Adriana Delgado, Dr. Guilherme dos  
Santos Teles

Bibliografia

1. Ciência dos Materiais. 2. Geologia . I. Orientador. II. Universidade  
Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano – CRB/8 6979



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

### Relatório de Defesa de Dissertação

Candidata: **Daniele Caroline Fonseca da Cruz**

Aos 19/03/2019, às 14:00, realizou-se na Universidade Federal de São Carlos, nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, a defesa de dissertação de mestrado sob o título: Espectroscopia Micro-Raman e MEV/EDS aplicados a Minerais do Craton São Francisco: Evidência da Formação de Pirita mediada Biogenicamente e suas conexões com a origem da vida, apresentada pela candidata Daniele Caroline Fonseca da Cruz. Ao final dos trabalhos, a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento, tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

#### Participantes da Banca

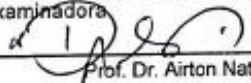
Prof. Dr. Airton Natanael Coelho Dias  
Prof. Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva  
Prof. Dr. Guilherme dos Santos Teles


Função	Instituição	Conceito	Resultado Final
Presidente	UFSCar	<u>A</u>	<u>A</u>
Titular	UFSCar	<u>A</u>	<u>A</u>
Titular	UnB	<u>A</u>	

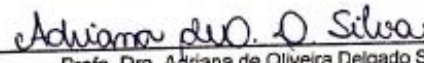
#### Parecer da Comissão Julgadora\*:

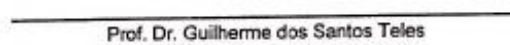
1) O aluno domina a metodologia científica? Sim  
2) Se o aluno domina o objeto de pesquisa escolhido, considerando o enfoque na área de ciência dos materiais.  
Com as alternativas:  Sim ( ) atendeu parcialmente

Encerrada a sessão reservada, o presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar, eu, Prof. Dr. Airton Natanael Coelho Dias, representante do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, lavrei o presente relatório, assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.

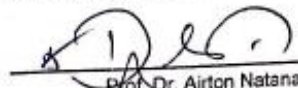
  
Prof. Dr. Airton Natanael Coelho Dias

  
Representante do PPG: Prof. Dr. Airton Natanael Coelho Dias

  
Prof. Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva

  
Prof. Dr. Guilherme dos Santos Teles

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Guilherme dos Santos Teles e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ão) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

  
Prof. Dr. Airton Natanael Coelho Dias

Não houve alteração no título da dissertação ( ) Houve. O novo título passa a ser:

Observações:  
a) Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.  
b) Para gozar dos direitos do título de Mestre ou Doutor em Ciência dos Materiais, o candidato ainda precisa ter sua dissertação ou tese homologada pelo Conselho de Pós-Graduação da UFSCar.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**Folha de Aprovação**

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa da Dissertação de Mestrado da candidata Daniele Caroline Fonseca da Cruz, realizada em 19/03/2019:

Prof. Dr. Ailton Natanael Coelho Dias  
UFSCar

Profa. Dr. Adriana de Oliveira Delgado Silva  
UFSCar

Prof. Dr. Guilherme dos Santos Teles  
UnB

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Guilherme dos Santos Teles e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ão) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

Prof. Dr. Ailton Natanael Coelho Dias

Daniele Caroline Fonseca da Cruz

**ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN E MEV/EDS APLICADOS A MINERAIS DO  
CRATON SÃO FRANCISCO: EVIDÊNCIA DA FORMAÇÃO DE PIRITA MEDIADA  
BIOGENICAMENTE E SUAS CONEXÕES COM A ORIGEM DA VIDA**

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIAS E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS

---

Prof. Dr. Airton Natanael Coelho Dias

---

Profa. Dra. Adriana Delgado

---

Dr. Guilherme dos Santos Teles

**Sorocaba, março de 2019**

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, que me abençoou e me ajudou nessa caminhada,  
pois nada seria de mim sem a fé que tenho nele.

Aos meus pais, Dalete e Daniel por todo incentivo, ensinamento e dedicação que tiveram ao  
longo da minha caminhada.

A minha irmã Daiane, meu cunhado Tiago e meu sobrinho Daniel, por sempre me apoiarem.

Ao meu noivo Henrique, pelo carinho, incentivo, apoio e companheirismo.

E ao meu orientador Pr. Dr. Airton Natanael, por toda paciência que teve comigo, pelo  
aprendizado que me proporcionou e que levarei ao longo da minha jornada e pela confiança  
que depositou em mim para o desenvolvimento desta dissertação.

## AGRADECIMENTO

A Deus sobre todas as coisas, pois ele é o único criador ...

Aos meus amados e queridos pais, por todo exemplo e esforço que tiveram, com isso me proporcionando a trilhar uma bela jornada da minha vida.

Ao meu noivo que se faz presente em minha caminhada, com todo amor e carinho.

A minha irmã, cunhado e sobrinho por todo incentivo e alegria que dedicam a mim.

A minha família e amigos que sempre acreditaram em mim.

Ao meu orientador pela sua dedicação, disponibilidade e aprendizado que dedicou a mim.

Ao meu Co-orientador, por toda contribuição e ensinamento.

Aos professores do curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, pelo grande ensinamento.

Aos membros da banca examinadora, pela contribuição dada a este trabalho.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

A universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).



## SUMÁRIO

<b>I. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>II. OBJETIVO .....</b>	<b>18</b>
<b>III. REVISÃO BIBLIOGRAFICA .....</b>	<b>18</b>
<i>3.1 Depósitos de ouro associados a inclusões orgânicas e minerais como a pirita.....</i>	<i>18</i>
<i>3.2 Geologia da área de estudo.....</i>	<i>22</i>
<i>3.3 Estrutura e Composição dos elementos .....</i>	<i>27</i>
<i>3.3.1 Pirita.....</i>	<i>27</i>
<i>3.3.2 Quartzo .....</i>	<i>28</i>
<i>3.3.3 Querogênio.....</i>	<i>28</i>
<i>3.4 Material carbonoso .....</i>	<i>29</i>
<b>IV. MATERIAIS E METODOS.....</b>	<b>31</b>
<i>4.1 Amostras.....</i>	<i>31</i>
<i>4.2 Equipamentos .....</i>	<i>33</i>
<i>4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Dispersão de Raio-X (MEV/EDS).....</i>	<i>33</i>
<i>4.2.2. Espectroscopia micro-Raman .....</i>	<i>34</i>
<b>V. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>36</b>
<i>5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Dispersão de Raio-X (MEV/EDS).....</i>	<i>36</i>
<i>5.2 Espectroscopia micro-Raman .....</i>	<i>47</i>
<b>VI. CONCLUSÕES .....</b>	<b>62</b>

## RESUMO

A ocorrência e a composição isotópica de componentes carbonosos em rochas antigas são fortes evidências da existência de formas de vida na superfície terrestre desde o Eoarqueano (>3,7 Ga). Esses componentes orgânicos são encontrados em rochas formadas em diferentes contextos e os exemplos mais antigos de matéria orgânica são encontrados em rochas do *Greenstone Belt* de Isua (>3,7 Ga), na Groelândia; no Cráton de Pilbara, na região de *North Pole Dome* (>3,4 Ga), Austrália; e na África do Sul, no *Greenstone Belt* de Barberton (>3,2 Ga). Nesses exemplos, a matéria orgânica está associada a rochas formadas em ambientes de fundo oceânico, nas proximidades de fumarolas exalativas, bem como em ambientes costeiros. Outro exemplo importante ocorre na Bacia de Witwatersand (2,9 a 2,7 Ga), na África do Sul, onde a matéria orgânica é encontrada disseminada na forma de betume em horizontes de conglomerados, em inclusões fluidas de óleo, bem como inclusões de grafita em componentes detríticos. A matéria orgânica nessa bacia possui uma relação intrínseca com uma mineralização de ouro, urânio e pirita. Especificamente, no Cráton do São Francisco, Estado da Bahia, existem dois depósitos que possuem similaridades com aqueles mencionados acima, embora existam diferenças entre suas idades de formação. O primeiro deles ocorre no *Greenstone Belt* Mundo Novo. O segundo depósito, representado pelos conglomerados da Bacia de Jacobina, se assemelha em muitos aspectos com a Bacia de Witwatersand e sua mineralização a ouro, urânio e pirita. Em ambos os depósitos são reportadas a ocorrência de matéria orgânica. Por esta razão foram realizadas análises via Espectroscopia micro-Raman e MEV/EDS em piritas da região a fim de caracterizar e identificar a associação de matéria orgânica aos depósitos auríferos da Bacia de Jacobina e Fazenda Coqueiro VMS depósito *Greenstone Belt* Mundo Novo, Bahia, Brasil. Os resultados mostram clara presença de aglomerados carbonosos (característico de matéria orgânica) – picos entre 1400 e 1660  $\text{cm}^{-1}$ . Além disso, a presença de clino e calcocloritas também identificadas nos espectros micro-Raman potencializam a presença de matéria orgânica. Posteriormente será realizada a datação (direta ou indireta) do material a fim de checar se os depósitos possuem idade arqueana. Este resultado é de grande importância para a ciência, pois registraria que formas de vida primitiva na superfície da Terra seriam datadas de mais de 3 Ga.

**Palavras Chave:** Pirita, Espectroscopia micro-Raman, *Greenstone Belt* Mundo Novo, Bacia de Jacobina

## ABSTRACT

The occurrence and isotopic composition of carbonaceous components in ancient rocks are strong evidence of life forms on the Earth's surface since the Eoarchean (> 3.7 Ga). These organic components are found in rocks formed in different contexts and the earliest examples of organic matter are found in Isua Greenstone Belt rocks (> 3.7 Ga) in Greenland; in the Pilbara Craton, at the North Pole Dome region (> 3.4 Ga), Australia; and in South Africa, in the Greenstone Belt of Barberton (> 3.2 Ga). In these examples, organic matter is associated with rocks formed in oceanic environments, in the vicinity of exhaling fumaroles, as well as in coastal environments. Another important example is the Witwatersrand Basin (2.9 to 2.7 Ga) in South Africa, where the organic matter is found widespread as bitumen, oil fluid inclusions and graphite inclusions in detrital components of conglomerate horizons. Organic matter in this basin has an intrinsic relationship with gold mineralization, uranium, and pyrite. Specifically, in the São Francisco Craton, State of Bahia, there are two deposits that have similarities with those mentioned above, although there are differences between their ages of formation. The first of these occurs in the Mundo Novo Greenstone Belt. The second deposit, represented by the conglomerates of the Jacobine Basin, is in many ways similar to the Witwatersrand Basin and its mineralization of gold, uranium, and pyrite. In both deposits are reported the occurrence of organic matter. For this reason, analyzes were performed via micro-Raman spectroscopy and SEM/EDS on pyrite grains to identify and characterize the association of the organic matter with gold deposits of Jacobina Basin and the Fazenda Coqueiro VMS deposit, of the MNGB, Bahia, Brazil. The results clearly show the presence of carbonaceous agglomerates (characteristic of organic matter) - peaks between 1400 and 1660  $\text{cm}^{-1}$ . Moreover, the presence of cline and calcochlorites also identified in the micro-Raman spectra potentiate the presence of organic matter. In addition, it will be held later dating (direct or indirect) of the material in order to include it within the Archean Era. This result is of great importance to science because it would record that primitive life forms on Earth's surface would be dated more than 3 Ga.

**Keywords:** Pyrite, Micro-Raman Spectroscopy, Greenstone Belt Novo Mundo, Jacobina Basin

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Seção estrutural que combina evidências de fontes hidrotermais magmáticas submarinas ativas e de depósitos de sulfeto maciço vulcanogênio (VMS).....	20
<b>Figura 2:</b> Modelo de formação do depósito da Bacia de Witwatersrand. ....	22
<b>Figura 3:</b> Domínios tectônicos e principais estruturas da Província São Francisco.....	23
<b>Figura 4:</b> Tempo Geológico. ....	25
<b>Figura 5:</b> (A) Principais unidades geotectônicas do embasamento do Cráton do São Francisco na Bahia, e a localização da Bacia de Jacobina e do GBMN. (B) Detalhe do mapa geológico da Serra de Jacobina com a disposição das principais unidades geológicas da região. ....	26
<b>Figura 6:</b> Estrutura cristalina da Pirita.....	27
<b>Figura 7:</b> Estrutura cristalina da Quartzo ....	28
<b>Figura 8:</b> Imagem Lamina e Resina.....	31
<b>Figura 9:</b> Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV/EDS). ....	34
<b>Figura 10:</b> Equipamento micro-Raman da UNESP, campus Presidente Prudente-SP.....	36
<b>Figura 11:</b> (A) Microscopia óptica da amostra FCQ 06(2)II_1 com aumento nominal de 200×; (B) Imageamento MEV via backscattering da área destacada da amostra; (C) mapa de elementos obtidos via EDS.....	37
<b>Figura 12:</b> (A) Microscopia óptica da amostra FCQ 06(2)II_2 com aumento nominal de 200×; (B) Imageamento MEV via backscattering da área destacada da amostra; (C) mapa de elementos obtidos via EDS.....	38
<b>Figura 13:</b> (A) Microscopia óptica da amostra FCQ 06(2)II_3 com aumento nominal de 200×; (B) Imageamento MEV via backscattering da área destacada da amostra; (C) mapa de elementos obtidos via EDS.....	39
<b>Figura 14:</b> (A) Microscopia óptica da amostra FCQ 06(2)II_4 com aumento nominal de 200×; (B) Imageamento MEV via backscattering da área destacada da amostra; (C) mapa de elementos obtidos via EDS.....	40
<b>Figura 15:</b> (A) Microscopia óptica da amostra FCQ 06(2)II_5 com aumento nominal de 200×; (B) Imageamento MEV via backscattering da área destacada da amostra; (C) mapa de elementos obtidos via EDS.....	41

**Figura 16:** (A) Microscopia óptica da amostra FCQ 06(3)\_1 com aumento nominal de 200×; (B) Imageamento MEV via backscattering da área destacada da amostra; (C) mapa de elementos obtidos via EDS.....42

**Figura 17:** (A) Microscopia óptica da amostra FCQ 06(3)\_2 com aumento nominal de 200×; (B) Imageamento MEV via backscattering da área destacada da amostra; (C) mapa de elementos obtidos via EDS.....43

**Figura 18:** (A) Microscopia óptica da amostra FCQ 06(3)\_3 com aumento nominal de 200×; (B) Imageamento MEV via backscattering da área destacada da amostra; (C) mapa de elementos obtidos via EDS.....44

**Figura 19:** (A) Microscopia óptica da amostra MVTEX 9(7)\_1 com aumento nominal de 200×; (B) Imageamento MEV via backscattering da área destacada da amostra; (C) mapa de elementos obtidos via EDS.....45

**Figura 20:** (A) Microscopia óptica da amostra CANIF-37(3)\_ 2 com aumento nominal de 200×; (B) Imageamento MEV via backscattering da área destacada da amostra; (C) mapa de elementos obtidos via EDS.....46

**Figura 21:** (B) Imageamento MEV via backscattering da amostra FCQ 06(2)II; (C) Microscopia óptica (aumento nominal de 500 ×) com identificação do ponto 1 analisado via espectroscopia micro-Raman; (D) Espectros micro-Raman. ....50

**Figura 22:** (A) Imageamento MEV via backscattering da amostra FCQ 06(2)II; (B e C) Microscopia óptica (aumento nominal de 500 ×) com identificação dos pontos 2, 3 e 4 analisados via espectroscopia micro-Raman; (D) Espectros micro-Raman.....51

**Figura 23:** (B) Imageamento MEV via backscattering da amostra FCQ 06(2)II; (C) Microscopia óptica (aumento nominal de 500 ×) com identificação dos pontos 5, 6, 7 e 8 analisados via espectroscopia micro-Raman; (D) Espectros micro-Raman.....52

**Figura 24:** (B) Imageamento MEV via backscattering da amostra FCQ 06(2)II; (C) Microscopia óptica (aumento nominal de 500 ×) com identificação dos pontos 9A, 9B, 10A e 10B analisados via espectroscopia micro-Raman; (D e E) Espectros micro-Raman.....53

**Figura 25:** (B) Imageamento MEV via backscattering da amostra FCQ 06(3); (C) Microscopia óptica (aumento nominal de 500×) com identificação dos pontos 1, 2, 3A e 3B analisados via espectroscopia micro-Raman; (D e E) Espectros micro-Raman. ....55

**Figura 26:** (A) Imageamento MEV via backscattering da amostra FCQ 06(3); (B e C) Microscopia óptica (aumento nominal de 500 ×) com identificação dos pontos 4, 5, 6, 7, 8 e 9 analisados via espectroscopia micro-Raman; (D e E) Espectros micro-Raman.....56

**Figura 27:** (B) Imageamento MEV via backscattering da amostra MVTEX 9(7); (C) Microscopia óptica (aumento nominal de 500 ×) com identificação dos pontos 1, 2, 3 e 4 analisados via espectroscopia micro-Raman; (D) Espectros micro-Raman.....58

**Figura 28:** (B) Imageamento MEV via backscattering da amostra MVTEX 9(7); (C) Microscopia óptica (aumento nominal de 500 ×) com identificação dos pontos 5A e 5B analisados via espectroscopia micro-Raman; (D) Espectros micro-Raman.....59

**Figura 29:** (B) Imageamento MEV via backscattering da amostra CANIF-37 (3); (C) Microscopia óptica (aumento nominal de 500 ×) com identificação dos pontos 1, 2 e 3 analisados via espectroscopia micro-Raman; (D) Espectros micro-Raman.....60

**Figura 30:** (B) Imageamento MEV via backscattering da amostra CANIF-37 (3); (C) Microscopia óptica (aumento nominal de 500 ×) com identificação dos pontos 4, 5, 6 e 7 analisados via espectroscopia micro-Raman; (D) Espectros micro-Raman.....61

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Amostras da Bacia de Jacobina. ....	27
<b>Tabela 2:</b> Amostras do Greenstone Belt Mundo Novo. ....	27
<b>Tabela 3:</b> Quantidade em % dos elementos obtidos via EDS da amostra MVTEX 9(7). ....	40
<b>Tabela 4:</b> Quantidade em % dos elementos obtidos via EDS da amostra CANIF-37 (3). ....	41
<b>Tabela 5:</b> Atribuições das bandas Raman.....	43
<b>Tabela 6:</b> Atribuições das bandas Raman CM.....	44

## I. INTRODUÇÃO

O que se conhece (geológica e biologicamente) do planeta Terra hoje é consequência do estabelecimento da tectônica de placas e da oxigenação da atmosfera. Estes fenômenos ocorreram a partir da Era Arqueana até o início do Paleoproterozóico, entre 3,8 e 1,6 Ga. Estabelecer, no entanto, a ocorrência destes fenômenos ao longo desse período de tempo, exige grande esforço e aplicação de diversas técnicas, pois as rochas formadas nesta era são raras.

Para o estudo dessas rochas mais antigas são utilizadas diversas ferramentas da geociência, geoquímica isotópica, ciências dos materiais, dentre outras. Esta junção ferramental é necessária, pois somente com a aplicação e associação de diferentes técnicas será possível obter informações relevantes sobre o tempo, condições químicas, geológicas, físicas das rochas e os processos que ocorreram após a sua formação (TELES, 2017).

Especificamente, os estudos relacionados ao surgimento da vida na Terra têm focado suas análises em depósitos chamados de VMS (*Volcanogenic Massive Sulfide*), e depósitos de ouro (Au) e urânio (U) em conglomerados ricos em pirita. São exemplos destes depósitos o *Greenstone Belt* de Barberton e a Bacia de Witwatersrand na África do Sul (HORSCROFT et al., 2012). O objetivo nestes estudos é identificar a presença de aglomerados carbonosos, pois sua presença em rochas antigas são fortes evidências da existência de formas de vida na superfície terrestre, como já mencionado desde o Eoarqueano (>3,7 Ga) (ENGLAND, 1999; OHTOMO et al., 2013).

Esses aglomerados (indicação de matéria orgânica) podem ocorrer em diversos minerais ou grupo de minerais e sob diferentes contextos, como por exemplo, grafita, betume, e até inclusões fluidas de óleo (ROSING, 1999; ENGLAND et al., 2002; HORSCROFT et al., 2012). Os exemplos mais antigos de matéria orgânica são encontrados em rochas do *Greenstone Belt* de Isua (>3,7 Ga), na Groelândia; no Cráton de Pilbara, na região de *North Pole Dome* (>3,4 Ga), Austrália; e na África do Sul, no *Greenstone Belt* de Barberton (>3,2 Ga). Nesses exemplos, a matéria orgânica está associada a rochas formadas em ambientes de fundo oceânico, nas proximidades de fumarolas exalativas, bem como em ambientes costeiros. Outro exemplo importante ocorre na Bacia de *Witwatersand* (datada em 2,9 a 2,7 Ga), na África do Sul, onde a matéria orgânica é encontrada disseminada na forma de betume em horizontes de conglomerados, em inclusões fluidas de óleo, bem como inclusões de grafita em componentes detríticos. A matéria orgânica nessa bacia possui uma relação intrínseca com uma mineralização de ouro, urânio e pirita (HORSCROFT et al., 2012), que corresponde ao principal depósito de



Au e U existente, e que foi responsável pela produção de cerca de 40% de todo o ouro já minerado (FRIMMEL; HENNIGH, 2015).

Depósitos tais como o da Bacia de Witwatersrand vem sendo bastante discutidos na comunidade geológica, pelo fato de que até meados de 2,3 Ga esse tipo de depósito demonstrava uma condição anóxica<sup>1</sup> da atmosfera. Estudos realizados recentemente relatam que diversas evidências de oxigenação da atmosfera, ocorrem desde o Paleoarqueano. Entretanto, a terra se tornou irreversivelmente oxigenada depois de 2.3 Ga. Essa condição anóxica é suportada principalmente pela ocorrência de alguns minerais, como grãos detríticos de pirita, que podem ser rapidamente oxidados em contato com uma atmosfera rica em oxigênio. Esse mesmo processo pode gerar grande acumulação de ouro (como ocorreu na Bacia de Witwatersrand) (TELES, 2017). Mais detalhes são apresentados na seção 3.1.

Na América do Sul, os grupos de rochas mais antigas são encontrados no Brasil, especialmente no Cráton do São Francisco, Estado da Bahia. Nesta região existem dois depósitos que possuem similaridades com os mencionados acima. O primeiro deles ocorre no *Greenstone Belt* Mundo Novo (GBMN), o qual corresponde a uma assembleia de rochas meta-vulcano-sedimentares de 3,3 Ga, típica para depósitos de fundo oceânico formada nas proximidades de centros exalativos, nos quais sedimentos químicos (*cherts* e *BIF's - Banded iron formation*), *black-shales* e os sulfetos vulcânicos maciços são comuns e bastante suscetíveis à ocorrência de atividade de micro-organismos. Os seus análogos modernos são conhecidos pela abundância de bactérias resistentes a condições extremas de vida, e que são consideradas exemplares dos primeiros organismos existentes no planeta.

O segundo depósito, representado pelos conglomerados da Bacia de Jacobina, se assemelha em muitos aspectos com a Bacia de Witwatersrand e sua mineralização a ouro, urânio e pirita, os quais sugerem processos de formação semelhantes aos que ocorrem em Witwatersrand. Dessa forma, a investigação da presença de matéria orgânica se faz necessária para o entendimento e verificação das similaridades nos processos de concentração do ouro no depósito brasileiro e sul-africano. Sendo que em ambos os depósitos são reportadas a ocorrência de matéria orgânica, tanto na forma de grafita nos *black-shales* do GBMN e em andalusita-xistos da Bacia de Jacobina, bem como na forma de querogênio nos conglomerados de Jacobina. Entretanto, nenhum estudo foi realizado no sentido da melhor identificação e

---

<sup>1</sup> As condições anóxicas implicam a ausência de oxigênio. Contudo, em condições anóxicas pode verificar-se a existência de compostos como o nitrato ou o sulfato, que funcionam como agentes oxidantes na decomposição de matéria orgânica.

caracterização dessa suposta matéria orgânica.

Em ambos os depósitos brasileiros são reportadas a ocorrência de aglomerados carbonosos. Desta forma, foram coletadas piritas de ambas as áreas e realizada caracterização das mesmas a fim de avaliar se sua gênese foi biogenicamente mediada. Para tal foram realizadas análises via Espectroscopia micro-Raman e MEV/EDS (Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectroscopia de Dispersão de Raio-X). Os resultados mostram clara presença de aglomerados carbonosos (característico de matéria orgânica) – picos entre 1400 e 1660  $\text{cm}^{-1}$ . Além disso, a presença de clino e calcocloritas também identificadas nos espectros micro-Raman potencializa a presença de matéria orgânica.

A relevância deste assunto é tal que diversas das referências usadas neste trabalho de qualificação são de revistas de alto fator de impacto como a Nature (por exemplo, OHTOMO et al., 2014; HEINRICH, 2015; HOMANN et al., 2018). Em nenhuma destas publicações citam-se os depósitos brasileiros. Deve-se isso ao fato de que apesar de diversos trabalhos indicarem a presença (por análise petrográfica<sup>2</sup>) de matéria orgânica em depósitos brasileiros, até então não foram obtidos resultados diretos sobre a presença destes materiais como inclusões nas piritas. Este passo é dado agora e os posteriores já estão sendo definidos.

## II. OBJETIVO

As técnicas de espectroscopia micro-Raman, e MEV/EDS, ICP-MS (*Ion Couple Plasma – Mass Spectrometer*) têm sido amplamente utilizadas na identificação e caracterização de componentes carbonosos, inclusive aqueles que supostamente representam os primeiros indícios de vida no planeta. Dessa forma, é objetivo do projeto a aplicação destas técnicas na caracterização de piritas do GBMN e na Bacia de Jacobina, conhecidos depósitos de Au e U brasileiros. Estas amostras são fortes candidatas em conter indícios de atividade orgânica.

Nesta dissertação serão apresentados os resultados obtidos através da Espectroscopia Micro- Raman e MEV/EDS.

## III. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

### *3.1 Depósitos de ouro associados a inclusões orgânicas e minerais como a pirita*

---

<sup>2</sup> Análise que trata da descrição e classificação sistemática das rochas, especialmente através do exame por microscópico óptica.

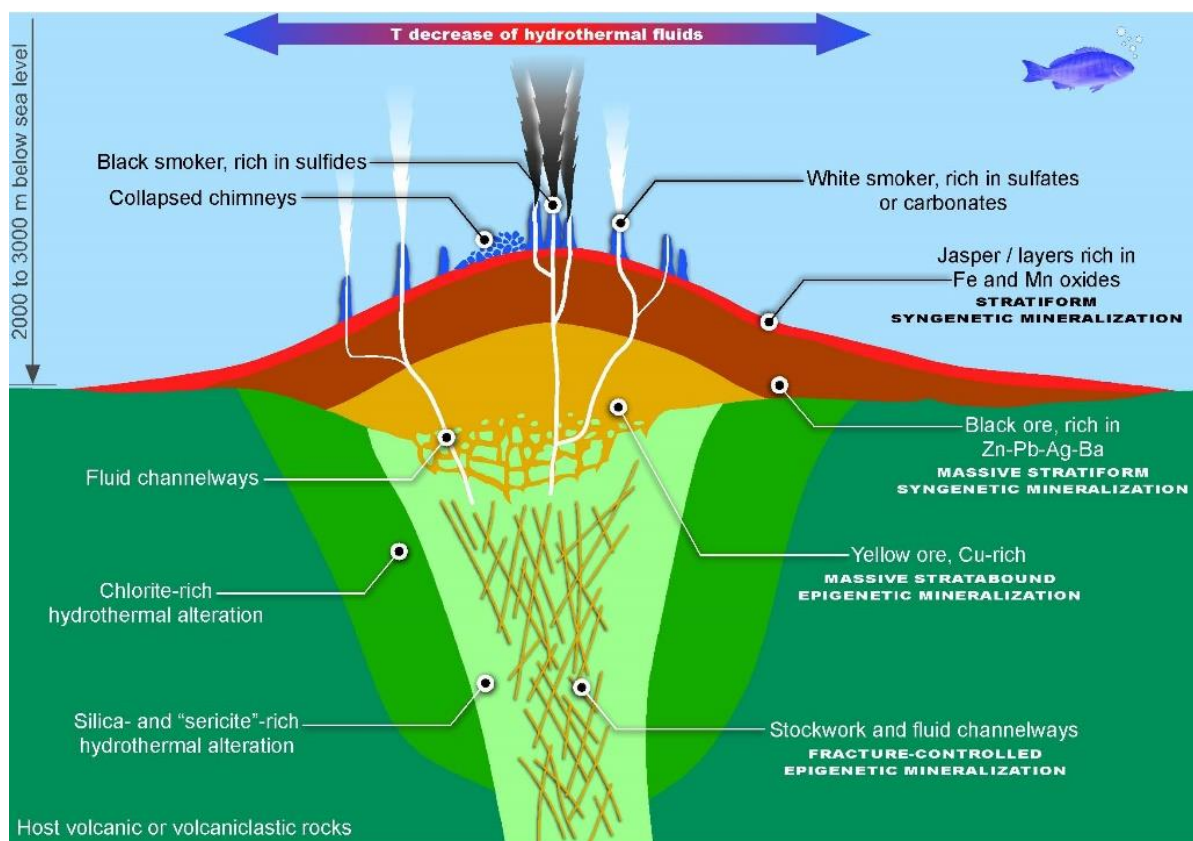
A ocorrência de inclusões orgânicas em pirita e sua associação à origem de depósitos auríferos tem sido fonte de estudos relacionados ao surgimento da vida na Terra. Os chamados depósitos VMS (*Volcanogenic Massive Sulfide*) (Figura 1) – como o *Greenstone Belt* de Barberton na África do Sul, e depósitos de ouro (Au) e urânio (U) em conglomerados ricos em pirita – como a Bacia de Witwatersrand, também na África do Sul, são bons exemplos destes estudos.

Compreender a origem (e grande concentração) de ouro e outros minerais nestas regiões têm levado os pesquisadores a reavaliar a origem da vida na Terra. Mais especificamente, a data desta origem. Especificamente, as amostras selecionadas nesta dissertação apresentam características que são muito próximas das encontradas nestas regiões do planeta, portanto, uma descrição dessas áreas, e sua relação com as inclusões de pirita e ouro, é necessária.

De maneira objetiva, no VMS, depósitos do tipo sulfeto maciço vulcanogênico são depósitos minerais polimetálicos associados a leitos oceânicos e fumarolas exalativas. Eles ocorrem em ambientes de vulcanismo submarino a partir de fluxos hidrotermais ricos em metais (FRANKLIN et al., 2005; HANNINGTON et al., 2014). Os metais mais característicos nestes depósitos são o Zn, Cu, Pb, Ag e Au (GALLEY et al., 2007). O fluxo hidrotermal transporta os diversos metais citados através de falhas vulcânicas até o leito marinho ou subsuperfície. As variações de densidade, temperatura, salinidade serão responsáveis pelos diferentes depósitos de metais (TORNOS et al., 2015).

No entanto, existem alguns estudos (HUSTON et al., 2001, 2010, 2011; FARGUHAR et al., 2010) que associam as fontes destes metais ao enxofre. Neste modelo os metais e o enxofre seriam lixiviados das rochas nas porções mais profundas. Além disso, os mesmos estudos apresentam evidências de aporte mais efetivo de metais e enxofre através de fluidos magmáticos/hidrotermais que têm sido aceitas pela comunidade como uma explicação convincente para os depósitos ricos em ouro. Maiores detalhes podem ser encontrados em Teles (2017) e Hannington (2014).

**Figura 1:** Seção estrutural que combina ecidências de fontes hidrotermais magmáticas submarinas ativas e de depósitos de sulfeto maciço vulcanogênico (VMS).



Fonte: Garcia *et.al*, 2016.

Sobre os depósitos de ouro em conglomerados ricos em pirita da Bacia de Witwatersrand, Cattling (2014) e Teles (2017) afirmam que se trata de uma forte indicação da condição anóxica da atmosfera até 2,3 Ga e dos processos de oxigenação ocorridas posteriormente. Nessa bacia há ocorrência de depósitos em camadas de conglomerados, onde o ouro associa-se normalmente a pirita, minerais da cadeia do urânio e matéria orgânica. Análises feitas em amostras retiradas nesse depósito relataram a existência de dois tipos de ouro: um finamente disperso (“ouro invisível”), provavelmente de origem primária<sup>3</sup> e outro de origem secundária<sup>4</sup>. Estudos realizados nas inclusões minerais revelaram a presença de matéria orgânica, recorrente da atividade microbiana em condições ambientais favoráveis. Esses resultados são suportados por dados isotópicos de enxofre (S) e elementos-traço em pirita. No caso da Bacia de Witwatersrand, essa atividade foi considerada a responsável pelo enorme

<sup>3</sup> Ouro finamente disperso, “ouro invisível”, com Au / Ag ~ 0,1.

<sup>4</sup> Ouro de inclusões com Au/Ag ~ 10.

acúmulo de ouro e outros conglomerados (por exemplo, Sb, Mn, Ag, Tl, Cu, Mo, Mn) (AGANGI et al, 2015; FRIMMEL; HENNIGH, 2015).

A descrição da origem do ouro acumulado na Bacia de Witwatersrand inicia-se pelo chamado modelo *paleoplacer* e a hipótese hidrotermal. O primeiro modelo sugere que o ouro foi erodido de fontes ricas do metal e transportado através de rios juntamente com sedimentos mais grossos (rudáceos) e outros minerais (por exemplo, pirita) – veja Kirk et al., (2003). No segundo o ouro teria sido transportado do fundo por fluidos hidrotermais (água quente) através de falhas e fraturas até se acumular em superfície ou baixa profundidade – veja Phililps e Law (2000). O interessante é perceber que ambas as possibilidades são encontradas na bacia. Há ouro com característica de transporte por erosão (isso gera ouro arredondados) e ouro que apresentam recristalização (característico de submissão a altas temperaturas).

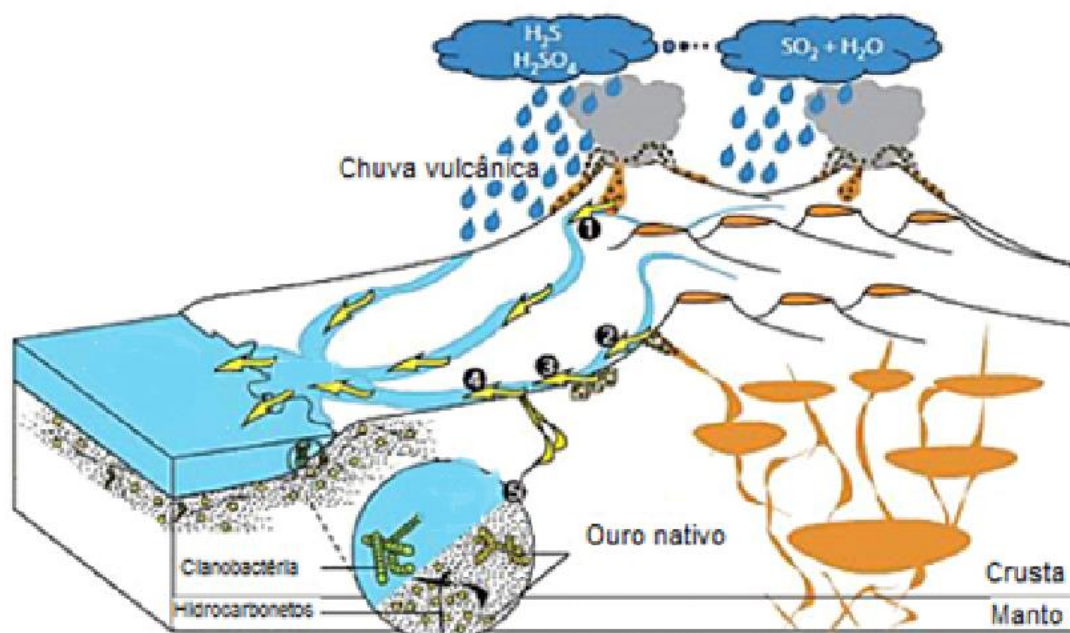
Estudos mais recentes apresentam novas ideias para a origem deste ouro. A principal delas (HORSCROFT et al., 2011; AGANGI et al., 2015; FRIMMEL; HENNIGH, 2015) sugere a acumulação singenética do ouro associada à formação de pirita sedimentar e atividade microbial. Segundo Teles (2017) essa nova proposição concilia as evidências de processos hidrotermais e sedimentares supracitadas. Neste modelo, há forte ação do intemperismo químico (característico do período Arqueano) que faz com que o ouro seja lixiviado<sup>5</sup> nas áreas fontes da bacia. Isso ocorre, pois em condição de atmosfera primordial (com pouco oxigênio e rica em enxofre), haveria proliferação de cianobactérias (transportadas em solução de enxofre), onde o ouro se formaria pela produção local de oxigênio por esses organismos. Os sedimentos formados nesses ambientes, incluindo pirita singenéticas<sup>6</sup> (rica em ouro), e as partículas de ouro sofreriam os efeitos da erosão até serem depositados como camadas de conglomerados ricos em ouro. A Figura 2 mostra um modelo para essa nova proposição.

---

<sup>5</sup> Um processo de deslocamento de minerais presentes na superfície do solo, através da dissolução desse mineral pela ação da água ou solução aquosa.

<sup>6</sup> É o processo, fenômeno, estrutura, textura ou material (mineral, rocha, minério) desenvolvido ou formado ao mesmo tempo em que ocorria a deposição e acumulação de sedimentos, caso de rochas sedimentares, ou em que a rocha estava se constituindo.

**Figura 2:** Modelo de formação do depósito da Bacia de Witwatersrand.



Fonte: modificado de Teles, 2017 e Gaillard; Copard, 2015.

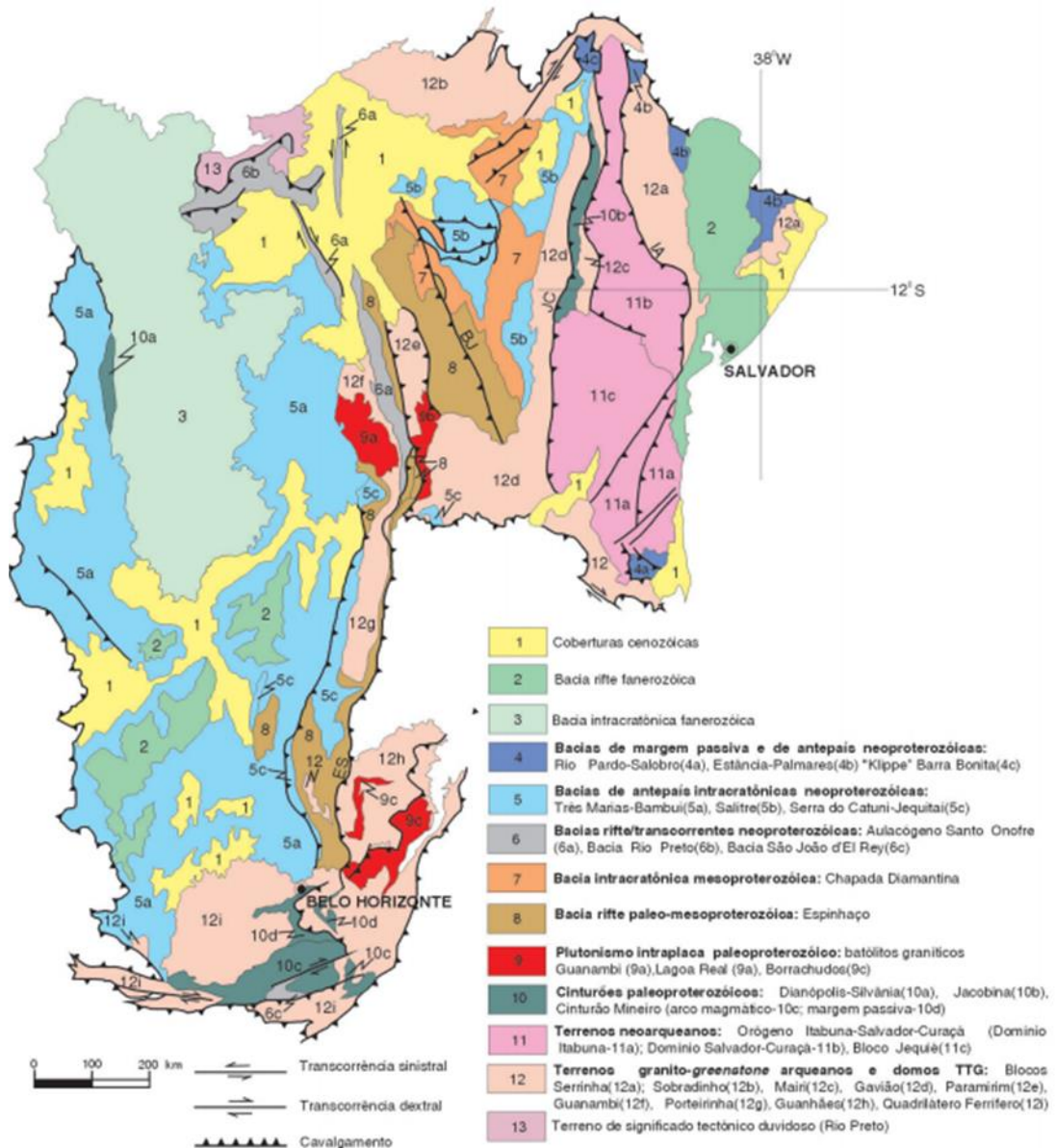
A formação do depósito desse tipo de Bacia se deu no Arqueano (pobre de oxigênio), onde se encontra as rochas basálticas que são ricas em silicato de magnésio e ferro. Através da atividade vulcânica ocorre a liberação de gases vulcânicos na atmosfera, formando conseqüentemente a chuva ácida, que lixiviava o ouro e enxofre das rochas na superfície. Devido às condições anóxicas, o enxofre se ligava ao ouro e o transportava ao longo dos rios. Em determinados ambientes, propícios à ocorrência de cianobactérias, havia uma pequena produção de oxigênio que precipitava o ouro, e através do metabolismo das bactérias ocorria a precipitação do enxofre na forma de pirita.

### 3.2 Geologia da área de estudo

O Cráton do São Francisco é área regional de dois depósitos que possuem similaridades com os mencionados na seção anterior. Um deles ocorre no GBMN e o outro é representado pelos conglomerados da Bacia de Jacobina. Este cráton é um dos mais importantes geologicamente na América do Sul.

Segundo Almeida (1977), é uma unidade geotectônica arqueana a paleoproterozóica consolidada no Neoproterozóico. Este é circundado pelas faixas orogênicas brasileiras por: a norte, pela Faixa Rio Preto e Riacho do Pontal, a nordeste, pela Faixa Sergipana, a oeste, pela Faixa Brasília e a sul, pela Faixa Araçuá. No Cráton São Francisco, ocorrem litotipos distintos que foram, ao longo de décadas de estudos, sendo divididas em blocos crustais com comportamento tectônico, metalogenia e geologia peculiares a cada bloco. Delgado et al (2003), fazem uma descrição dos domínios do cráton considerando seus lineamentos (Figura 3).

**Figura 3:** Domínios tectônicos e principais estruturas da Província São Francisco.



Fonte: modificado de Delgado et al. (2003)



Especificamente, a área de estudo ficou focada ao sul do cráton, na área delimitada pelo número “10” na Figura 3 acima. A Bacia de Jacobina e GBMN são unidades que formam um alongado cinturão de rochas que afloram desde as proximidades do Mundo Novo até Juazeiro (MASCARENHAS; SILVA, 1994). A seguir estas áreas são identificadas em mais detalhes.

O GBMN tem sua extensão limitada a oeste da Bacia de Jacobina (Figura 5), pela falha de Pindobaçu, e a leste com as rochas dos Complexos Saúde e Mairi. Para Mascarenhas e Silva (1994) o *greenstone* se estabelece de uma junção vulcano-sedimentar metamorfizada. Sua sequência é composta por rochas metavulcânicas máficas até félsicas e os dados geoquímicos destas rochas indicam que foram formadas em ambiente do tipo *back-arc*. Sua idade é de  $3305 \pm 9$  Ma (U-Pb em zircão, PEUCAT et al., 2002). Seus depósitos possuem características típicas de depósitos de fundo oceânico formada nas proximidades de centros exalativos, nos quais sedimentos químicos (*cherts* e *BIF's - Banded iron formation*), *black-shales* e os sulfetos vulcânicos maciços são comuns e bastante suscetíveis à ocorrência de atividade de micro-organismos. Os seus análogos modernos são conhecidos pela abundância de bactérias resistentes a condições extremas de vida, e que são consideradas exemplares dos primeiros organismos existentes no planeta.

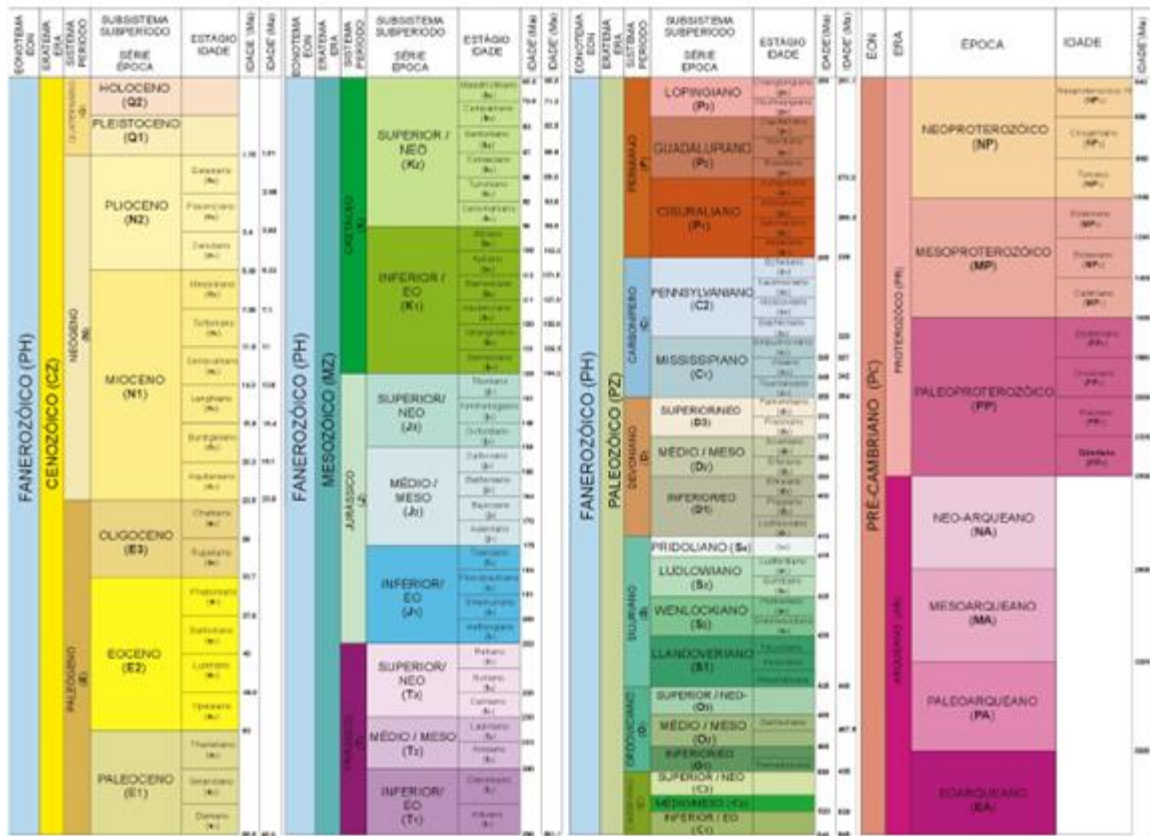
Já a Bacia de Jacobina localiza-se na porção centro-leste do Estado da Bahia, na borda leste do Bloco Gavião onde afloram as unidades do embasamento arqueano-paleoproterozóico do Cráton do São Francisco no Estado da Bahia (Figura 5). Esse embasamento do cráton registra uma longa história de crescimentos crustais que resultaram na colisão entre proto-continentes, entre 2,2 e 1,8 Ga (BARBOSA; SABATÉ; MARINHO, 2003). Os principais segmentos crustais envolvidos nesses processos são os blocos Gavião, Jequié e Serrinha, e Cinturão Itabuna-Salvador-Curaçá (BARBOSA; SABATÉ, 2004).

Ademais, a Bacia de Jacobina compõe-se por um conjunto de serras que totalizam quase 200 km de extensão. Composto de metassedimentos conglomeráticos e quartzíticos arqueanos. Na sua porção basal, ocorrem xistos portadores de porfiroblastos de estauroлита e granada em matriz rica em clorita e magnetita (LEITE et al, 2007). Segundo Teles (2013), a bacia é caracterizada por conter depósitos de ouro associados à pirita preferencialmente em conglomerados fluviais. As camadas de metaconglomerados e quartzitos compõem-se predominantemente de quartzo, fuchsite e pirita, e apresentam características geoquímicas similares a de sedimentos Arqueanos (Figura 4), e refletem a composição de fontes graníticas e tonalíticas típicas do Arqueano. A Bacia de Jacobina assemelha-se em muitos aspectos com a Bacia de Witwatersrand e sua mineralização a ouro, urânio e pirita, os quais sugerem processos de formação semelhantes aos que ocorrem em Witwatersrand. Dessa forma, a investigação da



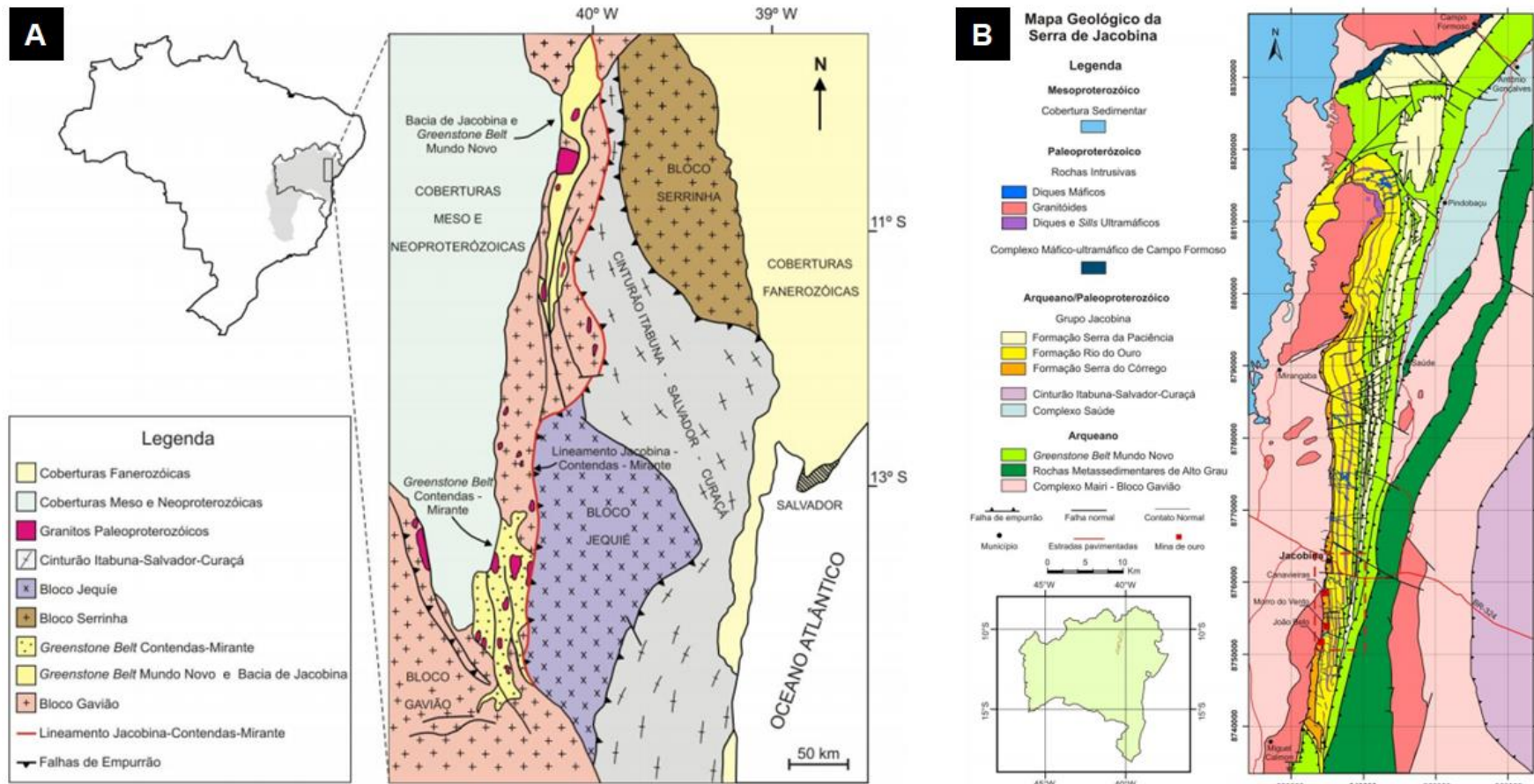
presença de matéria orgânica se faz necessária para o entendimento e verificação das similaridades nos processos de concentração do ouro no depósito brasileiro e sul-africano.

**Figura 4: Tempo Geológico.**



Fonte: Bizzi *et al.*, 2003.

**Figura 5:** (A) Principais unidades geotectônicas do embasamento do Cráton do São Francisco na Bahia, e a localização da Bacia de Jacobina e do GBMN. (B) Detalhe do mapa geológico da Serra de Jacobina com a disposição das principais unidades geológicas da região.



Fonte: modificado de Sampaio et al. (2001) e Pearson et al. (2005).

### 3.3 Estrutura e Composição dos minerais

#### 3.3.1 Pirita

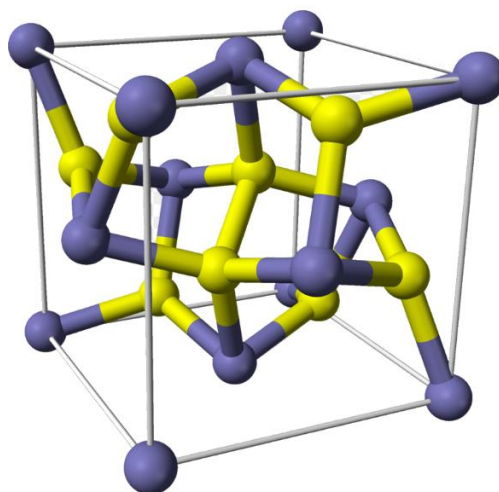
A pirita (dissulfeto de ferro) é o mineral sulfeto mais comum e disseminado, tem como estrutura um tipo modificado do arranjo típico do NaCl, tendo o Fe ocupando a posição do Na e o S ocupando a posição do Cl fazendo ligações covalentes nos pares  $S_2$  com o Fe.

Cada par de enxofre troca três átomos de ferro, sendo que os pares de enxofre estão ligados ao longo dos eixos ternários, e todo átomo de ferro é contornado por seis átomos de enxofre.

Normalmente a pirita apresenta brilho metálico característico e cor amarelada pálida, sendo mencionado como “ouro do tolo”. Tem alta mobilidade, é um semicondutor, e como o fato do intervalo intermolecular ser menor que a soma dos raios iônicos demonstra que pode ocorrer o compartilhamento de elétrons. Indica que a carga efetiva do ferro é menor e a oxidação inicial da pirita pode envolver um aumento de carga sem que haja rompimento de ligação, isso se dá pela alta estabilidade do mineral (VIEIRA, 2005).

Nela mostra dois conjuntos de impurezas principais: as solúveis em solução ácida e o quartzo ( $SiO_2$ ), contendo um limite máximo de teor de  $SiO_2$  no dissulfeto de ferro de 2%, já que acima desse valor há perda considerável de capacidade do despolarizante. Geralmente a pirita costuma vir acompanhada de outros minerais, como o Ba, C, Al, Mg, Si, Ca e K, e esses elementos são predominantes na “rocha mãe” e estão principalmente na forma de quartzo, carbonatos (de cálcio e magnésio) e minerais da classe dos filossilicatos (VIEIRA, 2005).

**Figura 6:** Estrutura cristalina da Pirita.



Fonte: TILLEY, 2014.

### 3.3.2 *Quartzo*

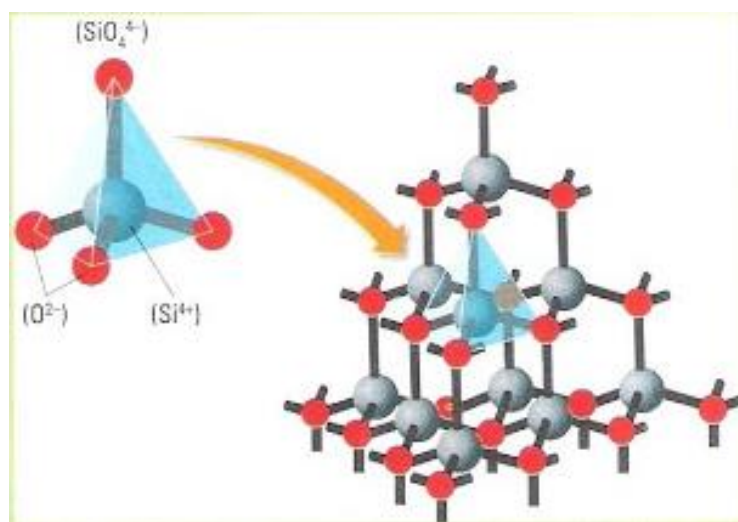
O quartzo tem estrutura cristalina trigonal composta por tetraedros de sílica (dióxido de silício,  $\text{SiO}_2$ ), tendo cada oxigênio sendo dividido entre dois tetraedros. É um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre, com cerca de 12% da sua composição, sendo constituinte fundamental de rochas magmáticas, sedimentares e metamórficas (GUZZO, 2004).

O quartzo tem grande relevância na Geologia e Mineralogia, por conta da microestrutura dos quartzitos e o comportamento do quartzo a pressões e temperaturas elevadas, sendo ela imprescindível para a compreensão dos mecanismos de deformação plástica da crosta terrestre (SANTOS, 2013)

As ocorrências de quartzo no território brasileiro são classificadas como: veios hidrotermais, pegmatitos, drusas em basalto e depósitos eluviais e aluviais.

De maneira simplificada, o desenvolvimento dos veios hidrotermais de quartzo pode ser explicado pelo baixo grau de solubilidade da sílica em água nas pressões e temperaturas observadas nas proximidades da superfície terrestre (GUZZO, 2004).

**Figura 7:** Estrutura cristalina do Quartzo.



Fonte: TILLEY, 2014.

### 3.3.3 *Querogênio*

Quimicamente, o querogênio é uma macromolécula tridimensional formada por “núcleos” aromáticos (camadas paralelas de anéis aromáticos condensados), ligados por “pontes” de cadeias alifáticas lineares ou ramificadas, sendo significativamente importante para ocorrência de carbono orgânico na Terra, é 1000 vezes mais abundante do que o carvão e o petróleo somados. Pode se observar no microscópio estruturas remanescentes da matéria

orgânica original, tais como tecidos vegetais, mas ocorrem casos onde o processo de diagênese pode destruir a estrutura original, resultando a formação de um querogênio amorfo (SILVA, 2011).

São identificados no querogênio três elementos mais abundantes (C, H e O), a quantidade de cada elemento varia com a evolução e origem da matéria orgânica, por isso é possível, com base nas razões elementares H/C e O/C e em dados químicos petrográficos, classificar o querogênio como:

- O querogênio do tipo I é formado principalmente por cadeias alifáticas, com poucos núcleos aromáticos. Rico em hidrogênio, encontrado frequentemente em rochas geradoras depositadas em ambiente lacustre.
- O querogênio do tipo II abrange uma maior proporção de núcleos aromáticos, anéis naftênicos e grupos funcionais oxigenados, sendo ele mais pobre em hidrogênio e mais rico em oxigênio do que o querogênio do tipo I, encontrado geralmente em matéria orgânica de origem marinha.
- O querogênio do tipo III é constituído por núcleos aromáticos e funções oxigenadas, com poucas cadeias alifáticas, tendo baixos valores para a razão H/C e altos valores de O/C. Derivado de matéria orgânica de origem terrestre (VAZ, 2011).

### **3.4 Material carbonoso**

O elemento carbono tem várias formas de estrutura cristalina e morfológica com propriedades absolutamente diferentes entre si. Algumas das formas mais conhecidas do carbono são: diamante, grafite, nanotubos, fibras, fulerenos e carbono vítreo (LOBO *et.al*, 2004).

Para a caracterização desse material vem sendo grandemente utilizado a técnica analítica de espectroscopia de espalhamento Raman (LOBO *et.al*, 2004).

Técnica a qual estabelece informações sobre o grau de desordem da rede cristalina e identifica os tipos de ligações, suas bandas são picos no espectro que representam modos de vibrações do sistema. Os materiais carbonosos apontam picos característicos na região entre 1000 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  para energia de excitação no visível. As bandas nestes intervalos são conhecidas como bandas D (1200 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ ), G (1500 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ ) e D' (aproximadamente 1620  $\text{cm}^{-1}$ ). A banda G pode ser associada com as vibrações C-C do grafite, as quais estão presentes nas fibras de carbono, já as bandas D e D' têm relação com a desordem da estrutura

hexagonal do grafite, por isso a banda D está associada a pobre grafitação da fibra, sendo mencionada como a banda da "desordem" ou banda amorfa (AMARAL; BALDAN, 2017).



## IV. MATERIAIS E METODOS

### 4.1 Amostras

As amostras foram coletadas em afloramentos e furos de sonda, sendo as de afloramentos da porção setentrional do cinturão composto pelas rochas da Bacia de Jacobina e GBMN, localizadas entre os municípios de Jacobina e Pindobaçu. As tabelas 1 e 2 identificam cada uma delas.

Todas as amostras foram submetidas a análises em MEV/EDS. No entanto, as amostras preparadas em lâmina delgada, identificadas por “\*” na tabela 1 (FI-235-E, PD-3, FCJ-3, FCJ-3.1.4, FCJ-3.2.3, FCJ-3.2.4, FCJ-3.2.5 e PD-14) apresentaram problemas ao serem analisadas via Espectroscopia micro-Raman. Mesmo usando o laser nas menores potências (0,1 %) o número de contagens ultrapassa o limite e não havia formação de espectros devido a saturação de sinal. Por esta razão, o foco das análises foi direcionado para as demais amostras que estavam “in natura” em resina.

Portanto, na seção V, a fim de haver conformidade e possibilitar uma avaliação direta dos resultados (mesmo que parciais), limita-se a apresentação de resultados das amostras, FCQ 06(2), FCQ 06(3), MVTEX e CANIF. Mesmo com esta limitação é possível uma avaliação consistente dos dados, pois vários pontos em cada uma destas amostras foram analisados.

**Figura 8:** Imagem Lâmina e Resina



**Tabela 1:** Amostras da Bacia de Jacobina.

<b>Amostra</b>	<b>Localidade</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>	<b>Tipo de amostra</b>	<b>Profundidade (m)</b>	<b>Unidade</b>
CANIF-37 (1.1)					228	
CANIF-37 (2.2)	Mina de Canavieiras	11° 14' 57.1" S	40° 30' 21.8" W	Furo de sonda (CANIF-37)	229	Fm. Serra do Córrego
CANIF-37 (3)					237	
MVTEX 9(6.2)	Mina Morro do Vento	11° 15' 36.2" S	40° 30' 43.8" W	Furo de sonda (MVTEX 9)	459	Fm. Serra do Córrego
MVTEX 9(7)					480	
FI-235-E*	Região de Pindobaçu	10° 39' 38.7" S	40° 21' 43.9" W	Afloramento		
PD-3*	Região de Pindobaçu	10° 39' 41.2" S	40° 21' 54.2" W	Afloramento		
FCJ-3*	Região de Pindobaçu	10° 41' 49.3" S	40° 22' 27.8" W	Afloramento		
FCJ-3.1.4*	Região de Pindobaçu	10° 41' 47.6" S	40° 22' 26.8" W	Afloramento		Fm. Serra da Paciência
FCJ-3.2.3*						
FCJ-3.2.4*	Região de Pindobaçu	10° 41' 59.9" S	40° 22' 21.1" W	Afloramento		
FCJ-3.2.5*						
PD-14*	Região de Pindobaçu	10° 47' 49.8" S	40° 24' 14.8" W	Afloramento		

**Tabela 2:** Amostras do *Greenstone Belt* Mundo Novo.

<b>Amostra</b>	<b>Localidade</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>	<b>Tipo de amostra</b>	<b>Profundidade (m)</b>
FCQ 06(2)I					457
FCQ 06(2)II	Fazenda Coqueiro	11° 53' 36.7" S	40° 29' 36.8" W	Furo de sonda (FCQ 06)	457
FCQ 06(3)					380



## 4.2 Equipamentos

### 4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Dispersão de Raio-X (MEV/EDS)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) faz uso de um feixe de elétrons que incide sobre a amostra em observação. Este feixe de elétrons interage com as amostras e como resultado uma imagem é formada. No MEV a imagem pode ser ampliada em milhares de vezes. Para que isso ocorra são varridas várias vezes a superfície de uma amostra por um feixe de elétrons. Esses feixes de elétrons são energéticos, finamente focalizados e por isto através da interação do feixe de elétrons com o material analisado o detector capta o sinal produzido (RESENDE, 2011).

Além disso, estas interações permitem que a técnica não seja limitada somente a obtenção de uma imagem (ZHOU; APKARIAN; WANG, 2007 *apud* RESENDE, 2011). Pode fornecer informações em alto nível para caracterização estrutural, espectroscópicas, composicionais e cristalográficas, em diversos materiais (como metais, ligas metálicas, cerâmicas, semicondutores, vidros, polímeros, madeira, têxteis, concreto, amostras biológicas). Isso tornou a técnica uma das mais versáteis para a observação e análise de características micro estruturais (ZHOU; APKARIAN; WANG, 2007 *apud* RESENDE, 2011).

Portanto, sua aplicação é usual nas áreas de biologia, química, metalurgia, física, farmácia, odontologia, medicina e geologia. Este aporte é decorrente da associação do MEV com Espectroscopia de Dispersão de Raio-X (EDS). Isso permite a identificação de elementos químicos, mapeamento químico, etc. No EDS é possível a partir da interação do feixe primário com a amostra, obter informações tanto qualitativas quanto quantitativas dos elementos presentes na amostra de interesse através dos Raios-X captados pelo detector (DUARTE *et al.*, 2003).

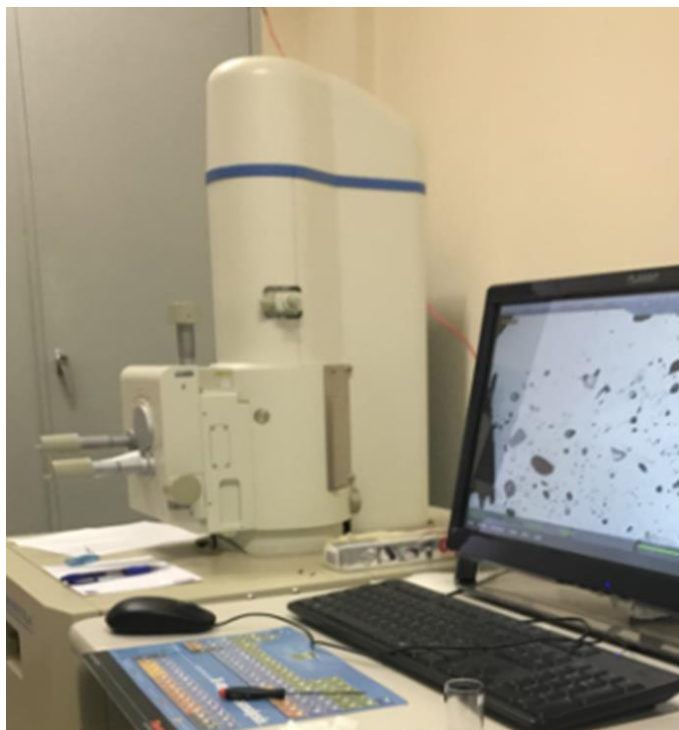
De forma geral, qualquer uma das análises (obtenção de imagem ou mapeamento químico) pode ser realizadas na superfície, em um ponto específico (*spot*), área ou linha selecionada na imagem (DEDAVID; GOMES; MACHADO; 2007).

O equipamento utilizado neste trabalho foi do Laboratório de Microscopia do Instituto de Ciências Exatas e da Terra da UNESP, campus Rio Claro-SP (Figura 5). Equipamento modelo ESEM-2020 – Eletroscan, equipado com EDS (marca EDAX) e estágios. São feitas análises EDS, para determinar a composição química do material que está sendo analisado.

As análises permitiram estabelecer quais amostras obtinham material dos elementos químicos que indicam atividade orgânica a fim de relacionar com os recentes trabalhos

publicados na área (AGANGI et al., 2015; HEINRICH, 2015; HOMANN et al., 2018). Os resultados parciais são apresentados na próxima seção.

**Figura 9:** Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV/EDS).



#### 4.2.2. Espectroscopia micro-Raman

Em 1928 em consequentes tentativas de encontrar um análogo ótico ao efeito Compton, foi descoberta esta técnica. Seu descobridor foi o físico indiano C. V. Raman e seu aluno K. S. Khishan (SINGH, 2002 *apud* NAKAGOMI, 2008).

Quando uma fonte monocromática de luz (laser) incide sobre uma amostra, parte da radiação é absorvida e outra parte é refletida (ou espalhada) (NASDALA, et.al, 2003). A radiação absorvida estará associada a energia de vibração das moléculas que formam a amostra em análise. Portanto, esta técnica é de caracterização e permite a obtenção da composição química do material e a investigação da estrutura cristalina de diversos materiais.

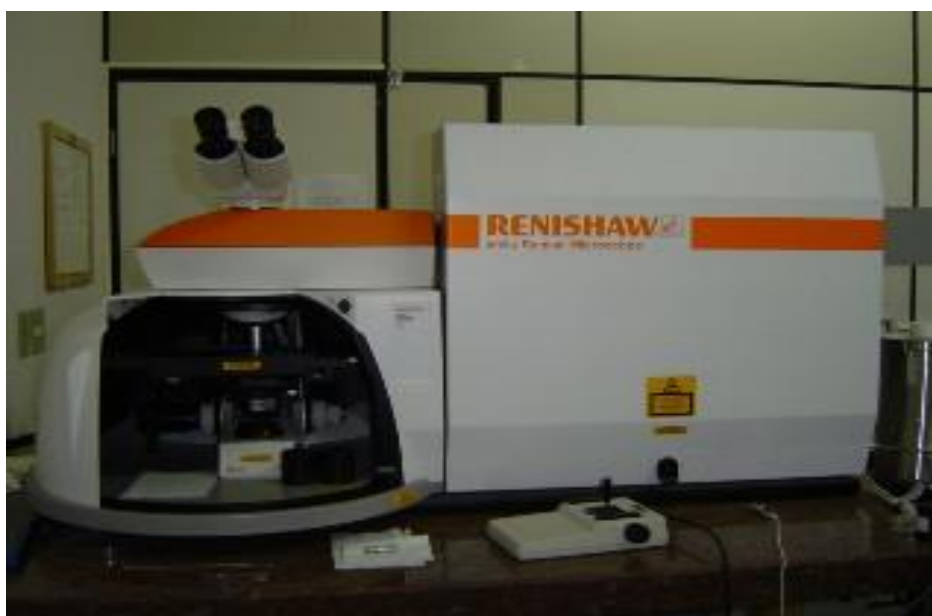
De acordo com Höfelmann (2013) para que haja espalhamento Raman a radiação eletromagnética deve provocar um momento de dipolo induzido, ou seja, o deslocamento da nuvem eletrônica em relação aos núcleos de uma molécula que é provocado pela presença de um campo elétrico.

Trata-se de uma técnica não destrutiva que não necessita de preparações ou manipulações de qualquer natureza, como lixamentos, polimentos ou qualquer preparação mais complexa.

As análises Raman foram realizadas no Laboratório micro-Raman do Departamento de Física da UNESP no campus de Presidente Prudente (Figura 6), sob coordenação do Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino. O equipamento da marca Renishaw modelo in-Via, possui um detector CCD, microscópio Leica com objetivas de 5×, 20× e 50×, lasers em 514,5 nm, 633 nm e 785 nm, base motorizada para suporte de amostra a qual permite o translado da amostra nas direções X, Y e Z com passo de 0,1  $\mu\text{m}$  (acessório fundamental na aquisição de imagens Raman), acessório para coleta de espectros a diferentes temperaturas ( $\text{N}_2$  líquido até 300  $^\circ\text{C}$ ) e polarizadores para a luz incidente e espalhada.

O objetivo das análises era identificar matéria orgânica seguindo os critérios descritos em artigos recentes sobre o assunto (AGANGI et al., 2015; FRIMMEL; HENNIGH, 2015; HOMANN et al. 2008).

**Figura 10:** Equipamento micro-Raman da UNESP, campus Presidente Prudente-SP.



## V. RESULTADOS E DISCUSSÕES

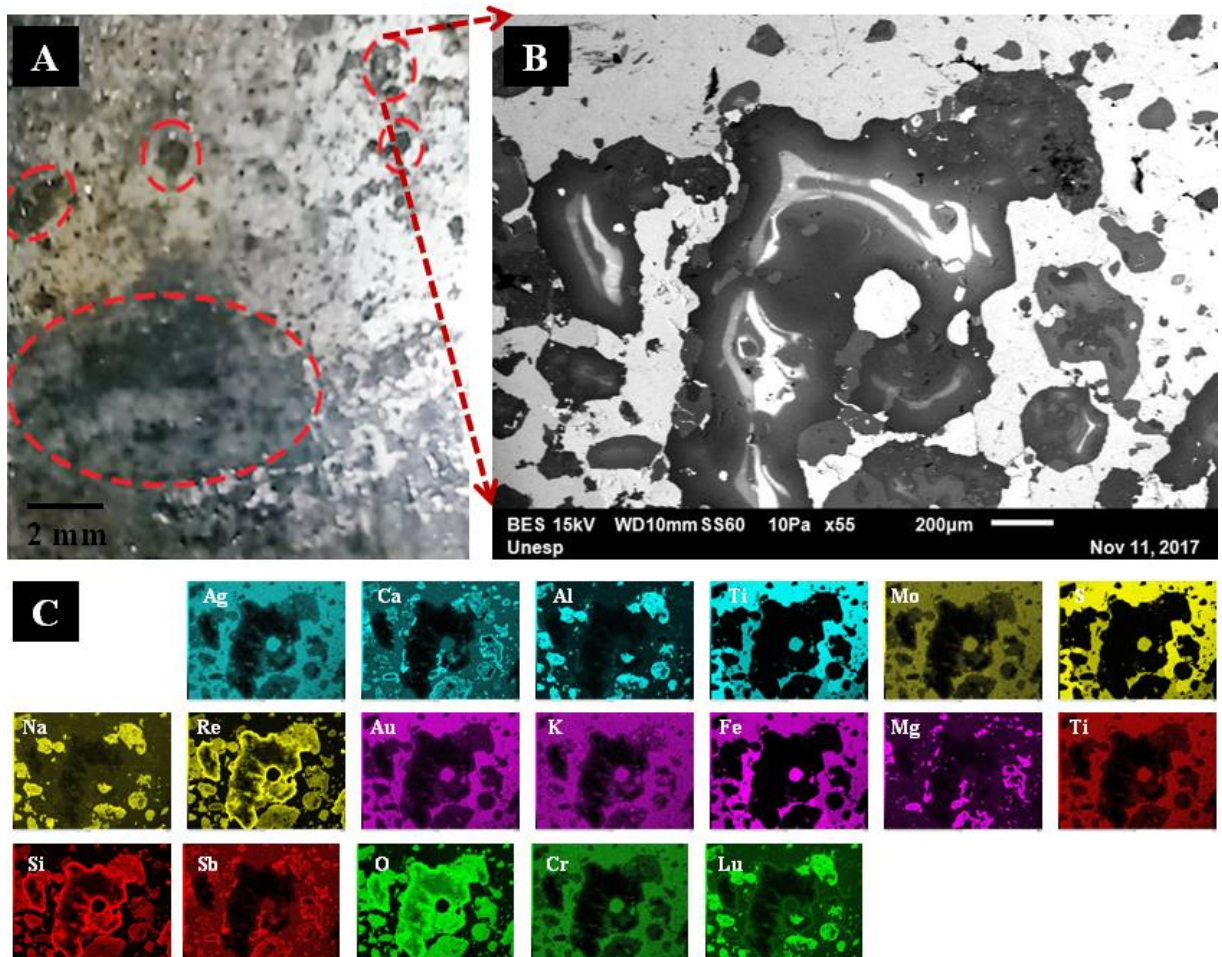
Neste projeto de mestrado foram realizadas análises via Espectroscopia micro-Raman e MEV/EDS (Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectroscopia de Dispersão de Raio-X) em amostras de ambos os depósitos brasileiros. Há referências em trabalhos na região (e outras) da ocorrência de aglomerados carbonosos. No entanto, não há nestes trabalhos a avaliação se esta ocorrência ocorre associada à pirita (que indicaria a fonte destes aglomerados).

Como dito na subseção 4.1, serão apresentados aqui os resultados das amostras FCQ 06(2)II, FCQ 06(3), MVTEX e CANIF. Estes dados obtidos permitem uma avaliação consistente, pois vários pontos em cada uma destas amostras foram analisados.

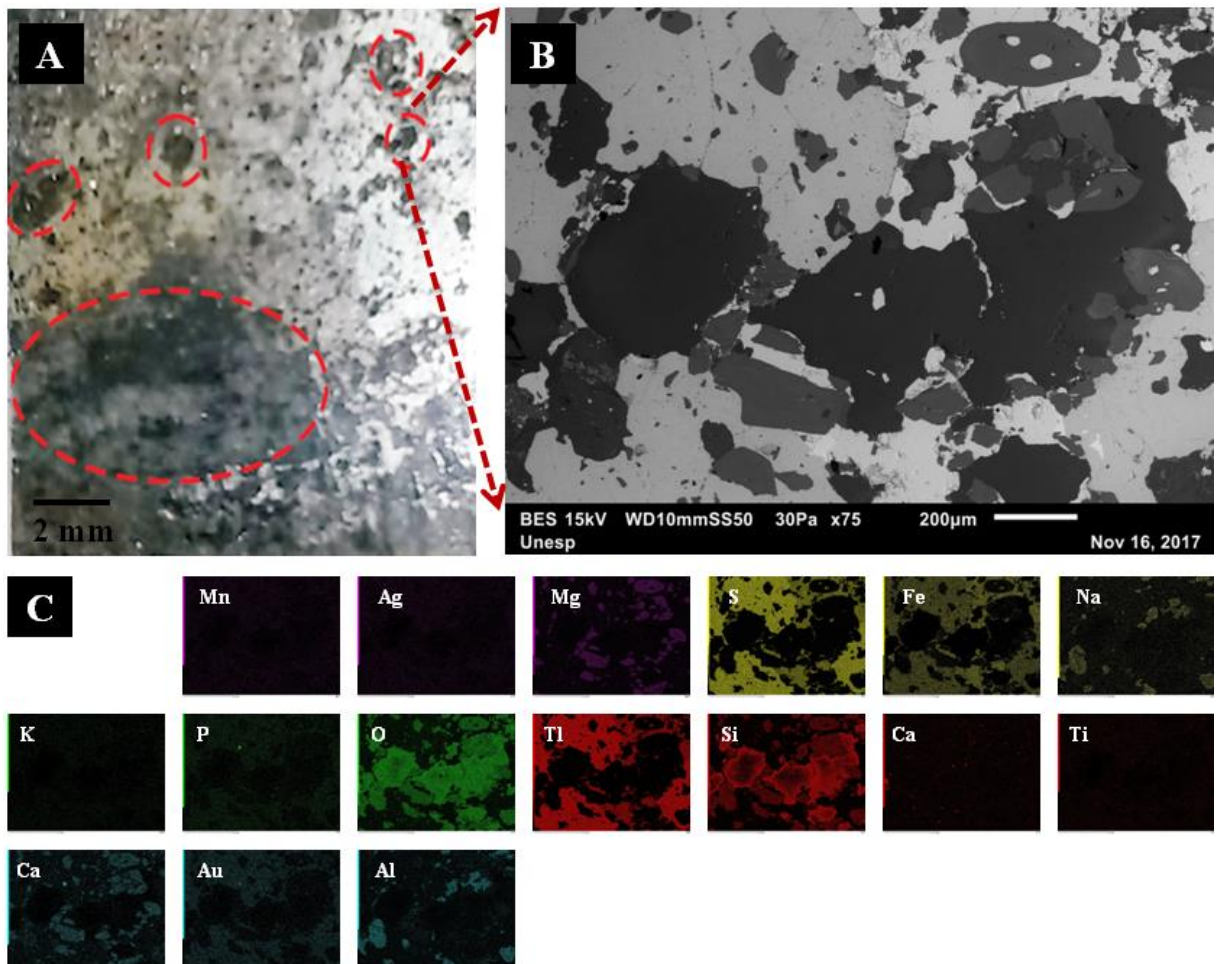
### ***5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Dispersão de Raio-X (MEV/EDS)***

A amostra FCQ 06(2)II do GBMN, obtida em furo de sonda a 457 metros de profundidade, foi avaliada em vários pontos e os resultados estão nas figuras 11 a 15 a seguir. Além das imagens via *backscattering*, foram obtidos mapeamentos dos elementos em todos os pontos. Dos diversos elementos mapeados como Ag, Al, Au, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Lu, Mo, Na, Si, Sb, O, P, Re, S, Ti e Tl, alguns possuíam concentrações não mensuráveis para o equipamento, ou seja, estavam fora dos limites de detecção. No entanto, mesmo estes, são perceptíveis nos mapeamentos fornecendo informação qualitativa.

**Figura 11:** (A) Microscopia óptica da amostra FCQ 06(2)II\_1 com aumento nominal de 200×; (B) Imageamento MEV via backscattering da área destacada da amostra; (C) mapa de elementos obtidos via EDS.

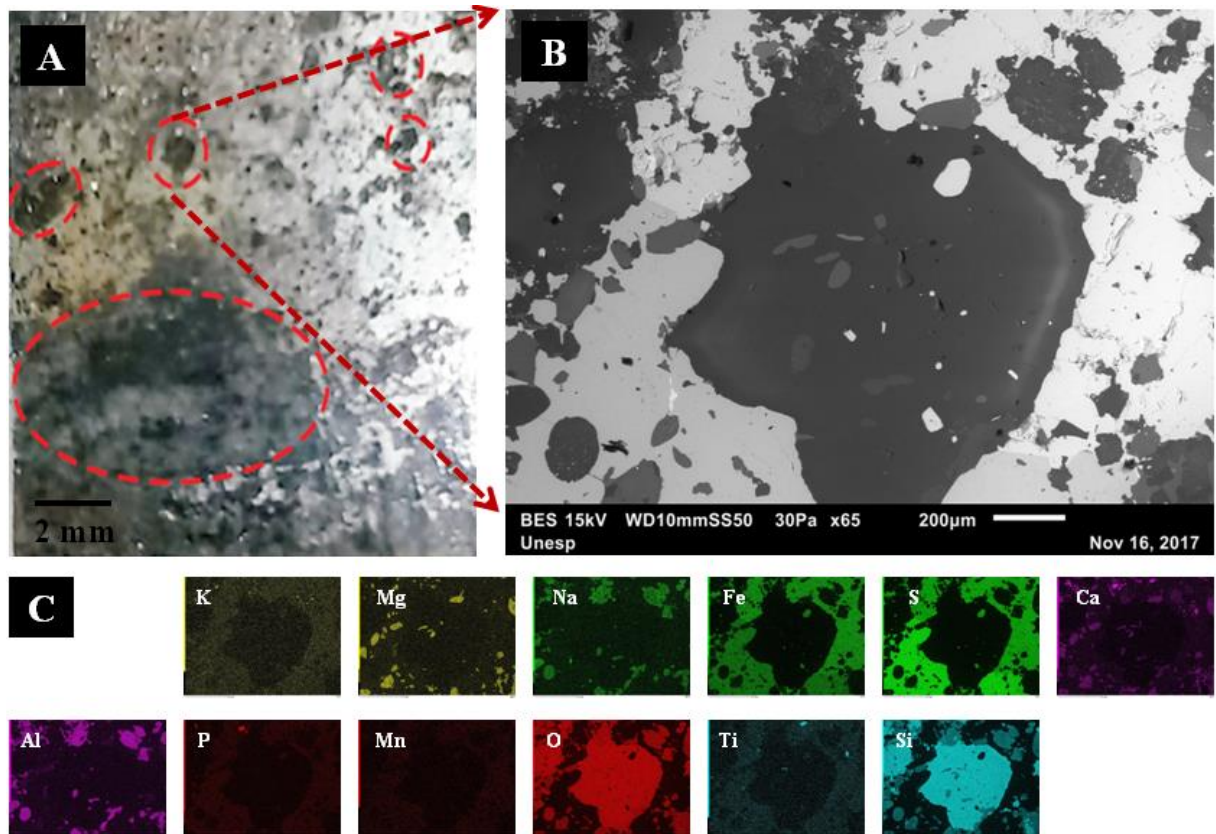


**Figura 12:** (A) Microscopia óptica da amostra FCQ 06(2)II\_2 com aumento nominal de 200×; (B) Imageamento MEV via backscattering da área destacada da amostra; (C) mapa de elementos obtidos via EDS.

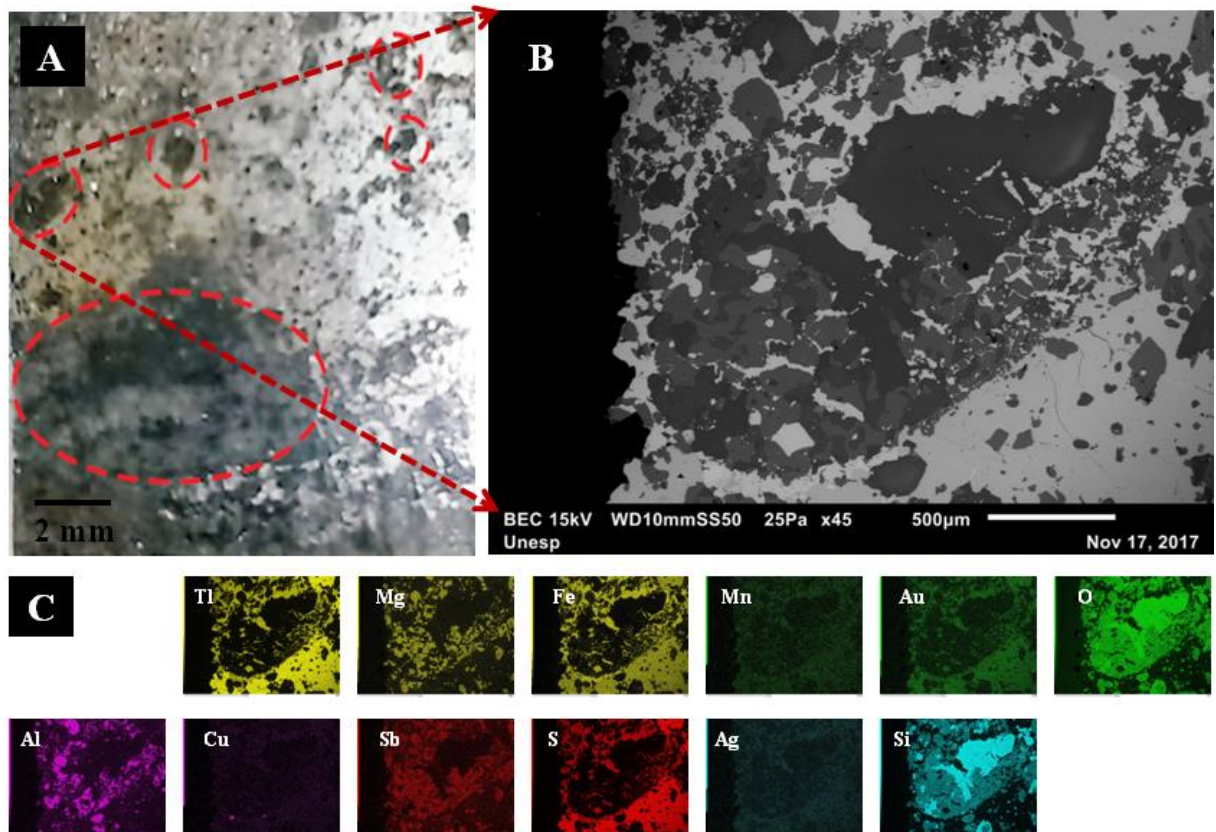




**Figura 13:** (A) Microscopia óptica da amostra FCQ 06(2)II\_3 com aumento nominal de 200×; (B) Imageamento MEV via backscattering da área destacada da amostra; (C) mapa de elementos obtidos via EDS.

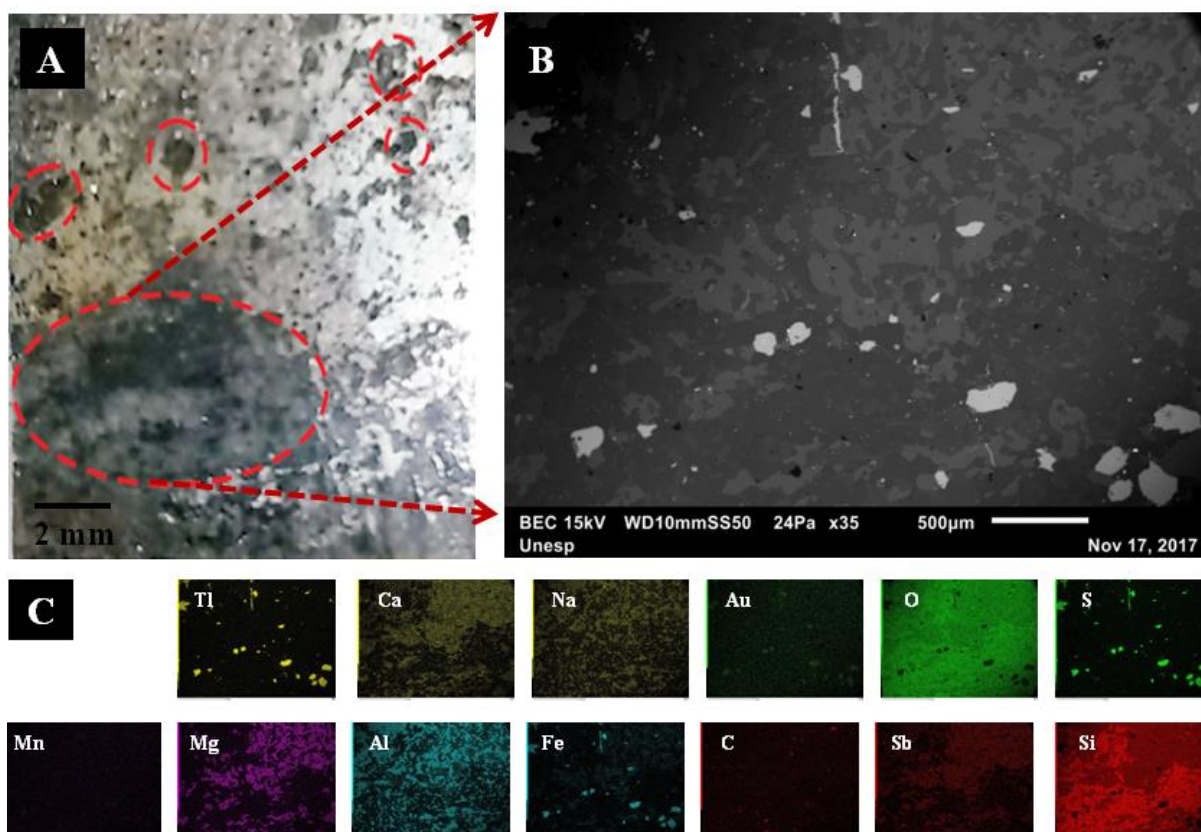


**Figura 14:** (A) Microscopia óptica da amostra FCQ 06(2)II\_4 com aumento nominal de 200×; (B) Imageamento MEV via backscattering da área destacada da amostra; (C) mapa de elementos obtidos via EDS.





**Figura 15:** (A) Microscopia óptica da amostra FCQ 06(2)II \_5 com aumento nominal de 200×; (B) Imageamento MEV via backscattering da área destacada da amostra; (C) mapa de elementos obtidos via EDS.

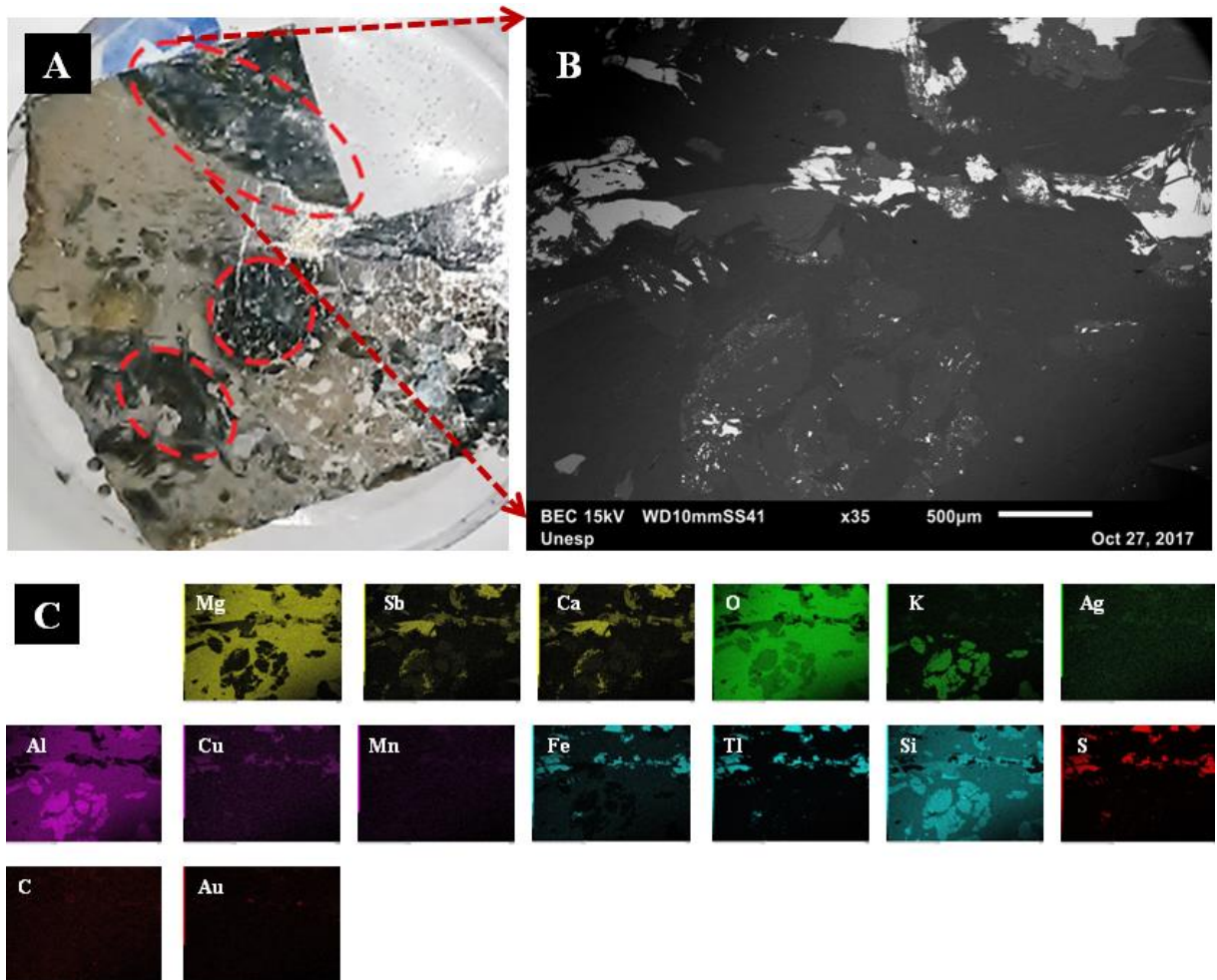


Os mapeamentos obtidos nas regiões 1 a 5 da amostra FCQ 06(2)II apresentam em quantidade mensurável para o equipamento (informação quantitativa) a presença de C (67-14%), O (63-28%), Si (25-10%), Fe (9-1%), Al (8-0,5%), S (6-0,5%) e K (3-0,2%). Os demais elementos estão em quantidade de pouquíssimos ppm ou ppb abaixo do limite mínimo de detecção do equipamento.

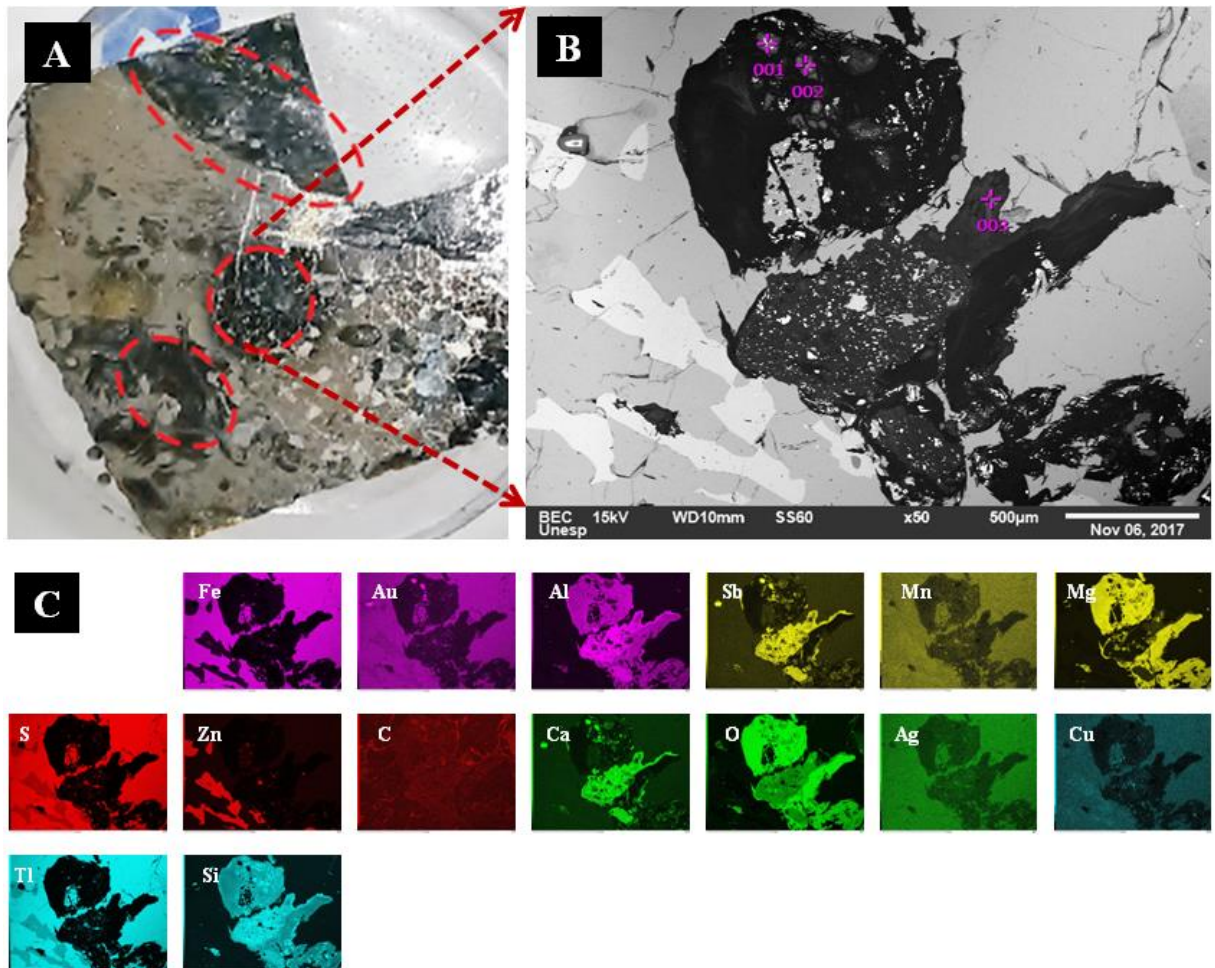
Um dos fatores que podem ter minimizado a mensuração dos demais elementos foi a não cobertura das amostras com carbono para evitar a contaminação das mesmas, já que há interesse no carbono e seus isótopos.

A amostra FCQ 06(3) a seguir, também do GBMN, obtida em furo de poço a 380 metros de profundidade, foi avaliada em vários pontos e os resultados estão nas figuras 16 a 18 a seguir.

**Figura 16:** (A) Microscopia óptica da amostra FCQ 06(3)\_1 com aumento nominal de 200×; (B) Imageamento MEV via backscattering da área destacada da amostra; (C) mapa de elementos obtidos via EDS.

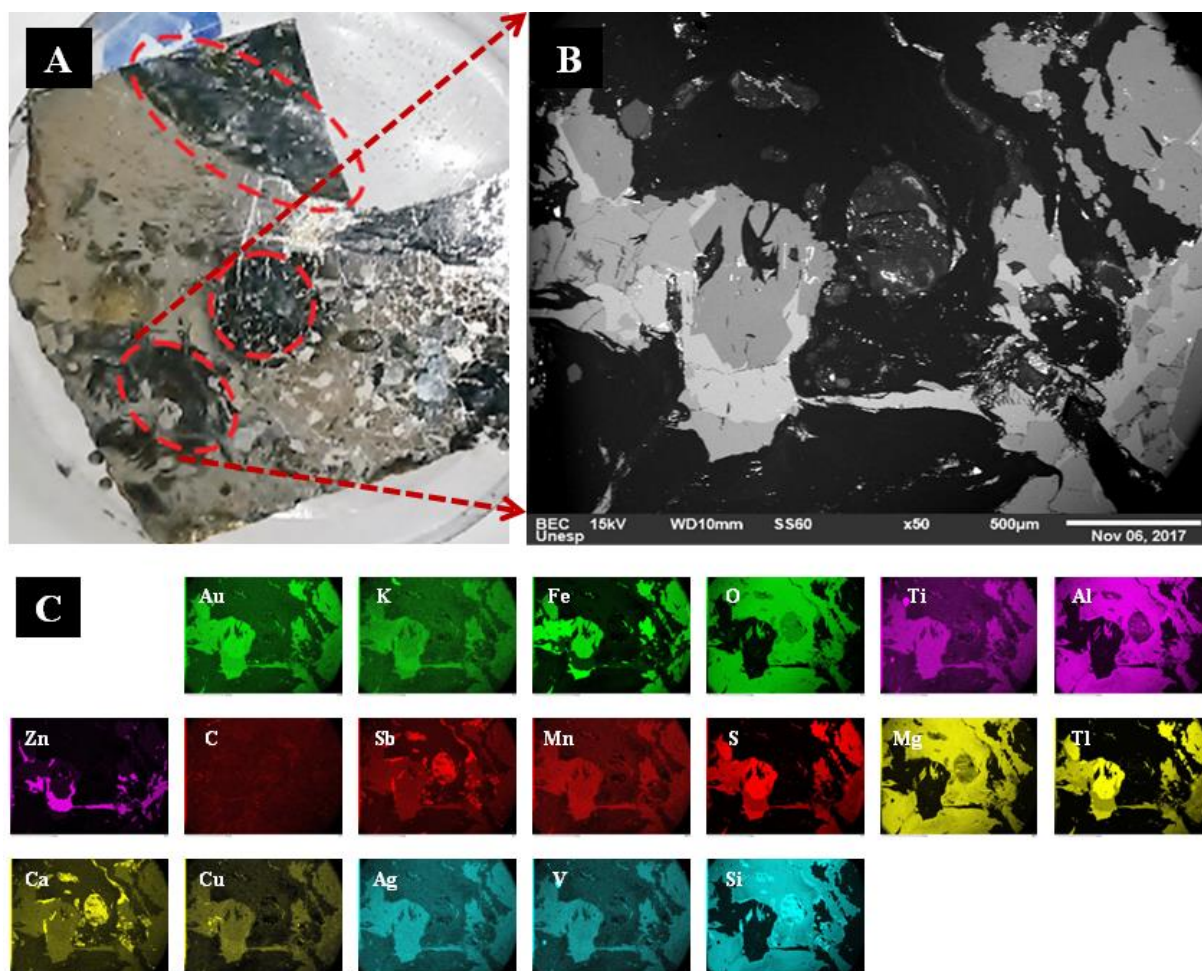


**Figura 17:** (A) Microscopia óptica da amostra FCQ 06(3)\_2 com aumento nominal de 200×; (B) Imageamento MEV via backscattering da área destacada da amostra; (C) mapa de elementos obtidos via EDS.





**Figura 18:** (A) Microscopia óptica da amostra FCQ 06(3)\_3 com aumento nominal de 200×; (B) Imageamento MEV via backscattering da área destacada da amostra; (C) mapa de elementos obtidos via EDS.

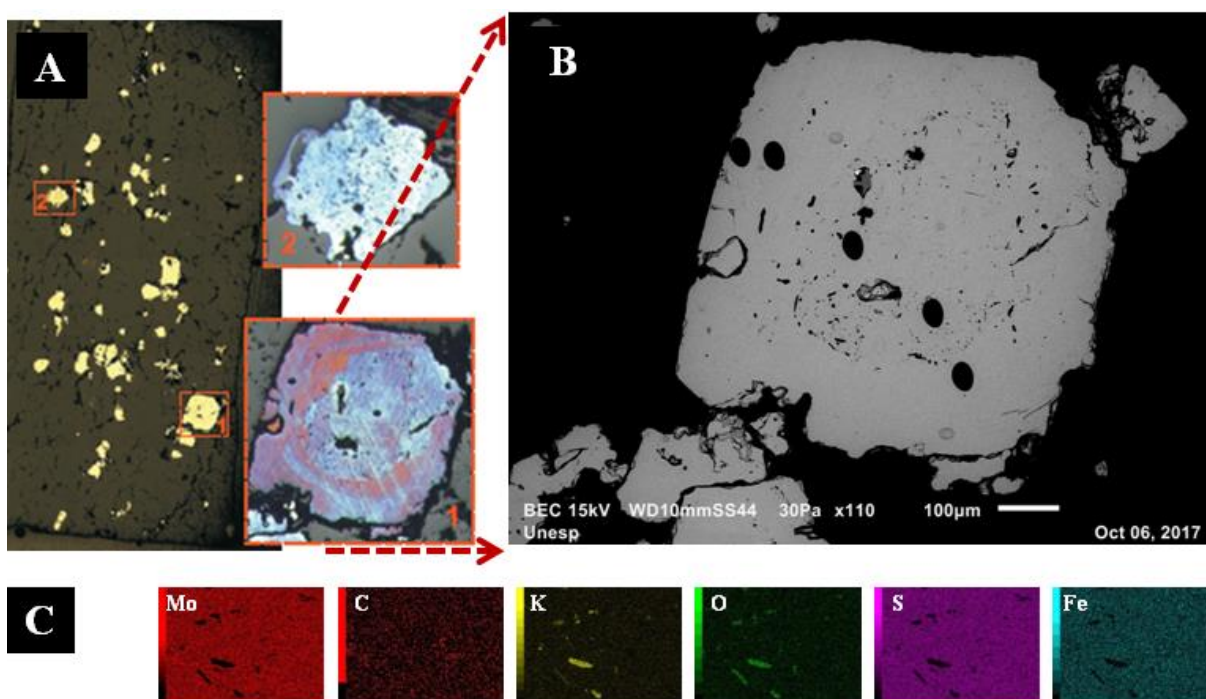


Os mapeamentos obtidos nas regiões 1 a 3 da amostra FCQ 06(3), assim como no caso da amostra FCQ 06(2)II, apresentam em quantidade mensurável para o equipamento (informação quantitativa) a presença de C (52-21%), O (64-33%), Si (28-13%), Fe (3-0,5%), Al (10-1%), K (5-2%). Os demais elementos estão em quantidade de pouquíssimos ppm ou ppb.

Ambas as amostras (FCQ 06(2)II e FCQ 06(3)) do GBMN possuem um ambiente de depósito VMS com alto conteúdo de elementos traço, incluindo Au, Ag, Cu, Hg, Sb. As correlações entre estes elementos, ou seja, a razão entre a quantidade dos mesmos indicam a gênese e o ambiente de formação da pirita, esta razão de quantidade não foi estabelecida, será realizada futuramente.

Ao mudarmos de contexto geológico, a amostra MVTEX 9(7) da Bacia de Jacobina, obtida em furo de sonda a 480 metros de profundidade, apresenta uma menor variedade de elementos (Figura 19).

**Figura 19:** (A) Microscopia óptica da amostra MVTEX 9(7)\_1 com aumento nominal de 200×; (B) Imageamento MEV via backscattering da área destacada da amostra; (C) mapa de elementos obtidos via EDS.

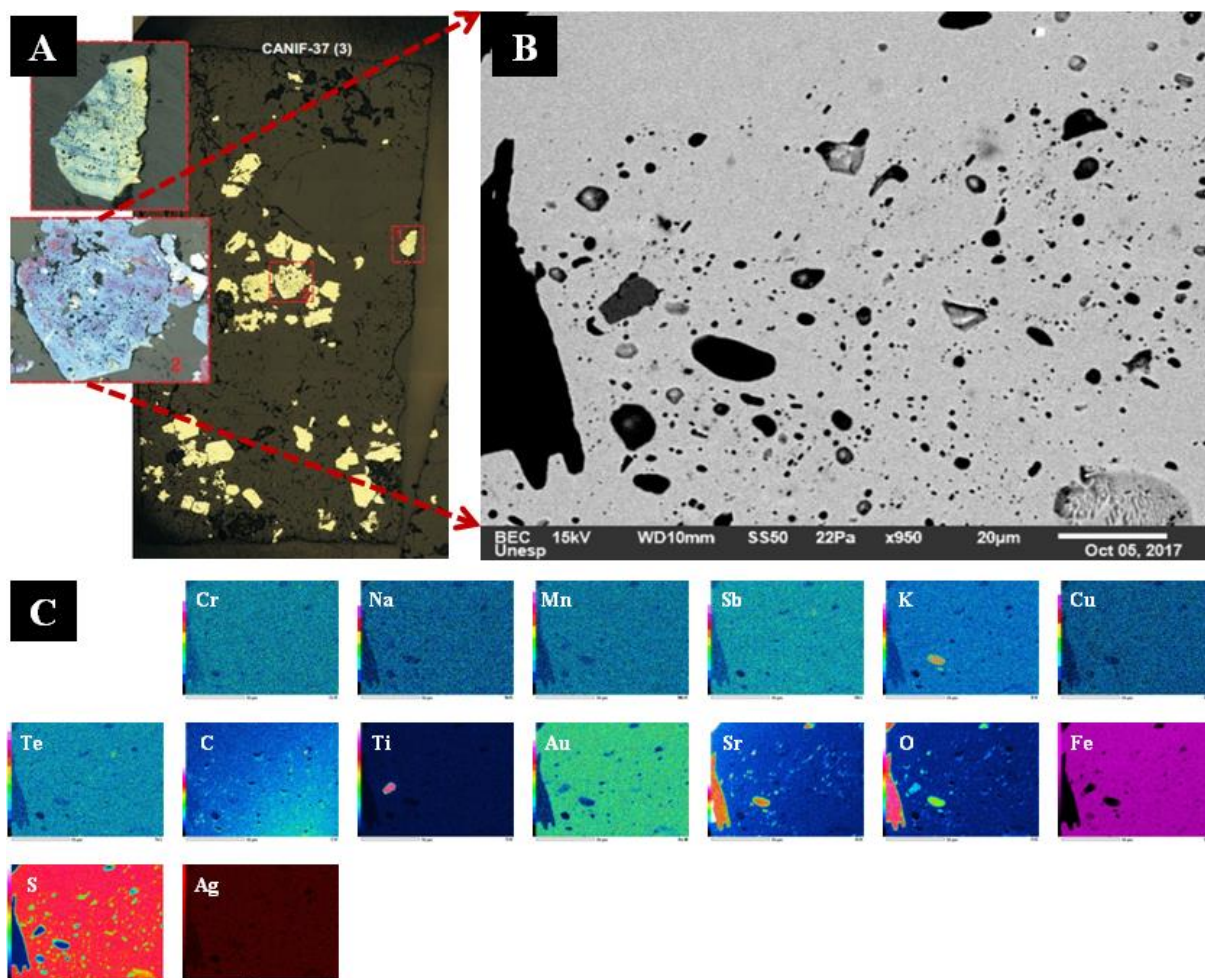


Os elementos em quantidade mensurável estão descritos na tabela 3. Não foi observada a presença de Au e Ag.

**Tabela 3:** Quantidade em % dos elementos obtidos via EDS da amostra MVTEX 9(7).

Pontos analisados	Elementos / Erros(%)							
	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>K</i>	<i>Fe</i>
1	47.5/0.05	9.1/0.04	-	-	2.3/0.03	26.7/0.07	-	14.3/0.13
2	48.5/0.05	11.3/0.04	0.2/0.02	0.04/0.02	1.8/0.03	24.7/0.06	0.09/0.02	13.3/0.13
3	50.8/0.05	8.5/0.04	-	0.12/0.02	1.7/0.03	25.2/0.06	-	13.7/0.13
4	48.8/0.05	11.0/0.04	-	-	2.5/0.03	24.5/0.06	-	13.2/0.13
5	46.6/0.05	11.3/0.04	-	-	2.4/0.03	26.0/0.07	-	13.8/0.13
6	11.67/0.02	64.3/0.07	-	-	2.8/0.03	21.2/0.08	-	-
7	13.73/0.02	62.4/0.06	1.0/0.02	2.1/0.03	8.7/0.05	11.2/0.06	-	0.8/0.04
8	15.58/0.01	62.02/0.02	-	1.1/0.01	4.6/0.01	16.6/0.02	-	-

**Figura 20:** (A) Microscopia óptica da amostra CANIF-37(3) 2 com aumento nominal de 200×; (B) Imageamento MEV via backscattering da área destacada da amostra; (C) mapa de elementos obtidos via EDS.



Os elementos em quantidade mensurável obtidos para esta amostra estão descritos na tabela 4. Além destes, é possível determinar de forma qualitativa (em quantidade de elementos traços – ppm e ppb) a presença do Ag, Au, Cr, Sb, Sr, Te e Ti (Figura 16C).

**Tabela 4:** Quantidade em % dos elementos obtidos via EDS da amostra CANIF-37 (3).

Pontos analisados	Elementos / Erros(%)							
	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>S</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>
1	56.2/0.03	7.4/0.03	17.2/0.05	10.0/0.07	7.7/0.12	1.6/0.14	-	-
2	45.2/0.04	12.4/0.04	26.8/0.06	13.8/0.12	-	-	0,2	0,
3	61.0/0.03	6.0/0.03	21.0/0.04	10.9/0.08	-	-	-	-
4	56.7/0.03	8.7/0.03	21.9/0.04	11.4/0.08	-	-	-	0,1
5	56.9/0.03	6.1/0.03	20.5/0.05	11.3/0.03	-	1.9/0.14	-	-

A presença de uma maior concentração de Au e outros elementos nas piritas com inclusões, associada a outras informações (uma delas que será apresentada na seção 5.2 abaixo) sugerem que a acumulação inicial de ouro na bacia tenha sido singenética (semelhante a da Bacia de Witwatersrand já apresentada anteriormente).

## **5.2 Espectroscopia micro-Raman**

As análises via espectroscopia micro-Raman deram ao projeto a confirmação da presença de matéria orgânica. Cada amostra foi submetida a extração de diversos espectros. Além disso, foi realizado o mapeamento Raman nas amostras.

Os resultados mostram a clara presença de aglomerados carbonosos (característico de matéria orgânica) – picos entre 1400 e 1660  $\text{cm}^{-1}$ . Além disso, é identificada a presença de clino e calcocloritas. A presença delas potencializa a presença de matéria orgânica.

Seguindo a mesma sequência dos resultados apresentados anteriormente, primeiramente destacam-se as amostras do GBMN - FCQ 06(2)II e FCQ 06(3). Em seguida serão apresentados os resultados para as amostras da Bacia de Jacobina – MVTEX 9(7) e CANIF-37 (3).

A amostra FCQ 06(2)II foi submetida à análise em 10 pontos diferentes nas figuras 21 a 24. Em alguns destes pontos foram feitas análises extras (caso do ponto 1 – Figura 21; ponto 9 e 10 – Figura 24). Esses pontos extras foram compreendidos para confirmar um resultado anterior ou avançar na busca de novas informações espectrais. Nas figuras, as bandas encontradas que são exatamente iguais as dos artigos de referência deste trabalho, estão destacadas por um tracejado.



**Tabela 5:** Atribuições de bandas Raman.

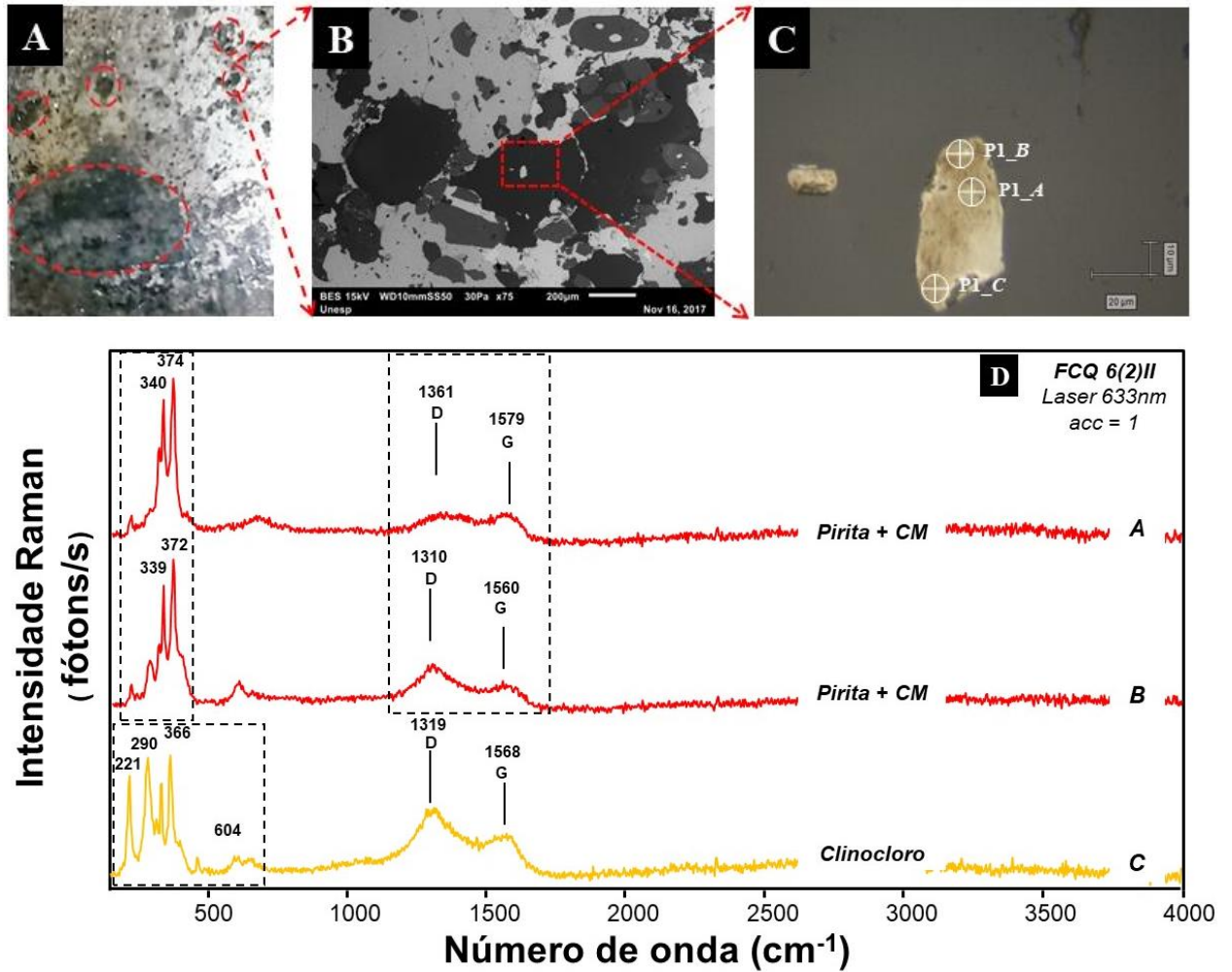
<b>Pico em cm<sup>-1</sup></b>	<b>Composto</b>	<b>Referência</b>
202 206 366 462 463	QUARTZO	HUMBOLDT, A.V 2013. WANG, A, JOLLIFF, B. L. AND HASKIN, A. L. 1995. AGANGI. A, 2014.
345 361 432	CALCOPIRITA	MAJUSTE, 2011. WANG, A, JOLLIFF, B. L. AND HASKIN, A. L. 1995. AGANGI. A, 2014.
291 340 353 372 380 430	PIRITA	MAJUSTE, 2011. WANG, A, JOLLIFF, B. L. AND HASKIN, A. L. 1995. AGANGI. A, 2014.
200-650	CLINOCOLORO (Mg e Fe)	APOPEI; BUZGAR, 2010. WANG, A, JOLLIFF, B. L. AND HASKIN, A. L. 1995. AGANGI. A, 2014.
290-430/1400-1700	PIRITA + <i>Carbonaceous Matter</i> (CM)	AGANGI. A, 2014.
200-650/3400-3700	CLINOCOLORO + QUEROGENIO	AGANGI. A, 2014.



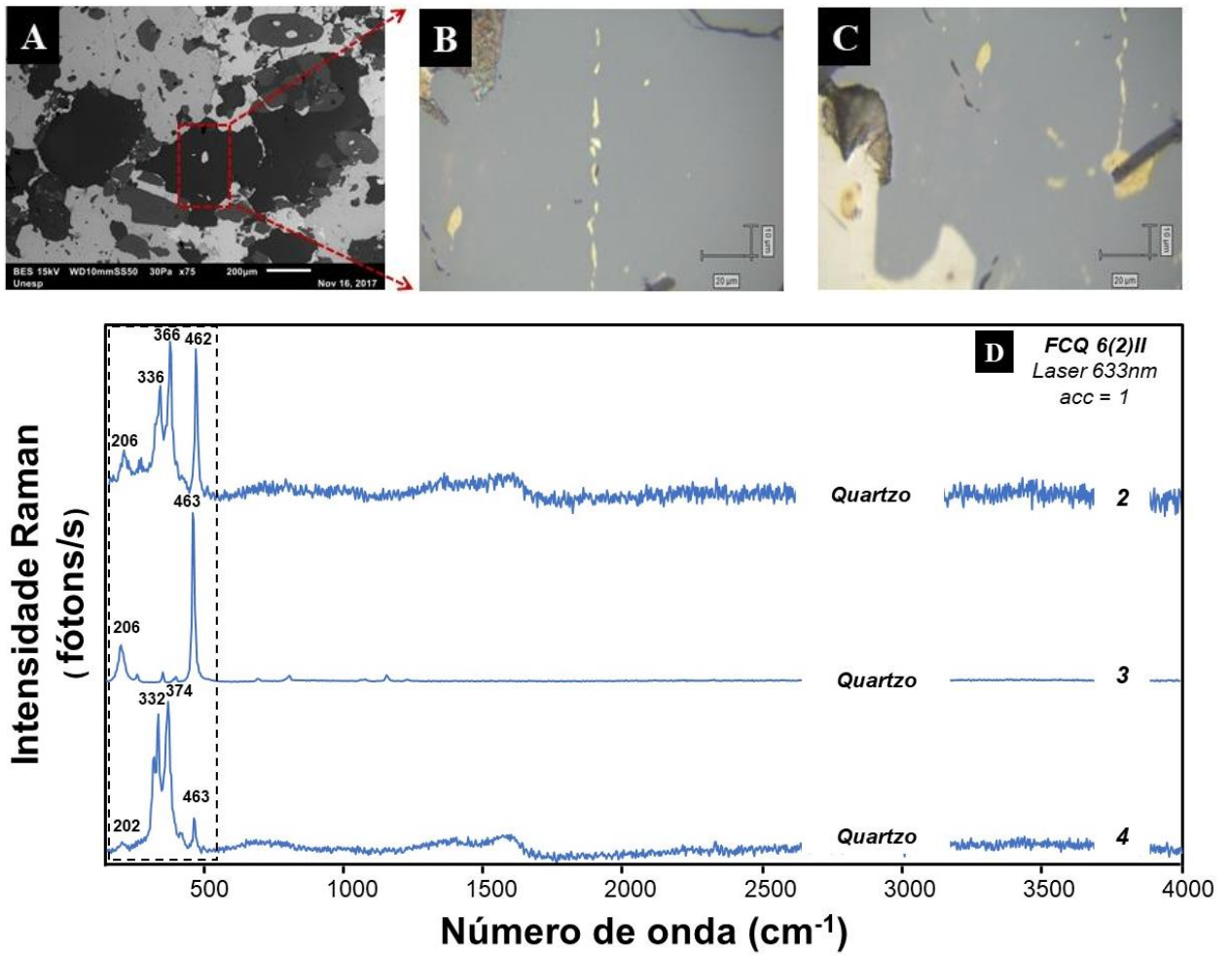
**Tabela 6:** Atribuições de bandas Raman para *Carbonaceous Matter* (CM).

Identificação	Pico	Descrição	Referência
<b>G</b>	1560-1600	Vibrações de estiramento simétrico ( $E_{2g}$ )	
<b>D</b>	~1200	C-C em estruturas da alquila-arila	
<b>D</b>	1300	Banda desordem em materiais carbonáceos; C-C em aromáticos com > 6 anéis	SCHMIDT, 2017
<b>D</b>	~1350	Estruturas de grafita desordenada (bordas de planos de grafeno); C-C em aromáticos com > 6 anéis	
<b>D</b>	~1360	Vibrações de retículo da grafita ( $A_{1g}$ ); defeitos dentro dos planos das unidades estruturais básicas	

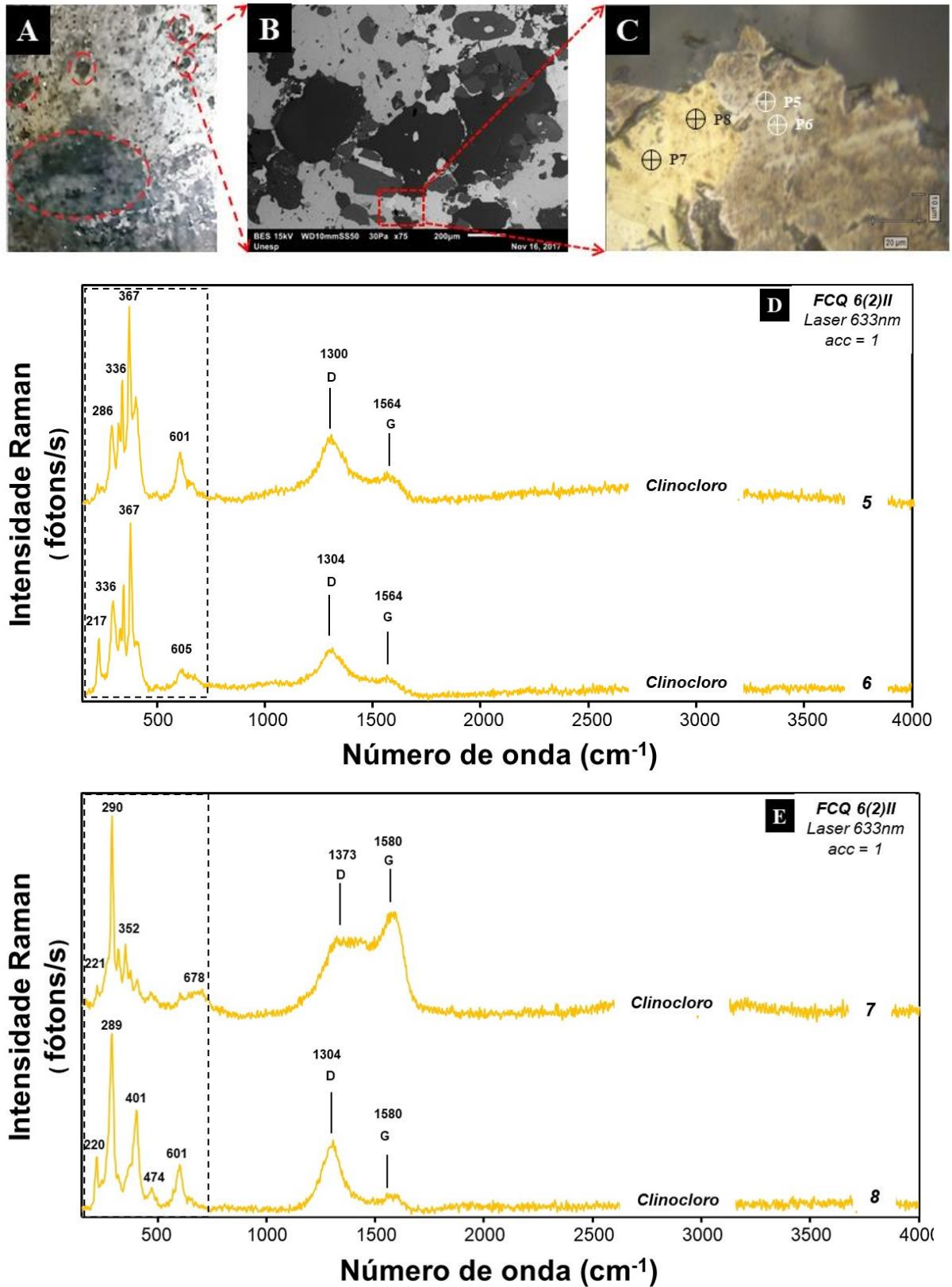
**Figura 21:** (B) Imageamento MEV via backscattering da amostra FCQ 06(2)II; (C) Microscopia óptica (aumento nominal de 500 ×) com identificação do ponto 1 analisado via espectroscopia micro-Raman; (D) Espectros micro-Raman.



**Figura 22:** (A) Imageamento MEV via backscattering da amostra FCQ 06(2)II; (B e C) Microscopia óptica (aumento nominal de 500 ×) com identificação dos pontos 2, 3 e 4 analisados via espectroscopia micro-Raman; (D) Espectros micro-Raman.



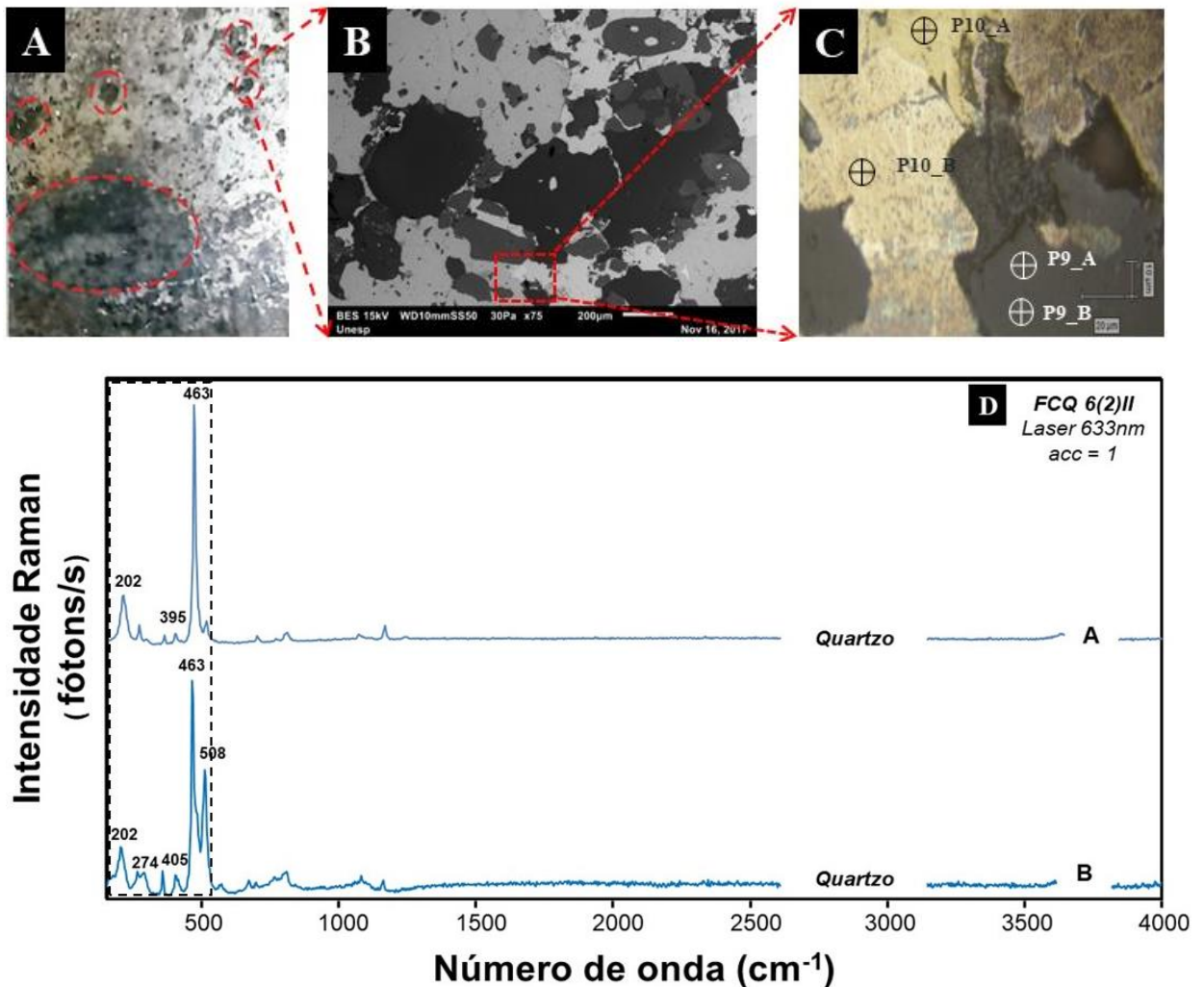
**Figura 23:** (B) Imageamento MEV via backscattering da amostra FCQ 06(2)II; (C) Microscopia óptica (aumento nominal de 500 ×) com identificação dos pontos 5, 6, 7 e 8 analisados via espectroscopia micro-Raman; (D) Espectros micro-Raman.



É possível observar nos espectros da amostra FCQ 06(2)II dos pontos 1, 5, 7 e 8 a presença de pirita + CM (*Carbonaceous Matter*)<sup>7</sup> e mineral do tipo clinocloro<sup>8</sup>. Nos pontos 2 e 4 nota-se a inclusão destes materiais (perceptível pelo aparecimento, mesmo que não com alta definição, dos picos em torno de 1400 e 1660  $\text{cm}^{-1}$ ) em meio a matriz de quartzo.

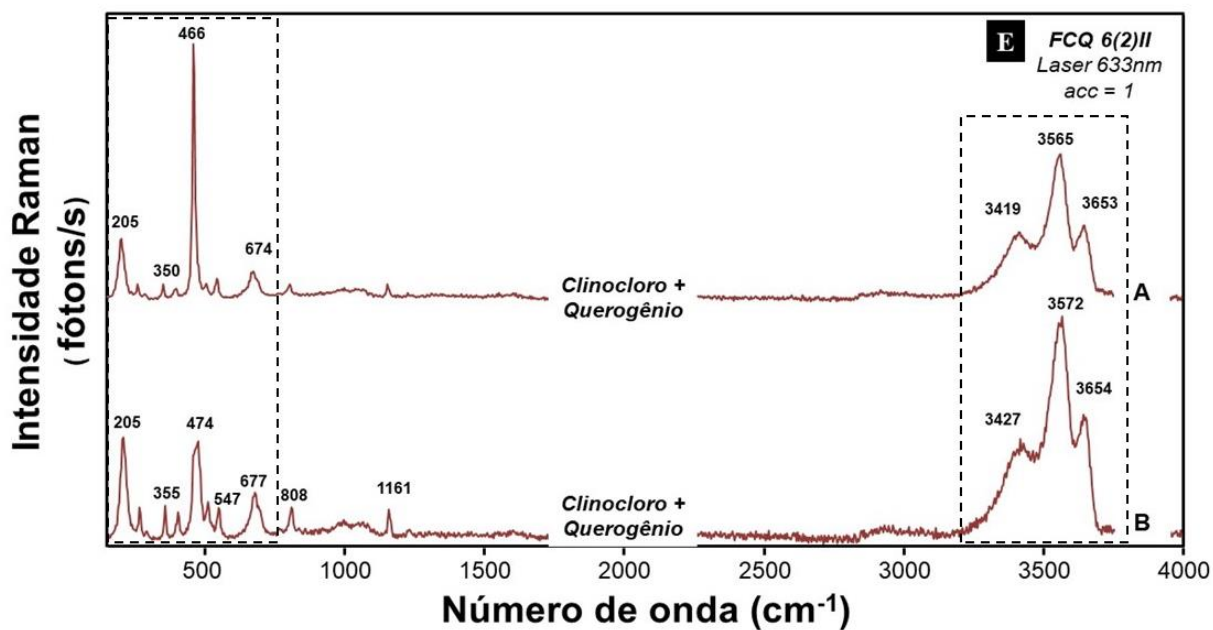
Na Figura 24 são apresentados os resultados para os pontos 9 e 10 analisados.

**Figura 24:** (B) Imageamento MEV via backscattering da amostra FCQ 06(2)II; (C) Microscopia óptica (aumento nominal de 500  $\times$ ) com identificação dos pontos 9A, 9B, 10A e 10B analisados via espectroscopia micro-Raman; (D e E) Espectros micro-Raman.



<sup>7</sup> CM indica o espectro Raman de primeira e segunda ordem indicados respectivamente, nas bandas por D (desordenado) e G (grafíticos).

<sup>8</sup> O clinocloro é um mineral do grupo dos silicatos, decorrente da junção de magnésio, ferro e alumínio, com outros elementos.



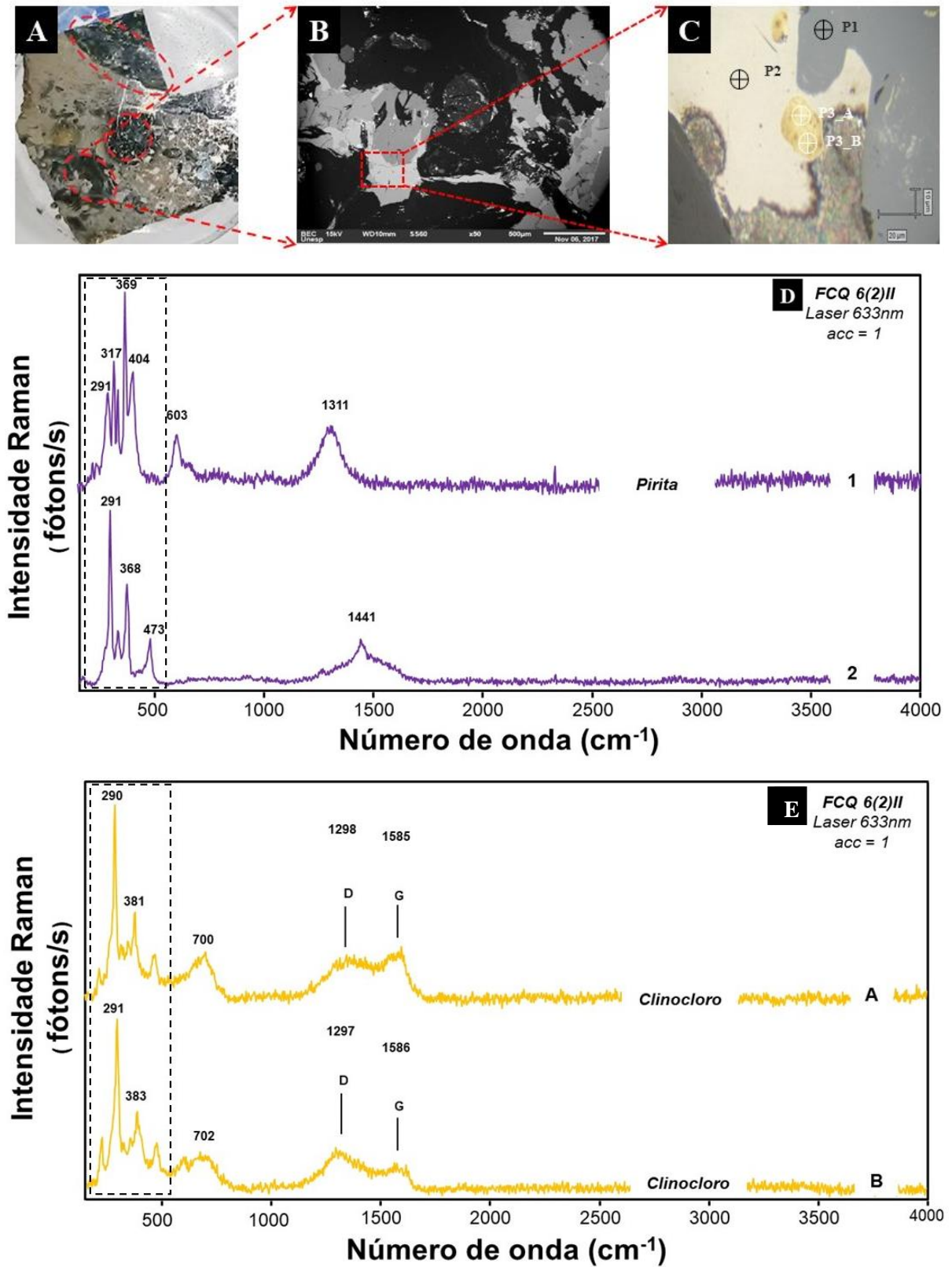
Os espectros apresentam característica de quartzo puro (Figura 24 D), mas por outro lado, os resultados para os pontos 10A e 10B (Figura 24 E) apresentam espectro característico de clinocloro e querogênio<sup>9</sup>.

Na sequência são apresentados os resultados obtidos para a amostra FCQ 06(3). Nesta amostra foram analisados 9 pontos distintos, com análises extras no ponto 3. Os espectros estão nas figuras 25 e 26.

<sup>9</sup> Complexo orgânico existente em xistos betuminosos, que se transforma em betume pelo aquecimento.

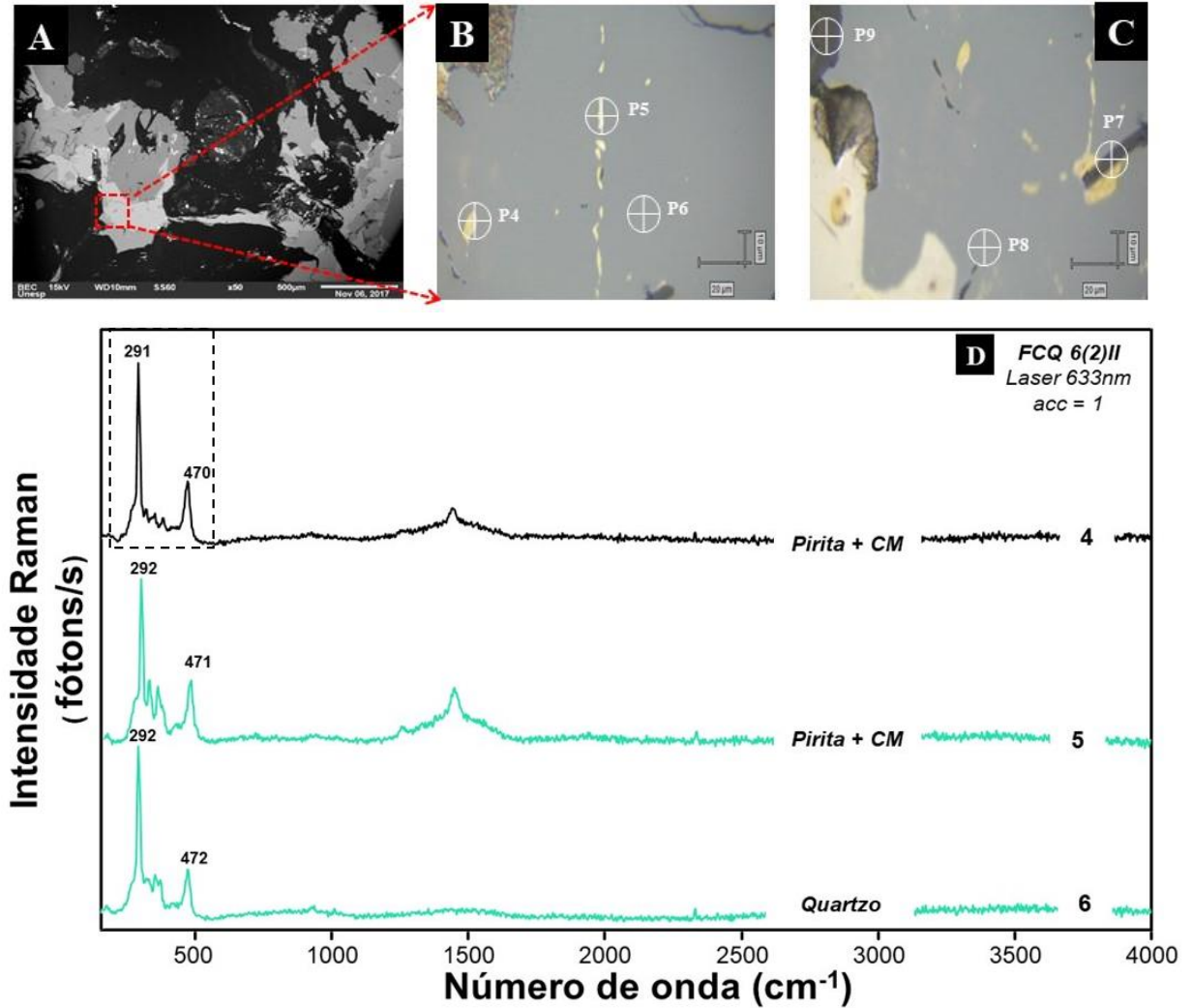


**Figura 25:** (B) Imageamento MEV via backscattering da amostra FCQ 06(3); (C) Microscopia óptica (aumento nominal de 500×) com identificação dos pontos 1, 2, 3A e 3B analisados via espectroscopia micro-Raman; (D e E) Espectros micro-Raman.

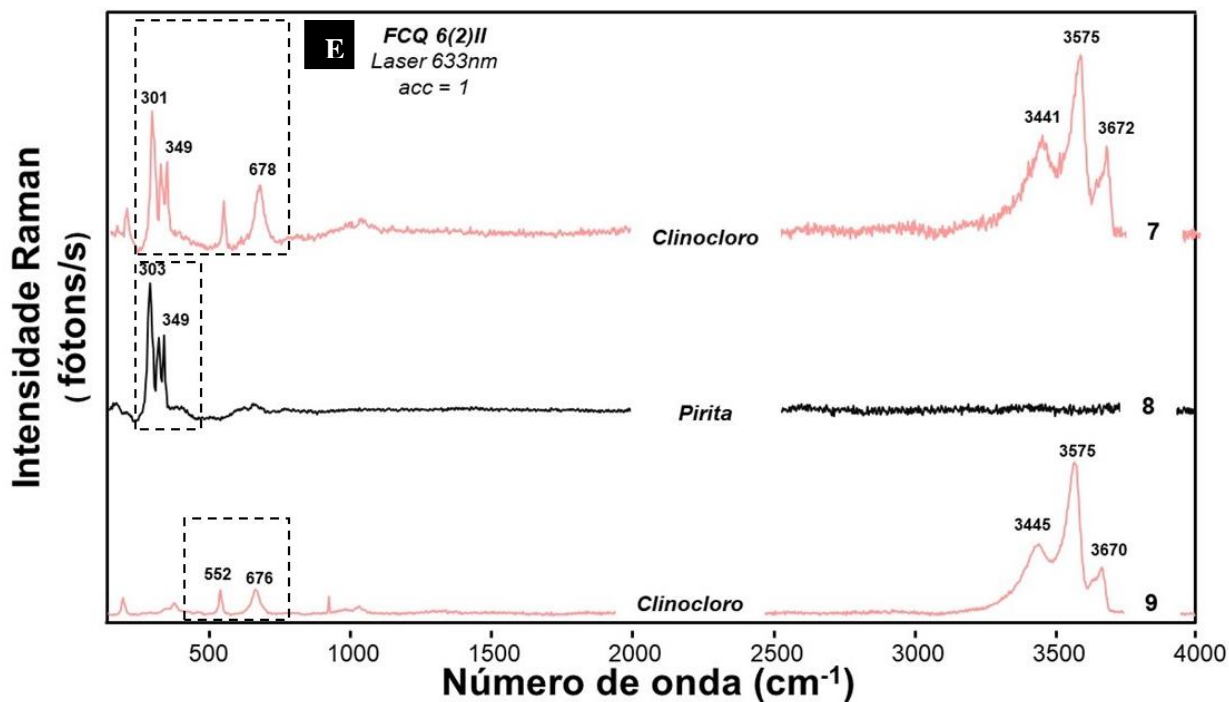


Os pontos 1 e 2 (Figura 25D) são característicos de pirita (1) e pirita em matriz de quartzo (2). No entanto, o ponto 3 (Figura 25E em A e B) apresentam espectros característicos de clinocloro e pirita + CM (pirita com matéria orgânica).

**Figura 26:** (A) Imageamento MEV via backscattering da amostra FCQ 06(3); (B e C) Microscopia óptica (aumento nominal de 500 ×) com identificação dos pontos 4, 5, 6, 7, 8 e 9 analisados via espectroscopia micro-Raman; (D e E) .





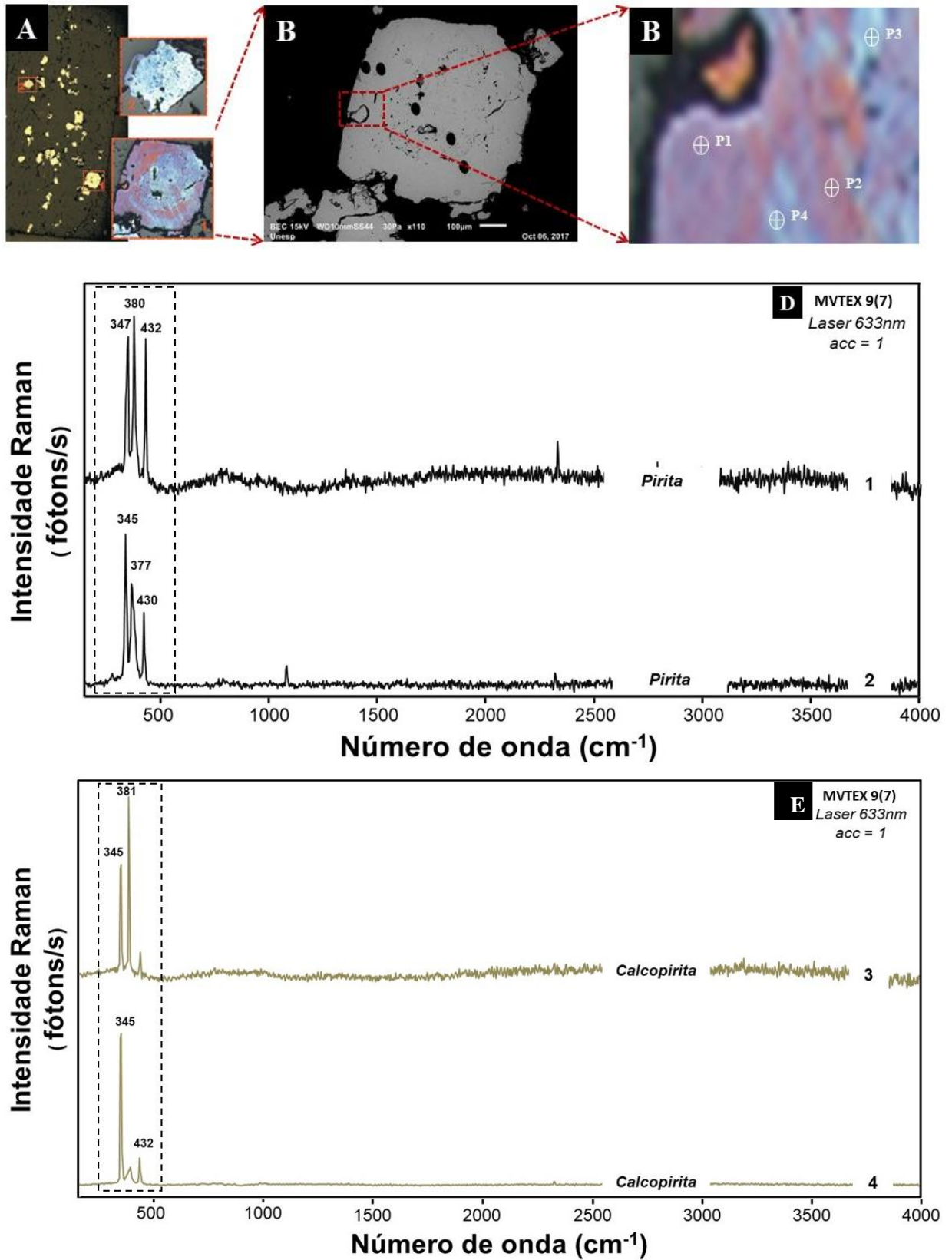


Os espectros dos pontos 4 e 5 são de pirita + CM (leve elevação em torno de 1400 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ ), enquanto que o ponto 6 é característico de quartzo – Figura 26E. Por outro lado, voltam a aparecer os espectros de mineral tipo clinoclora nos pontos 7 e 9 - Figura 26E.

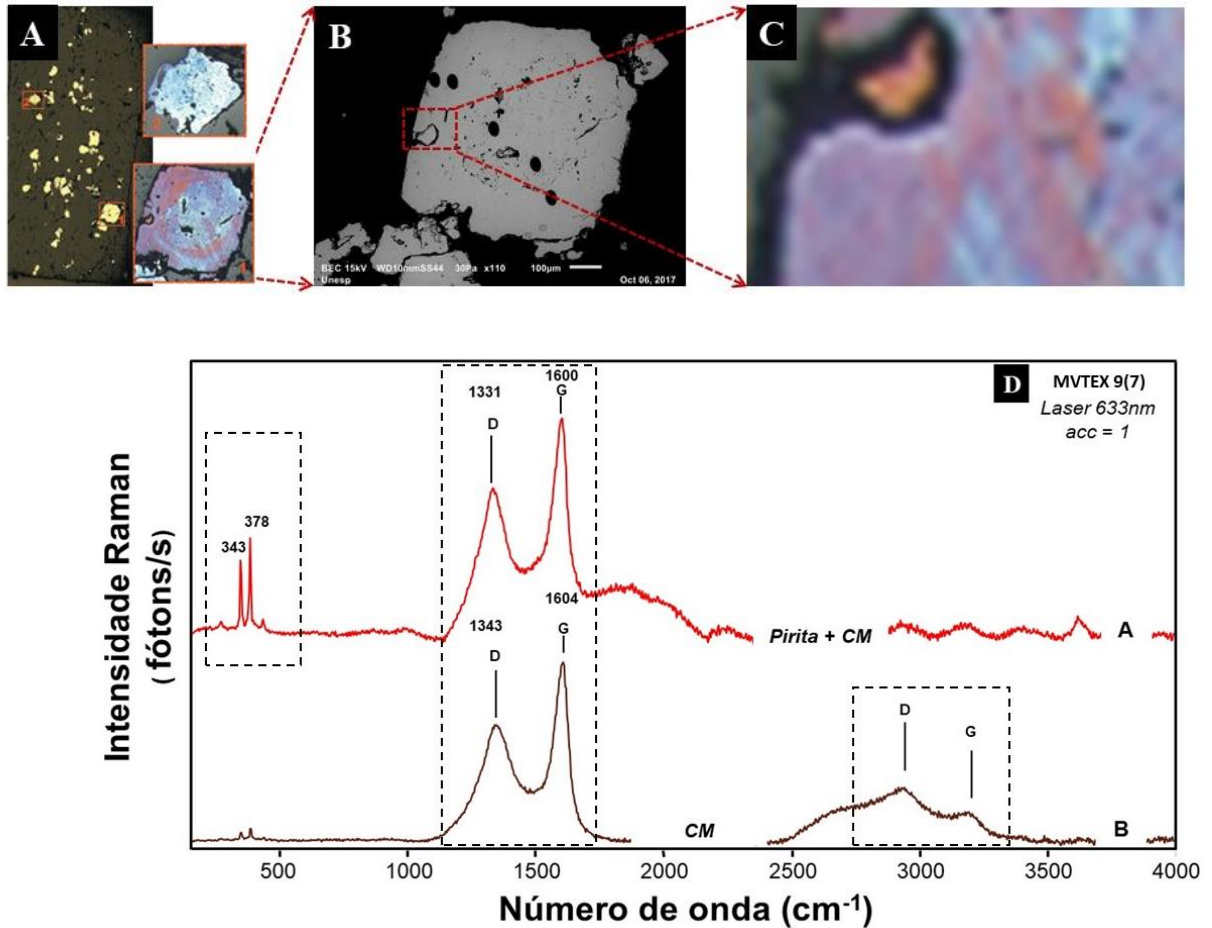
Os resultados obtidos para as amostras do GBMN. Os espectros indicam resultados muito similares aos obtidos por Agangi et al., (2015) e Homann et al., (2018) que mostram a conexão direta entre a existência deste tipo de pirita com sua gênese. A presença deste material orgânico aponta fortemente para a origem biogenética dos depósitos de ouro nesta região.

A seguir, o interesse está nas amostras da Bacia de Jacobina - MVTEX 9(7) e CANIF-37 (3). Da mesma forma os resultados foram significativos.

**Figura 27:** (A) Imageamento MEV via backscattering da amostra MVTEX 9(7); (B) Microscopia óptica (aumento nominal de 500 ×) com identificação dos pontos 1, 2, 3 e 4 analisados via espectroscopia micro-Raman; (D e E) Espectros micro-Raman.



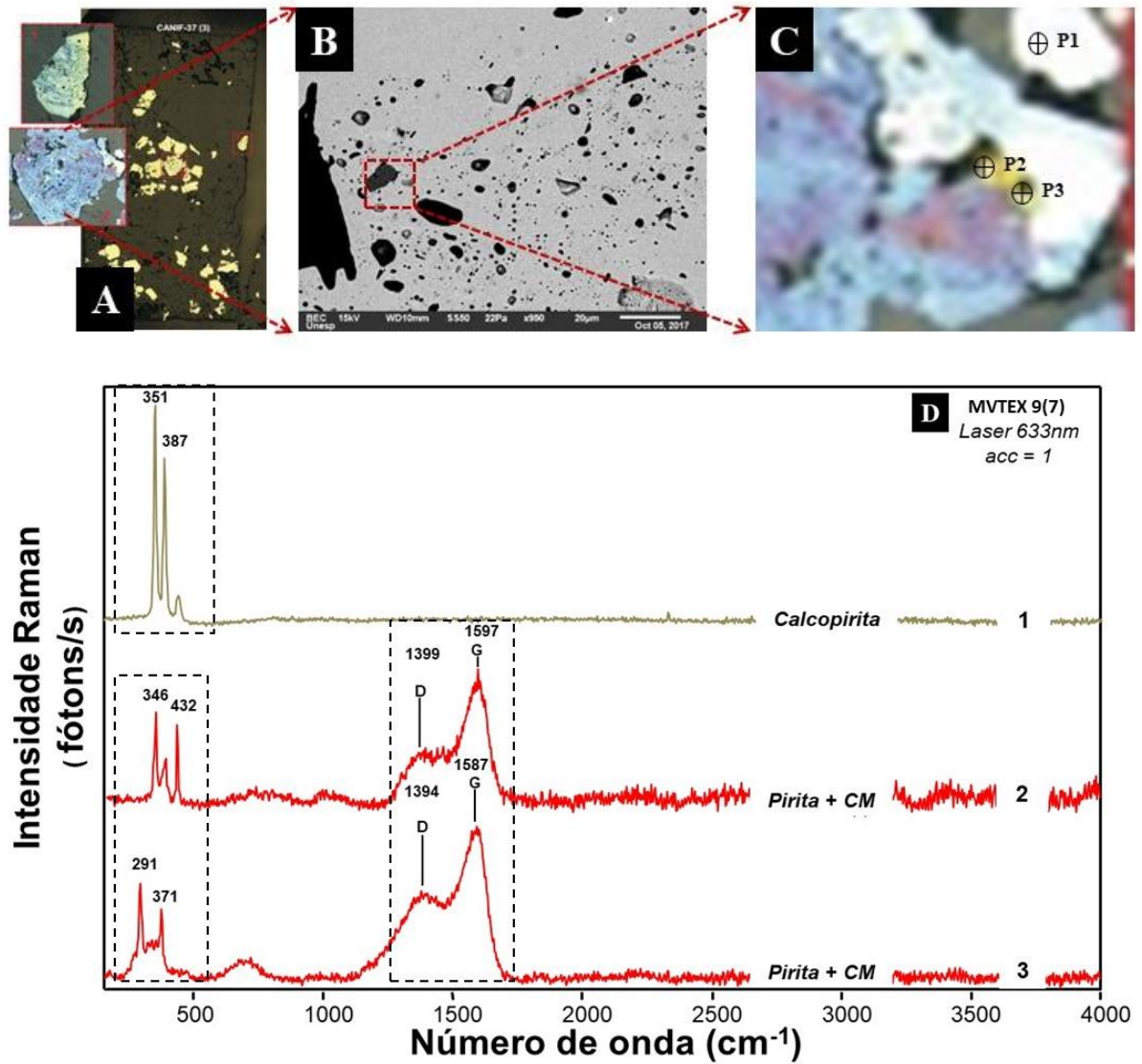
**Figura 28:** (A) Imageamento MEV via backscattering da amostra MVTEX 9(7); (B) Microscopia óptica (aumento nominal de 500 ×) com identificação dos pontos 5A e 5B analisados via espectroscopia micro-Raman; (D) Espectros micro-Raman.



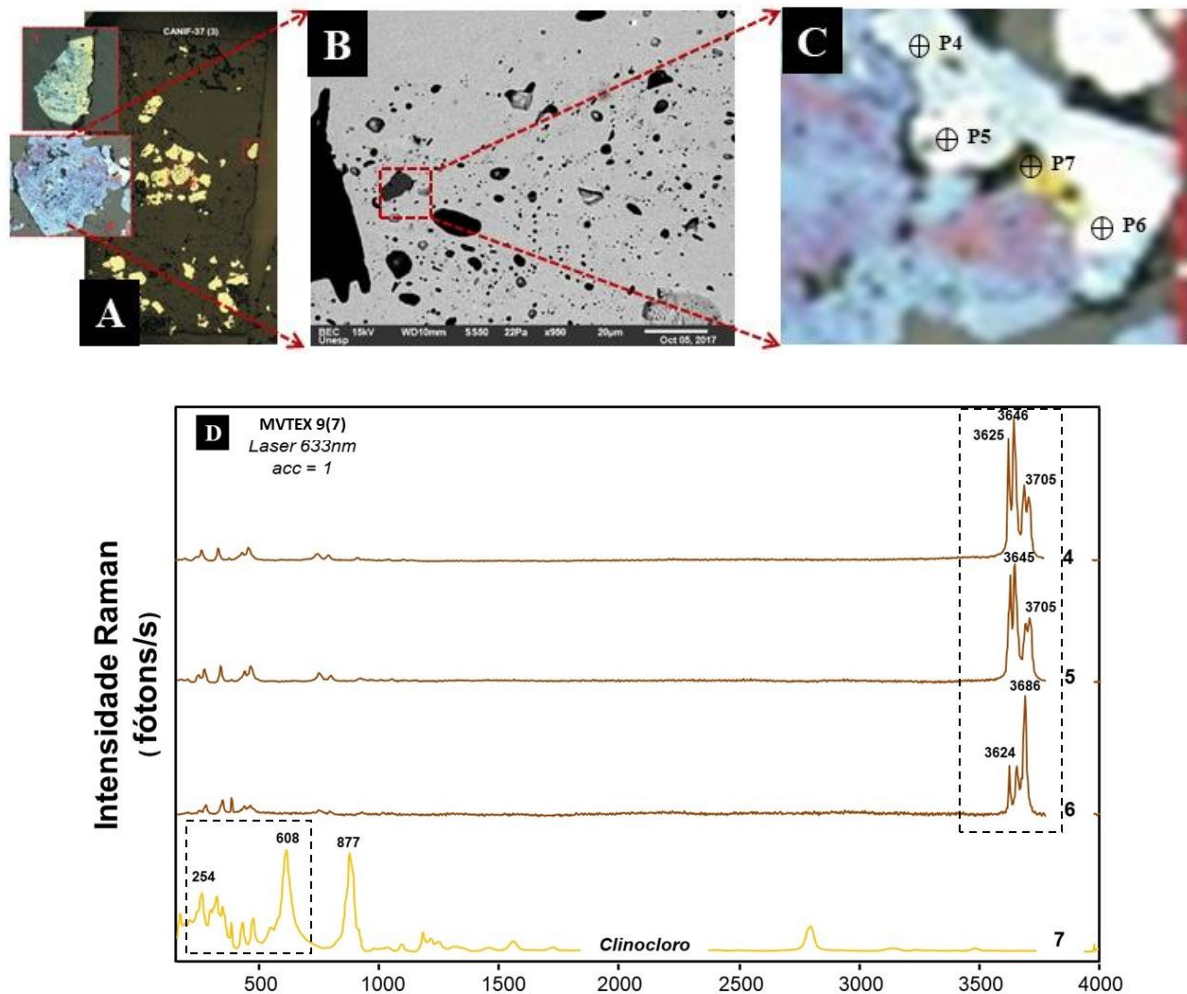
Nos pontos de 1 a 4 da amostra MVTEX 9(7), os espectros são característicos de pirita e calcopirita<sup>10</sup>. No entanto, a análise do ponto 5A (Figura 28D) resulta em espectros significativos, pois marca fortemente a presença de pirita + CM. O destaque está no ponto e 5B que apresenta espectro característico de querogênio (AGANGI et al., 2015; HOMANN et al., 2018).

<sup>10</sup> A calcopirita é um sulfeto de cobre e ferro que ocorre primordialmente em veios hidrotermais de alta temperatura.

**Figura 29:** (A) Imageamento MEV via backscattering da amostra CANIF-37 (3); (B) Microscopia óptica (aumento nominal de 500 ×) com identificação dos pontos 1, 2 e 3 analisados via espectroscopia micro-Raman; (D) Espectros micro-Raman.



**Figura 30:** (A) Imageamento MEV via backscattering da amostra CANIF-37 (3); (B) Microscopia óptica (aumento nominal de 500 ×) com identificação dos pontos 4, 5, 6 e 7 analisados via espectroscopia micro-Raman; (D) Espectros micro-Raman.



Na amostra CANIF-37 (3) o ponto 1 apresenta espectro característico de calcopirita e os pontos 2 e 3 de pirita + CM (Figura 28D). Na figura 30 é o ponto 7 que apresenta espectro de clinoclora. Assim como a amostra MVTEX 9(7), há clareza da presença de material orgânico nas amostras da Bacia de Jacobina. Assim como o encontrado nos trabalhos sobre a gênese do ouro na Bacia de Witwatersand – que possui similaridade geológica dos depósitos de ouro (HORSCROFT et al., 2011; AGANGI et.al, 2015; FRIMMEL; HENNIGH, 2015) os espectros obtidos indicam resultados muito similares aos obtidos por Agangi et al., (2015) e Homann et al., (2018) que mostram a conexão direta entre a existência deste tipo de pirita com sua gênese e condições de formação da bacia. A presença deste material orgânico aponta fortemente para a origem biogênica dos depósitos de ouro nesta região.



## VI. CONCLUSÕES

Os mapas qualitativos obtidos via MEV/EDS permitiram identificar que as amostras – piritas com inclusões – do Greestone Belt Mundo Novo e Bacia de Jacobina possuem conteúdo de elementos traços semelhantes tanto na fase detrítica quanto na fase hidrotermal. Isso indica gênese complexa destes depósitos. Nesses depósitos, este fato está relacionado, por exemplo, à liberação de elementos como Pb, Bi, Ag, Te e Au da pirita sedimentar durante os processos de diagênese e metamorfismo. De acordo com Teles (2013) e Koglin et al., (2010b) esses elementos formam fases discretas, como ouro livre e apresentam íntima associação com as piritas de caráter hidrotermal. Como observado no mapeamento há inclusões de ouro associado a Te, Ag, Cr, Mo e Cu. Além disso, estas piritas com inclusões apresentam maior concentração de Au e outros elementos. Essa informação associada à espectroscopia micro-Raman sugerem que a acumulação inicial de ouro na bacia tenha sido singenética (semelhante a da Bacia de Witwatersrand). Esse tipo de pirita é comumente relacionado à matéria orgânica e acredita-se que os microorganismos tenham impulsionado o crescimento e aprisionamento do ouro na pirita.

A espectroscopia micro-Raman, realizada posteriormente ao MEV/EDS, foi essencial para demonstrar que em ambas as áreas de estudo há clara presença de aglomerados carbonosos (característico de matéria orgânica) – picos entre 1400 e 1660  $\text{cm}^{-1}$ . É identificada também a presença de clino e calcocloritas. A presença delas potencializa a presença de matéria orgânica. Além disso, as amostras apresentam material orgânico que experimentou temperaturas de pico de aproximadamente 365 °C. A presença de querôgenio amplia a indicação que estas amostras são de origem singenética.

Portanto, a presença de aglomerados carbonosos, de microestruturas filamentosas (percepção destas microestruturas nos imageamentos MEV de todas as figuras), singenicidade, coesão e comportamento geológico (evolução e deposição dos sedimentos), pode-se afirmar com que a pirita associada ao ouro destes depósitos foi mediada biogenicamente.

Há ainda, um passo a ser dado: posteriormente será realizada a datação (direta ou indireta) destas amostras a fim de incluí-lo dentro da Era Arqueana. Este resultado é de grande importante para a ciência, pois registraria que formas de vida primitiva na superfície da Terra seriam datadas de mais de 3 Ga.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGANGI, A. et al. **Gold accumulation in the Archaean Witwatersrand Basin, South Africa – Evidence from concentrically laminated pyrite.** Earth-Science Reviews 140, p. 27-53, 2015.

ALMEIDA, F.F.M. **O Craton do São Francisco.** Rev. Bras. Geoc. 7, 1977.

AMARAL, M. A.; BALDAN M. R. **Rotina de ajuste do espectro Raman de primeira ordem para materiais carbonosos.** São Jose dos Campos, 2017.

BARBOSA, J. S. F; SABATÉ, P. **Archean and Paleoproterozoic crust of the São Francisco Craton, Bahia, Brazil: geodynamic features: Precambrian Reseach.** 133, p. 1-27, 2004.

BARBOSA, J.S.F; SABATÉ, P; MARINHO, M.M. **O Cráton do São Francisco na Bahia: uma síntese.** Revista Brasileira de Geociências 33(1), 3-6, 2003.

BIZZI A. L. *et.al.* **Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil.** 2003.

CATTLING, D.C. **The great Oxidation Event Transition.** *In:* Holland, H; Turekian, K. (eds). Treatise on Geochemistry 2nd Edition: Amsterdam, Elsevier, p. 177-195, 2014.

DEDAVID, B. A; GOMES, C. I; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DELGADO, I. M. et al. **Geotectônica do Escudo Atlântico.** *In:* Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil L. A. Bizzi, C. Schobbenhaus, R. M. Vidotti e J. H. Gonçalves (eds.) CPRM, Brasília, 2003.

DUARTE, L.C. et.al. **Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros.** Porto Alegre: UFRG, 2003.

ENGLAND, G.L. et al. **Archaean oil migration in the Witwatersrand Basin of South Africa**. *Journal of the Geological Society of London* 159, p. 189-201, 2002.

FARGUHAR, J. et al. **Connections between Sulfur Cycle Evolution, Sulfur Isotopes, Sediments, and Base Metal Sulfide Deposits**. *Economic Geology* 105, p. 509-533, 2010.

FRANKLIN, J.M. et al. **Volcanogenic massive sulfide deposits**. *In: Hedenquist, J.W. et al, (eds), 100<sup>th</sup> Anniversary Volume of Economic Geology*, p. 523-560, 2005.

FRIMMEL, H.E; HENNIGH, Q. **First whiffs of atmospheric oxygen triggered onset of crustal gold cycle**. *Mineralium Deposita* 50, p. 5-23, 2015.

GAILLARD, F; COPARD, Y. **Gold buried by oxygen**. *Nature Geoscience* 8, p. 1-2, 2015.

GALLEY, A. G. et al. Volcanogenic massive sulphide deposit. *In: Goodfellow, W.D. (ed). Mineral Deposits of Canada: A Synthesis of Major Deposit-Types, District Metallogeny, the Evolution of Geological Provinces, and Exploration Methods*. Geological Association of Canada, Special Publication 5, p. 141-161, 2007.

GARCIA C.M. *ET.AL*. **Hydrothermal vents and prebiotic chemistry: a review**. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, Volumen 68, 2016.

GUZZO, P. L. **Rochas e Minerais Industriais – Quartzo**. CETEM, 2018 2<sup>o</sup> edição.

HANNINGTON, M.D. **Volcanogenic Massive Sulfide Deposits**. *In: Holland, H; Turekian, K. (eds). Treatise on geochemistry 2<sup>nd</sup> Edition: Amsterdam. Elsevier*, p. 463-488, 2014.

HEINRICH, C.A. **Witwatersrand gold deposits formed by volcanic rain, anoxic rivers and Archaean life**. *Nature Geoscience* 8, p. 206-209, 2015.

HÖFELMANN, K. C. G. **Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier e análise de molhabilidade nos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C: H)**. Santa Catarina: UDESC, 2013.



HOMANN, M. et al. **Microbial life and biogeochemical cycling on land 3,220 million years ago.** Nature Geoscience, 2018.

HORSCROFT, F.D.M. et al. **Witwatersrand metallogenesis: the case for (modified) syngensis.** In Noffke, N., Chafetz, H., (eds.). Microbial Mats in Siliciclastic Depositional Systems Through Time. SEPM Special Publication N° 101, Tulsa, Oklahoma, 2012.

HUSTON, D.L. et al. **Metal leaching and inorganic sulfate reduction in volcanic-hosted massive sulfide mineral systems: Evidence from the paleo-archean Panorama district, western Australia.** Geology 29 (8), p. 687-690, 2001.

HUSTON, D.L. et al. **Barite, BIFs and bugs: evidence for the evolution of the Earth's early hydrosphere.** Earth and Planetary Science Letters 220, p. 41-55, 2004.

HUSTON, D.L. et al. **The geology and metallogeny of volcanic-hosted massive sulfide deposits: variations through geologic time and with tectonic setting.** Economic Geology 105, p. 571-591, 2010.

HUSTON, D.L. et al. **The role of granites in volcanic-hosted massive sulphide ore-forming systems: an assessment of magmatic-hydrothermal contributions.** Mineralium Deposita 46, p. 473-507, 2011.

KIRK, J. et al. **The Origin of Gold in South Africa.** American Scientist 91, p. 534-541, 2003.

KOGLIN, N. et al. **Trace-element characteristics of different pyrite types in Mesoarchean to Palaeoproterozoic placer deposits.** Mineralium Deposita 45, p. 259–280, 2010b.

LARGE, R.R. et al. **Multi-stage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the Giant Sukhoi Log deposit, Lena Goldfield, Russia.** Economic Geology 102, p. 1233-1267, 2007.

LEITE, C. M. M. et al. **Evolução metamórfica/metassomática paleoproterozóica do Complexo Saúde, da Bacia Jacobina e de leucogranitos peraluminosos na parte norte do Cráton do São Francisco.** Revista Brasileira de Geociências, 2007.

LOBO, A. O. *et.al.* **Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman.** 2005

MASCARENHAS, J. F; SILVA, E. F. A. **Greestone Belt de Mundo Novo: caracterização e implicações metalogenéticas e geotectônicas no Cráton do São Francisco.** Companhia Baiana de Pesquisa Mineral, Salvador, 1994.

NAKAGOMI, F. **Efeitos da distribuição da população de cobalto e magnésio nas propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$  e  $\text{Mg}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ .** Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2008.

NASDALA, L. et al. **Spectroscopic methods applied to zircon.** Reviews in mineralogy and geochemistry, [S.I.], v. 53, p. 427-467, 2003.

OHTOMO, Y. **Evidence for biogenic grafite in early Archaean Isua metasedimentary rocks.** Nature Geoscience, 2013.

PEUCAT, J. J. et al. **3.3 Ga SHRIMP U-PB zircon age of a felsic metavolcanic rock from the Mundo Novo greenstone belt in the São Francisco Craton, Bahia (NE Brazil).** Journal of South American Earth Sciences 15, p. 363-373, 2002.

PEARSON, W. **Geology and gold mineralization of the Jacobina Mine and Bahia Belt, Bahia, Brazil and comparison to Tarkwa and Witwatersrand, in Proceeding, Geological Society of Nevada Symposium, Reno.** Volume 1. Window to the World, p. 757-786, 2005.

PHILIPS, G. N; LAW, J.D.M. **Witwatersrand gold fields: Geology, genesis and exploration.** Society of Economic Geologists Reviews 13, p. 439-500, 2000.

RESENDE, R.S. **Caracterização do mineral zircão através do método de traços de fissão, espectroscopia micro-raman e mev: geocronologia do grupo Bauru.** Presidente Prudente: UNESP, 2011.

ROSING, M. T. **C-13-empobrecido carbono micropartículas em > 3700-Ma mar- fl oor**

**rochas sedimentares do oeste da Groenlândia.** Science 283, p. 674-676, 1999.

SAMPAIO, A. R. et al. **Jacobina, folha SC.24-T-C, Estado da Bahia.** Brasília: CPRM/DIEDIG/DEPAT (Programa de Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil), 2001.

SINGH, R. **Raman and the Discovery of the Raman Effect.** [ed.] Birkhäuser Basel. Physics in Perspective. 2002, Vol. 4, p. 399-420.

SILVA, E. A. N. **Rochas geradoras e seus biomarcadores: uma revisão bibliográfica com ênfase nas bacias da costa leste brasileira.** SALVADOS, 2011.

SCHMIDT, J. S. **Avaliação da maturação de rochas sedimentares por espectroscopia Micro-Raman em fitoclastos.** Porto Alegre, 2017.

SANTOS, A. C. A. **Operacionalização da técnica de catodoluminescência e aplicação ao estudo do quartzo.** 2013.

TELES. G. S. **Geoquímica isotópica do depósito aurífero da bacia de Jacobina e dos sulfetos de metais base do greenstone belt mundo novo, cráton do São Francisco, e suas implicações sobre o paleoarqueano.** Brasília-DF: UnB, 2017.

TELES, G. S. **Proveniência e idades de deposição dos sedimentos auríferos da Bacia de Jacobina: implicações sobre a evolução da bacia durante o paleoarqueano e a gênese da mineralização.** Brasília-DF: UnB, 2013.

TEIXEIRA. W. A. **Evolução Geotectônica Da Porção Meridional Do Cráton Do São Francisco, Com Base Em Interpretações Geocronológicas.** São Paulo: USP, 1985.

TILLEY J. D. R. **Cristais e estrutura cristalina.** 2014.

TORNOS, F. et al. **Controls on the siting and style of volcanogenic massive sulphide deposits.** Ore Geology Reviews 68, p. 143-163, 2015.

VAZ, B. G. **Petroleômica por FT-ICR MS: Desvendando a composição de polares do petróleo e derivados.** Campinas, 2011.

ZHOU, W.; APKARIAN, R. P.; WANG, Z. L.; JOY, D. **Fundamentals of scanning electron microscopy.** Scanning microscopy for nanotechnology. New York: Springer, 2007.