



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: METALOGÊNESE

**A ASSOCIAÇÃO OURO-MATÉRIA CARBONÁcea E  
IMPLICAÇÕES NA GÊNESE DE MINERALIZAÇÕES  
AURÍFERAS FILONEANAS.**

**Gilberto de Lima Pereira Silva**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Este exemplar corresponde  
redação final da tese defendida  
por Gilberto de L. Pereira Sil  
e aprovada pela Comissão Julgadora  
em 16/06/98

J. V. M. Oliveira /  
ORIENTADOR

CAMPINAS - SÃO PAULO  
JUNHO - 1998



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: METALOGÊNESE**

**A ASSOCIAÇÃO OURO-MATÉRIA CARBONÁcea E  
IMPLICAÇÕES NA GÊNESE DE MINERALIZAÇÕES  
AURÍFERAS FILONEANAS.**

**Gilberto de Lima Pereira Silva**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto  
de Geociências como requisito parcial para  
obtenção do título de Mestre em Geociências -  
Área de Metalogênese.

**Orientador:** Prof. Dr. Roberto Perez Xavier - IG/UNICAMP

**CAMPINAS - SÃO PAULO  
JUNHO - 1998**

UNIDADE	BC		
N.º CHAMADA:			
V.	Ex.		
TOMAR 80/	<u>39.396</u>		
PROX	<u>229199</u>		
6	<input checked="" type="checkbox"/>	0	<input type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ <u>11,00</u>		
DATA	<u>09/11/99</u>		
N.º CPD			

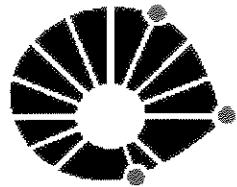
CM-00136632-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA SETORIAL  
DO INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - UNICAMP

Silva, Gilberto de Lima Pereira  
Si38a A associação ouro-matéria carbonácea e implicações na gênese de mineralizações auríferas filoneanas / Gilberto de Lima Pereira Silva. - Campinas, SP: [s.n.], 1998.

Orientador: Roberto Perez Xavier  
Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.

1. Ouro - Minas e Mineração - Itapicuru, Rio (BA). 2\*. Inclusões Fluidas. 3. Carbono - Isótopos. I. Xavier, Roberto Perez. II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. III. Título.



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: METALOGÊNESE

A ASSOCIAÇÃO OURO-MATÉRIA CARBONÁCEA E IMPLICAÇÕES NA  
GÊNESE DE MINERALIZAÇÕES AURÍFERAS FILONEANAS.

AUTOR: Gilberto de Lima Pereira Silva

ORIENTADOR: Prof. Dr. Roberto Perez Xavier

BANCA EXAMINADORA

PRESIDENTE: Prof. Dr. Roberto Perez Xavier

EXAMINADORES: Prof. Dr. Bernardino R. Figueiredo

Prof. Dr. Paulo de Tarso F. O. Fortes

The image shows three handwritten signatures in black ink. The top signature is for Roberto Perez Xavier, the middle one for Bernardino R. Figueiredo, and the bottom one for Paulo de Tarso F. O. Fortes. Each signature is placed above a horizontal line.

1998/6

CAMPINAS, JUNHO DE 1998.

Dedico este trabalho a meus pais,  
***Grigório e Maria Alice***, primeiros  
e eternos professores e a ***Érika***,  
minha esposa e companheira,  
pela compreensão, amor e  
incentivo.

À ***criança***, que está por vir.

*In Memoriam*

À ***Maria Januária***

Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo. Todos nós sabemos alguma coisa. Todos nós ignoramos alguma coisa. Pedro, por exemplo, sabe colher cacau muito bem. Aprendeu na prática, desde menino, como colher a cápsula do cacau sem estragar a árvore. Basta olhar e Pedro já sabe se a cápsula está em tempo de ser colhida. Mas Pedro não sabe imprimir jornal. Antônio aprendeu, na prática, desde muito cedo, como se deve trabalhar para imprimir jornal. Antônio sabe imprimir jornal, mas não sabe colher cacau. Colher cacau e imprimir jornal são práticas igualmente necessárias à reconstrução nacional.

Os conhecimentos que Pedro ganhou da prática de colher cacau não bastam. Pedro precisa conhecer mais. Pedro tem o direito de conhecer mais. Pedro pode conhecer mais. A mesma coisa podemos dizer de Antônio. Os conhecimentos que Antônio ganhou da prática de imprimir jornal não bastam. Antônio tem o direito de conhecer mais. Antônio pode conhecer mais. ... O Povo tem o direito de saber melhor o que já sabe e de saber o que ainda não sabe... Estudar para servir ao Povo não só é um direito mas também um dever revolucionário.

Paulo Freire (1921-1997) - A importância do Ato de Ler: em três artigos que se completam. 26 ed., São Paulo, ed. Cortez, 1991. (Coleção polêmicas do nosso tempo), v.4, 80p.

## AGRADECIMENTOS

O autor expressa seus mais sinceros agradecimentos às pessoas e entidades que, direta e/ou indiretamente, contribuíram para a execução deste trabalho:

- À Companhia Vale do Rio Doce (CVRD), pelo apoio logístico durante as etapas de campo, pela permissão para trabalhar e publicar dados da área estudada e pelo custeio de parte das análises de química mineral;
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq e à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo-FAPESP, pelas bolsas de estudo e recursos para a realização das etapas de campo e atividades de laboratório;
- Aos professores Roberto Perez Xavier e Alfonso Schrank, pela orientação durante a execução do trabalho;
- Aos professores Bernardino Ribeiro Figueiredo e Jacinta Enzweiler pelas sugestões e críticas advindas do Exame de Qualificação;
- Aos demais professores do Departamento de Metalogênese e Geoquímica pela contribuição à minha formação acadêmica;
- Aos funcionários do Instituto de Geociências, pelos serviços prestados;
- À Valdirene Pinotti e Dailto Silva pela amizade e dedicação;
- Aos colegas mais próximos com quem compartilhei momentos de alegria, lutas, vitórias e até mesmo tristeza durante esses anos do Curso de Pós-graduação em Geociências;
- Aos companheiros de república (*quase lar*): Marcelus Glaucus, Robson Henrique, Marco Aurélio, José Mário e, mais recentemente, Heitor Maia;
- Aos colegas de turma e aos demais colegas da pós-graduação, pelas discussões, críticas, amizade, respeito e empenho nas atividades conjuntamente desenvolvidas;
- A todos que fazem a DIGEW da Mina Fazenda Brasileiro (CVRD), pelo apoio e presteza durante as etapas de campo;
- A DEUS, que deixou para nós, **Geólogos**, a fascinante tarefa de pesquisar e explorar uma de suas mais perfeitas criações, a Terra.

*À todos meu muito Obrigado!*



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**  
**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: METALOGÊNESE**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**RESUMO**

**A ASSOCIAÇÃO OURO-MATÉRIA CARBONÁcea E IMPLICAÇÕES NA GÊNESE DE MINERALIZAÇÕES AURÍFERAS FILONEANAS.**

**Gilberto de Lima Pereira Silva**

Litolitos carbonosos comumente hospedam ou ocorrem associados a mineralizações auríferas filoneanas nos depósitos mesotermais da Fazenda Canto (FC) e Fazenda Maria Preta (FMP), na seqüência Paleoproterozóica do *Greenstone Belt* do Rio Itapicuru, NE Brasil. Nestes depósitos, a matéria carbonácea (MC) ocorre principalmente como: (i) bandas retas a anastomosadas (Tipo I); (ii) grãos individuais compostos por agregados de sub-grãos altamente anisotrópicos (Tipo II); ou (iii) grãos individuais com textura interna homogênea (Tipo III).

Estudos de espectroscopia Raman indicaram que estes tipos de MC correspondem a alguma forma de material grafítico microcristalino desordenado e definem um *trend* de grafitização do depósito FMP para o depósito FC, que é interpretado como sendo o resultado de diferentes graus de maturação da MC, que foi alcançado durante o metamorfismo regional no fácies xisto-verde e o alojamento de corpos graníticos no *Greenstone Belt* do Rio Itapicuru.

Estudos de inclusões fluidas revelaram que os veios de quartzo mineralizados são dominados por populações de inclusões ricas em CO<sub>2</sub> (Tipo 1), contudo grupos de inclusões H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (Tipo 2) primárias, de baixa salinidade (< 5% eq. NaCl), compreendem o tipo de inclusões dominantes em apenas alguns veios. Ambos os tipos de fluidos mineralizantes podem ser interpretados como parte de um sistema hidrotermal magmático-metamórfico profundo. No depósito FC, o geotermômetro da clorita (variedade ripidolita → limite inferior) e a paragênese sulfetada (arsenopirita-pirita-pirrotita → limite superior) indicaram limites de temperatura para a deposição do ouro entre 390 °C e 491 °C, com pressões estimadas entre 2.4 a 4.6 kbars, respectivamente.

A MC do depósito FMP é isotopicamente mais leve ( $\delta^{13}\text{C} = -23.3\text{ ‰}$  a  $-30.8\text{ ‰}$ ) do que a MC do depósito FC ( $\delta^{13}\text{C} = -18.5\text{ ‰}$  a  $-21.0\text{ ‰}$ ). Estes valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , juntos com as evidências geológicas apontam uma origem biogênica orgânica para a MC. Os cálculos de  $\delta^{13}\text{C}$  calculada do CO<sub>2</sub> derivado da oxidação ou hidrólise da MC, aplicando o equilíbrio isotópico calcita-grafita, produziram valores de  $\delta^{13}\text{C}$  no intervalo de  $-9.3\text{ ‰}$  a  $-12.8\text{ ‰}$  entre 390 °C e 491 °C. Estes valores de  $\delta^{13}\text{C}$  calculados são menores do que aqueles obtidos para carbonatos do depósito FC ( $-4.8\text{ ‰}$  a  $-8.9\text{ ‰}$ ). Por outro lado, os valores da composição de  $\delta^{13}\text{C}$  calculada de CO<sub>2</sub> de paleo-fluidos responsáveis pela formação de carbonatos (calcita-ankerita), aplicando o equilíbrio calcita-CO<sub>2</sub>, produziram valores no intervalo de  $-2.3\text{ ‰}$  a  $-6.6\text{ ‰}$  para temperaturas entre 390 °C e 491 °C. Estes valores de  $\delta^{13}\text{C}$  calculados são compatíveis com o intervalo obtido para inclusões fluidas do depósito FC ( $-2.8\text{ ‰}$  a  $-4.9\text{ ‰}$ ) e confirmam que os minerais de alteração de carbonato foram formados pela ação de fluidos oriundos de fonte magmática ou metamórfica profunda.

O processo de maturação termal da MC contribuiu pouco para mudanças na composição química e isotópica do fluido mineralizante. Com relação à deposição do ouro, a MC provavelmente atuou como: (1) uma barreira química, reduzindo a  $f\text{O}_2$  do fluido mineralizante ou promovendo a imiscibilidade do fluido pela adição de pequenas quantidades de CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub> à fase fluida; e/ou (2) uma barreira física, adsorvendo ouro sobre sua superfície como carvão ativado. Adicionalmente, a MC pode ser usada como um guia indireto na prospecção de mineralizações auríferas.

**Palavras-chave:** Matéria carbonácea, Ouro, Rio Itapicuru, Inclusões fluidas, Isótopos de carbono.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: METALOGÊNESE

MASTER DISSERTATION

ABSTRACT

THE GOLD CARBONACEOUS-MATTER ASSOCIATION AND IMPLICATIONS ON THE GENESIS OF LODE GOLD MINERALIZATIONS.

Gilberto de Lima Pereira Silva

Carbonaceous units commonly host or occur closely related to the lode-gold mineralization in the mesothermal Fazenda Canto (FC) and Fazenda Maria Preta (FMP) deposits of the Paleoproterozoic Rio Itapicuru Greenstone Belt, northeast Brazil. In these deposits, the carbonaceous matter (CM) occurs mainly as: (i) straight to anastomosing seams (Type I); (ii) single grains composed of an agglomerate of highly anisotropic subgrains (Type II); or (iii) single grains with an homogeneous internal texture (Type III).

Raman spectral characteristics indicated that these types of CM correspond to some form of microcrystalline disordered graphitic material and define a graphitization trend from the FMP to the FC deposit, which is interpreted as being the result of different degrees of thermal maturation of the CM that was attained during the regional greenschist metamorphism and granite intrusions of the Rio Itapicuru Greenstone Belt.

Fluid inclusion studies revealed that the mineralized quartz veins are dominated by populations of CO<sub>2</sub>-rich inclusions (Type 1), whereas primary groups of low salinity (< 5 wt% eq. NaCl) H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> ( $\pm$  CH<sub>4</sub>  $\pm$  N<sub>2</sub>) inclusions (type 2) comprise the dominant inclusion type in only a few veins. Both types of mineralizing fluids may be interpreted as part of a deep metamorphic - magmatic hydrothermal system. In the FC deposit, chlorite (ripidolite variety  $\rightarrow$  lower limit) geothermometer and sulfide assemblage (arsenopyrite-pyrite-pyrhotite  $\rightarrow$  upper limit) indicated a temperature of gold deposition between 390 °C to 491 °C with estimated pressures of 2.4 to 4.6 kbars, respectively.

The CM of the FMP deposit is isotopically lighter ( $\delta^{13}\text{C} = -23.3\text{ ‰}$  to  $-30.8\text{ ‰}$ ) than the CM of the FC ( $\delta^{13}\text{C} = -18.5\text{ ‰}$  to  $-21.0\text{ ‰}$ ). These  $\delta^{13}\text{C}$  values, together with the geologic evidence, point towards a primarily biogenic organic origin for the CM. The calculated  $\delta^{13}\text{C}$  compositions of CO<sub>2</sub> derived by the oxidation or hydrolysis of the CM, applying the equilibrium calcite - graphite fractionation, yield  $\delta^{13}\text{C}$  values in the range  $-9.3\text{ ‰}$  to  $-12.8\text{ ‰}$  at 390 °C - 491 °C. These calculated  $\delta^{13}\text{C}$  values are lower than those obtained from carbonates of the FC deposit ( $-4.8\text{ ‰}$  to  $-8.9\text{ ‰}$ ). On the other hand, the calculated  $\delta^{13}\text{C}$  compositions of CO<sub>2</sub> from paleo-fluids responsible by carbonate (calcite-ankerite) formation, applying the equilibrium calcite - CO<sub>2</sub> fractionation, yield  $\delta^{13}\text{C}$  values in the range  $-2.3\text{ ‰}$  to  $-6.6\text{ ‰}$  at 390 °C - 491 °C. These calculated  $\delta^{13}\text{C}$  values are compatible with the range obtained from fluid inclusions of the FC deposit ( $-2.8\text{ ‰}$  to  $-4.9\text{ ‰}$ ) and insure that carbonate alteration minerals were formed by action of fluids from a magmatic or deep metamorphic source.

The thermal maturation process of the CM contributed little to changes in the chemistry and isotopic composition of the mineralizing fluid. Regarding gold deposition, the CM is likely to have acted as: (1) a chemical trap, reducing the  $f\text{O}_2$  of the mineralizing paleo-fluids or enhancing fluid immiscibility by adding small quantities of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> to the fluid phase; and/or (2) a physical barrier, adsorbing gold on its surface as activated carbon. Additionally, the CM may be used as an indirect guide in surveys for gold mineralization.

**Key-words:** Carbonaceous matter, Gold, Rio Itapicuru, Fazenda Canto, Fluid inclusions, Carbon isotope.

## SUMÁRIO

Resumo	iv
Abstract	v
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	x
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
Considerações Iniciais	1
Objetivos	2
Localização e Vias de Acesso	2
Métodos de Pesquisa e Apresentação dos Resultados	4
<b>CAPÍTULO 2 - MATÉRIA CARBONÁCEA EM DEPÓSITOS AURÍFEROS</b>	<b>6</b>
Introdução	6
A Associação Matéria Carbonácea e Depósitos Auríferos Filoneanos	7
Conceituação	7
Distribuição espacial	7
Transporte e mecanismos de deposição	11
Aspectos Genéticos	12
Geoquímica de isótopos estáveis	12
Isótopos estáveis de carbono	13
A origem do carbono	14
O carbono da matéria carbonácea	14
O carbono do fluido mineralizante	14
<b>CAPÍTULO 3 - AR CABOUÇO GEOLÓGICO REGIONAL</b>	<b>16</b>
Introdução	16
Subdivisão Litoestratigráfica	16
Deformação	18
Metamorfismo	19
Geocronologia	20
Ambiência Geotectônica	21
<b>CAPÍTULO 4 - FLUIDOS HIDROTERMAIS E MINERALIZAÇÃO</b>	<b>23</b>
Introdução	23
Paleo-fluids and Gold Deposition in the Fazenda Canto deposit, Rio Itapicuru Greenstone Belt, NE Brazil	24
Abstract	24
Introduction	26
Geologic Setting	27
Materials and Methods	29

Gold-related Assemblages	31
Silicate and carbonate minerals	31
Sulfide and gold assemblages	34
Fluid Inclusion Study	37
Fluid inclusion types	37
Results of Microthermometric and Raman Microspectroscopy	40
Estimates of Composition - Temperature - Pressure and Redox	
State of the Mineralizing Fluids	43
Fluid composition	43
P-T conditions	44
Redox state	45
Stable Isotopic Geochemistry	46
Discussion	47
Transport and deposition mechanism	47
Potential sources of CO <sub>2</sub>	49
Concluding Remarks	50
Acknowledgements	51
<b>CAPÍTULO 5 - ESTUDOS DA MATÉRIA CARBONÁCEA</b>	<b>52</b>
Introdução	52
The Gold-Carbonaceous Matter Association in Lode Deposits of the Rio Itapicuru Greenstone Belt, NE Brazil	53
Abstract	53
Introduction	54
Geological Setting of the Gold Deposits	55
Morphological and Structural Characteristics of Carbonaceous Matter	59
Petrography	59
Laser Raman microspectroscopy	63
δ <sup>13</sup> C composition of the carbonaceous matter	70
Discussion	73
Possible origins of the carbonaceous matter	73
Role in the gold mineralizing process	75
Conclusions	77
Acknowledgments	78
<b>CAPÍTULO 6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>79</b>
Discussões	79
Possíveis origens da matéria carbonácea	79
Fontes potenciais de carbono dos fluidos	82
Papel da matéria carbonácea no processo mineralizante	83
Conclusões	86
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>88</b>

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1.1.** Mapa de localização e vias de acesso para os depósitos auríferos Fazenda Canto e Fazenda Maria Preta, BA.

**Figura 2.1.** Relação entre teores de ouro e concentrações de carbono em rochas carbonáceas cortadas por veios de quartzo mineralizados, distrito de Timmins, Canadá (modificado de Springer, 1985).

**Figura 2.2.** Filmes carbonáceos separados da matrix filonítica (phy) durante deslocamento ao longo da banda de cisalhamento. Observa-se truncamento de bandas carbonáceas presentes na foliação principal por níveis remobilizados de matéria carbonácea. ab = albita; py = pirita. Campo de visão = 2 mm. (147) FRAII 20-56,59 m (segundo Xavier, 1991).

**Figura 3.1.** Mapa geológico do *Greenstone Belt* do Rio Itapicuru com localização dos depósitos de ouro Fazenda Canto (FC) e Fazenda Maria Preta (FMP), além da Mina Fazenda Brasileiro (modificado de Reinhardt & Davison, 1990).

**Figura 3.2.** Modelo de evolução geotectônica no Proterozóico Inferior para o setor nordeste do *Greenstone Belt* do Rio Itapicuru (segundo Figueiredo 1989; *apud*. Teixeira & Figueiredo, 1991).

**Figura 3.3.** Proposta de um modelo de evolução geotectônica para o *Greenstone Belt* do Rio Itapicuru, Bahia (segundo Silva, 1991).

**Figure 4.1.** Simplified geologic map of the Weber Belt in the Rio Itapicuru Greenstone Belt showing the location of the two main gold-producing deposits; Fazenda Brasileiro (FB) and Fazenda Canto (FC), and minor occurrences (Pau a Pique, Abóbora) (Modified from Kishida, 1979).

**Figure 4.2.** Concordant and discordant quartz veins hosted by carbonaceous metasediments and metavolcaniclastics in the Pau a Pique area, Fazenda Canto Sequence (see Figure 4.1).

**Figure 4.3.** Plot of Si vs Fe/(Fe+Mg) ratios contents of chlorites. Nomenclature and boundaries are after Hey (1954). N=number of samples.

**Figure 4.4.** Photomicrography showing the contact relationship between arsenopyrite (Aspy), pyrite (Py) and pyrrhotite (Po) in sample from the mineralized zone. Chalcopyrite (Cpy) is also present. Sample GP-37.

**Figure 4.5.** Photomicrography showing the mode of occurrence of gold (Au) and its relationship with the main sulfide phase (arsenopyrite - Aspy). Sample GP-115.

**Figure 4.6.** Photomicrography showing Type 1 - CO<sub>2</sub>-rich fluid inclusion in gold-quartz shear vein at the Fazenda Canto deposit as observed at room temperature.

**Figure 4.7.** Photomicrography of Type 2 - H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> fluid inclusions in gold-quartz shear vein at the Fazenda Canto deposit as observed at room temperature.

**Figure 4.8.** Histograms of (A) temperature of melting of CO<sub>2</sub> (TmCO<sub>2</sub>) for CO<sub>2</sub>-rich (Type 1) and (B) temperature of melting of CO<sub>2</sub> (TmCO<sub>2</sub>) for H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (Type 2) in gold-bearing veins at the Fazenda Canto deposit. N=number of inclusions measured.

**Figure 4.9.** Raman spectra of carbonic phase in the Type 2 fluid inclusions showing the peaks attributed to the main volatile species.

**Figure 4.10.** Histograms of (A) Homogenisation temperature CO<sub>2</sub> (ThCO<sub>2</sub>), to liquid state, and (B) Homogenisation temperature CO<sub>2</sub> (ThCO<sub>2</sub>), to liquid state, for H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (type 2) in gold-bearing veins at the Fazenda Canto deposit. N=number of inclusions measured.

**Figure 4.11.** Histogram showing the temperature range obtained from the chlorite geothermometer (Cathelineau, 1988) based on the chemistry of chlorites associated mainly with arsenopyrite and gold at the Fazenda Canto deposit. N= number of analyses.

**Figure 4.12.** Plot grid with relevant boundaries for the greenschist facies based on the observed mineral assemblages at the Fazenda Canto deposit.

**Figure 5.1.** Simplified geologic map of the Rio Itapicuru Greenstone Belt with location of the main gold-producing deposits: Fazenda Maria Preta (FMP), Fazenda Canto (FC), Fazenda Brasileiro (FB), Mari (MR), and Ambrósio (AMB) (modified from Alves da Silva et al., 1993).

**Figure 5.2.** Photomicrographs showing the mode of occurrence and textural features of the carbonaceous matter. (A) Crystals of arsenopyrite (Aspy) and rutile (Ru) enclosed in seams of the type I carbonaceous matter (CM1). Sample FRAII21/271. (B) Single grain of the type II carbonaceous matter (CM2) with inclusions of arsenopyrite. FRAII21/191.

**Figure 5.3.** Photomicrographs showing the mode of occurrence and textural features of the carbonaceous matter. (A) Grains of type III carbonaceous matter (CM3) disseminated in the rock matrix in sharp contact with or enclosing arsenopyrite (Aspy). FRAII21/191. (B) Grains of type III carbonaceous matter (CM3) predominantly concentrated along seams of type I carbonaceous matter, as well as hosted by porphyroblasts of gold (Au)-bearing arsenopyrite (Aspy) with quartz (QTZ) pressure shadows. FRAII21/190. (C) Transitional contact between types II and III carbonaceous matter (CM2 and CM3, respectively). FRAII21/191.

**Figure 5.4.** Representative Raman spectra of Type I carbonaceous matter from (a) Fazenda Maria Preta and (b) Fazenda Canto gold deposits showing the presence of first-order D- and O-peaks consistent with some form of microcrystalline disordered graphitic material.

**Figure 5.5.** Relationship between the O/D peak intensity and the half-height O-peak width for samples of carbonaceous matter of the FMP and FC gold deposits.

**Figure 5.6.** Histogram of  $\delta^{13}\text{C}$  values obtained from carbonaceous matter of the Fazenda Maria Preta and Fazenda Canto gold deposits.

**Figura 6.1.** Valores calculados para o fracionamento isotópico dos pares  $\text{CO}_2$ -Grafita, Calcita-Grafita e Calcita  $\text{CO}_2$  a partir dos valores medidos em amostras do depósito Fazenda Canto.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 2.1.** Depósitos de ouro que apresentam a matéria carbonácea ou unidades carbonáceas diretamente relacionadas com as zonas mineralizadas.

**Tabela 3.1.** Associações minerais para o metamorfismo das rochas máficas do *Greenstone Belt* do Rio Itapicuru e suas condições de P-T estimadas (segundo Silva, 1984).

**Table 4.1.** - Microprobe analysis of carbonate minerals related to the mineralized zone at FC deposit.

**Table 4.2.** - Microprobe analysis of chlorites from mineralized zone at FC deposit.

**Table 4.3.** - Microprobe analysis of arsenopyrite related to gold mineralization at FC deposit.

**Table 4.4.** Summary of microthermometric data and laser Raman microprobe analyses (in mol%) of types 1 and 2 inclusions in gold-bearing quartz veins. Raman cross sections relative to nitrogen ( $\sigma=1$ ) are 2.5 for the  $2\nu_2 + \nu_1$  peaks of the  $\text{CO}_2$  and 7.57 for the  $\text{CH}_4$  peak.

**Table 4.5.** The isotopic composition of carbonate minerals (whole-rock) of the hydrothermal alteration halos from FC deposit.

**Table 5.1.** Raman spectroscopic parameters for samples of carbonaceous matter from Fazenda Maria Preta gold deposit.

**Table 5.2.** Raman spectroscopic parameters for samples of carbonaceous matter from Fazenda Canto gold deposit.

**Table 5.3.** The isotopic composition of carbonaceous matter in gold-bearing and barren carbonaceous volcanoclastics and carbonaceous slivers enclosed in quartz veins of the Fazenda Maria Preta and Fazenda Canto gold deposits, Rio Itapicuru Greenstone Belt.

**Table 5.4.** Carbon isotope composition of fluid inclusion  $\text{CO}_2$  in gold-bearing veins of the Fazenda Maria Preta and Fazenda Canto gold deposits, Rio Itapicuru Greenstone Belt.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O presente trabalho é uma síntese das pesquisas desenvolvidas durante o programa de Pós-graduação em Geociências, nível de mestrado, no Departamento de Metalogênese e Geoquímica do Instituto de Geociências, da Universidade Estadual de Campinas.

A pesquisa ora apresentada considera o fato de que no mundo, grande parcela dos depósitos auríferos filoneanos em áreas cratônicas estão associadas a seqüências vulcanossedimentares pré-cambrianas do tipo *greenstone belt*. Estas mineralizações, em terrenos granito-greenstone, ocorrem hospedadas por diversos tipos litológicos, geralmente metamorfizados na fácie xisto verde e inseridas num ambiente onde predominam zonas de cisalhamento de natureza dúctil-rúptil. Neste cenário, uma feição comumente observada, embora não universal, em um número apreciável de depósitos desta categoria é a associação direta e/ou indireta dos corpos de minério com litotipos ricos em matéria carbonácea ou carbonosa.

No Brasil, de maneira semelhante a outros *greenstone belts* Pré-cambrianos e Paleozóicos, o *Greenstone Belt* do Rio Itapicuru apresenta um potencial metalogenético significativo, constituindo-se numa das principais províncias auríferas do país. Esta unidade geotectônica contém uma série de depósitos, alguns em produção, e ocorrências de ouro, associados a zonas de cisalhamento de extensão regional, dentre os quais destacam-se os depósitos Fazenda Brasileiro e Fazenda Canto (porção sul) e Fazenda Maria Preta (porção centro-norte). Em termos da produção de ouro, os depósitos localizados em terrenos deste tipo contribuem com aproximadamente 45% da produção anual brasileira, que em 1996 esteve em torno de 76.8 t (World Metal Statistics Yearbook, 1997).

Neste contexto motivador, a pesquisa tem como tema o estudo da associação ouro-matéria carbonácea e suas possíveis implicações na gênese de mineralizações auríferas filoneanas. Para esta investigação foram considerados como estudo de caso os depósitos de ouro Fazenda Canto (com maior ênfase) e Fazenda Maria Preta, onde tal associação encontra-se presente.

## **OBJETIVOS**

O objetivo básico desta pesquisa é investigar a **associação ouro-matéria carbonácea**, porém com vistas a avaliar o grau de influência desta na composição do fluido hidrotermal mineralizante, assim como entender qual o papel deste tipo de material no processo de formação da mineralização aurífera.

Os objetivos específicos que nortearam os trabalhos no sentido de alcançar o objetivo proposto foram:

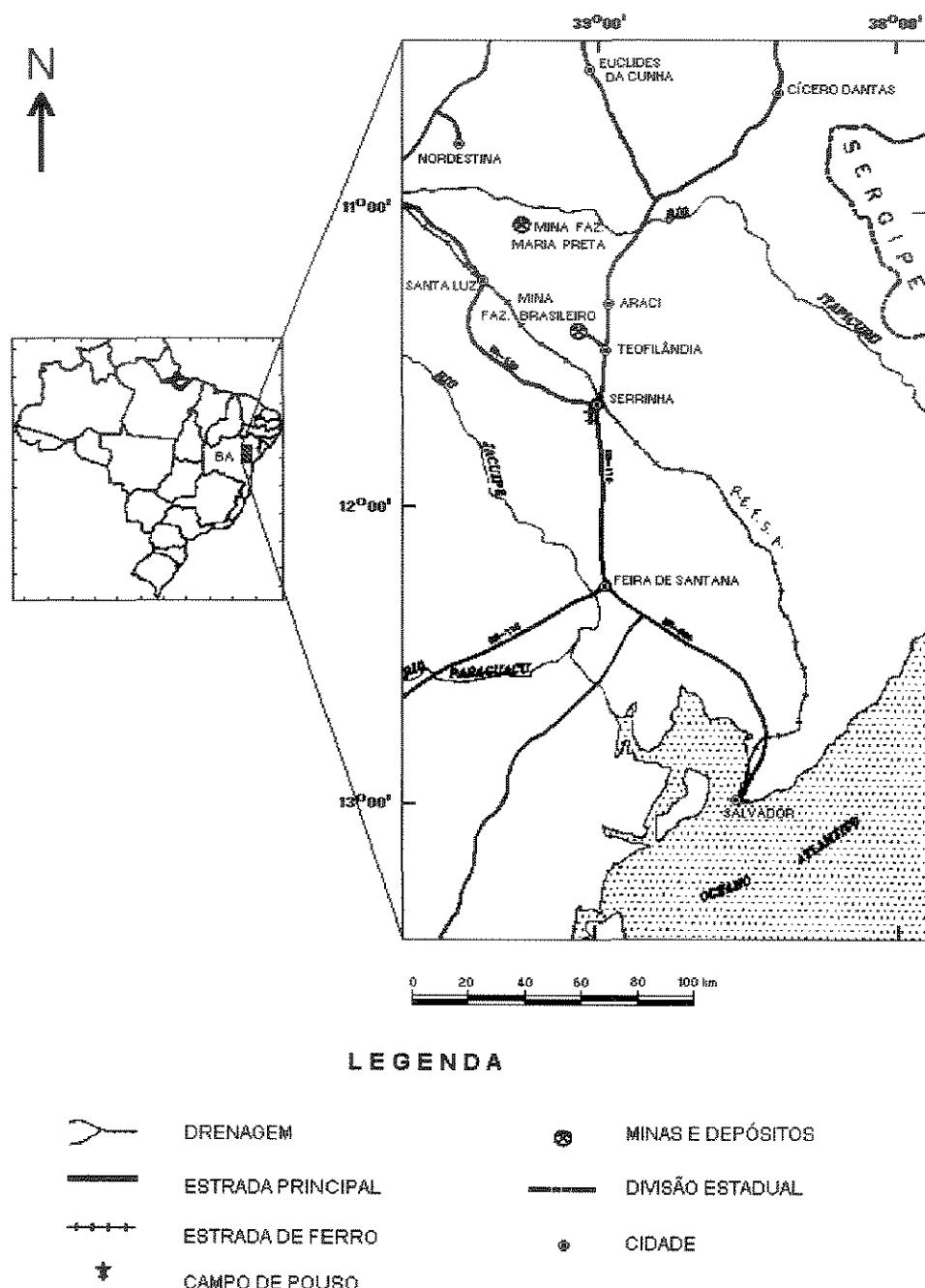
- (i) Investigar em escala meso- e microscópica (controle microestrutural) a associação da matéria carbonácea com as zonas mineralizadas;
- (ii) Caracterizar em escala microscópica os tipos de matéria carbonácea e seu comportamento com a deformação/metamorfismo/magmatismo;
- (iii) Definir as características físico-químicas dos fluidos envolvidos no evento mineralizante;
- (iv) Definir o(s) processo(os) que conduziu(ram) à deposição do ouro via fluido hidrotermal, avaliando o papel da matéria carbonácea.

## **LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO**

Os depósitos de ouro Fazenda Canto e Fazenda Maria Preta estão localizados na porção nordeste do Estado da Bahia (Figura 1.1).

O acesso aos dois depósitos, a partir da capital Salvador, é feito inicialmente através da BR-324 até Feira de Santana e pela BR-116 até Serrinha, num total de

190 km de estradas asfaltadas. Para se chegar ao depósito Fazenda Canto percorre-se mais 20 km na BR-116 até o município de Teofilândia, onde segue-se para oeste aproximadamente 12 km em estrada de barro até a área do Projeto Fazenda Brasileiro. Indo para o depósito Fazenda Maria Preta, a partir de Serrinha, segue-se pela rodovia estadual BA-120 até a cidade de Santa Luz, de onde a área do projeto dista 32 km a norte.



**Figura 1.1.** Mapa de localização e vias de acesso para os depósitos auríferos Fazenda Canto e Fazenda Maria Preta, BA.

## MÉTODOS DE PESQUISA E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Como métodos de investigação, visando particularmente a obtenção de dados que permitissem, através dos objetivos específicos propostos, alcançar o objetivo básico desta pesquisa anteriormente relacionado, as seguintes atividades foram realizadas:

(I) Duas etapas de campo, de aproximadamente 15 dias cada uma, para estudo de reconhecimento das principais unidades litoestratigráficas que compõem o *Greenstone Belt* do Rio Itapicuru, com ênfase na geologia da Faixa Weber e, particularmente, no depósito de ouro Fazenda Canto. As atividades foram desenvolvidas na área do depósito e concentraram-se principalmente em:

- a) reconhecer e descrever os principais tipos litológicos da área do depósito, com especial atenção, àqueles com matéria carbonácea e hospedeiros de mineralização;
- b) definir o estilo da mineralização e sua relação com os elementos estruturais impressos nas rochas hospedeiras;
- c) coletar amostras diversas (furos de sondagem e mina subterrânea) para estudos petrográficos e em laboratório.

(II) Descrição de lâminas delgadas e delgadas polidas de amostras selecionadas para:

- a) caracterizar as assembléias minerais que definem os eventos metamórfico-hidrotermais que afetaram as rochas do depósito Fazenda Canto;
- b) identificar os minerais de minério e suas associações paragenéticas, procurando associá-las aos eventos metamórfico-hidrotermais atuantes na área;
- c) identificar as características petrográficas da matéria carbonácea e sua relação textural com os minerais de minério.

(III) Determinação da composição química dos minerais da paragênese de minério e investigações mineralógicas através de estudos de microssonda eletrônica para estimar as condições físico-químicas e geotermométricas de deposição do ouro.

(IV) Realização de estudos de inclusões fluidas por microtermometria e microespectroscopia Raman a laser (MRL) para:

- a) definir as características físico-químicas (composição, salinidade, densidade etc.) e a evolução dos fluidos envolvidos no processo mineralizante;
- b) definir as possíveis condições P-T de formação da mineralização;

(V) Definição do grau de cristalinidade da matéria carbonácea nos dois depósitos estudados, a partir de estudos texturais/estruturais da matéria carbonácea por micro-espectroscopia Raman a laser (MRL);

(vi) Determinação da composição isotópica da matéria carbonácea ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e do carbonato ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ ) no depósito Fazenda Canto, para fins de comparação com os dados já obtidos por Xavier (1991) em materiais similares do depósito Fazenda Maria Preta.

O conjunto dos resultados e conclusões obtidos durante o trabalho de pesquisa é apresentado num formato alternativo de dissertação composto por seis capítulos, dos quais este **capítulo 1** aborda os aspectos gerais e introdutórios desta pesquisa. A seguir, para situar o leitor acerca das relações da matéria carbonácea com os depósitos auríferos, o **capítulo 2** traz uma breve revisão da literatura sobre o assunto. O **capítulo 3** apresenta uma revisão sobre o arcabouço geológico do *Greenstone Belt* do Rio Itapicuru, onde os depósitos estudados estão inseridos. A caracterização dos fluidos hidrotermais relacionados com o processo mineralizante no depósito Fazenda Canto, bem como estudos isotópicos para definição de possíveis fontes de carbono, são abordadas em um artigo (em preparação) que compõe o **capítulo 4**. Os estudos realizados na matéria carbonácea são tratados em um artigo que constitui o **capítulo 5**, no qual metodologias como petrografia convencional, micro-espectroscopia Raman e isótopos estáveis de carbono ( $^{13}\text{C}$ ) são empregadas. Por fim, no **capítulo 6** os resultados obtidos são discutidos à luz do conhecimento atual, enfocando os principais aspectos decorrentes da associação da matéria carbonácea na formação de depósitos auríferos filoneanos.

## CAPÍTULO 2

### MATÉRIA CARBONÁCEA EM DEPÓSITOS AURÍFEROS

#### INTRODUÇÃO

O conhecimento geológico atual revela que grande parte das mineralizações auríferas filoneanas (ou tipo *lode*) em todo o mundo, estão associadas a seqüências vulcanossedimentares do tipo *greenstone belt* (Canadá, África do Sul, Austrália, Brasil, Zimbabwe, Índia e outros países). Estas mineralizações ocorrem hospedadas por diversos tipos litológicos e estão geralmente inseridas num contexto de zonas de cisalhamento, de natureza dúctil-rúptil, que atuaram como condutos de fluidos hidrotermais e sítios para a deposição do ouro.

A associação da matéria carbonácea com diversas categorias de depósitos minerais, assim como o seu papel na deposição de metais, são tópicos que têm sido objetos de muitas investigações (veja compilações em Disnar & Sureau, 1989 e Parnell *et al.*, 1994), particularmente no caso de mineralizações auríferas filoneanas em zonas de cisalhamento, hospedadas em seqüências vulcanosedimentares do Pré-cambriano e Paleozóico (Springer, 1985; Gorzhevskiy, 1987; Wilson & Rucklidge, 1987; Bottrell *et al.*, 1988; Gatelier & Disnar, 1989; Reinhardt & Davison, 1989; Xavier & Foster, 1991; Dissanayake & Rupasinghe, 1992).

Os trabalhos até o momento realizados têm enfatizado as implicações desta associação para a compreensão de processos que podem resultar na precipitação do ouro durante a interação fluido-carbono, como também para a prospecção e localização de novos depósitos (Dissanayake & Rupasinghe, 1992; Grauch & Hoover, 1992; Naden & Shepherd, 1989; Taylor, 1971).

Este capítulo tem como objetivo apresentar os principais aspectos envolvidos na associação da matéria carbonácea com mineralizações auríferas, em particular as filoneanas. Nele são abordados aspectos conceituais, de distribuição espacial e genéticos envolvendo esta associação, bem como aqueles relativos ao transporte dos constituintes e formação da mineralização.

## A ASSOCIAÇÃO MATÉRIA CARBONÁCEA E DEPÓSITOS AURÍFEROS FILONEANOS

### **Conceituação**

O termo matéria carbonácea é aqui empregado para designar todas as substâncias que apresentam o carbono como seu principal constituinte, tais como o carvão, betumen, querogênio e grafita. Além do carbono, estas substâncias podem conter quantidades variáveis de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre etc., assim como podem mostrar diferentes graus de cristalinidade, a depender dos processos geológicos a que foram submetidas (e.g. metamorfismo e deformação).

Depósitos auríferos filoneanos são abordados neste trabalho, como aqueles em que as zonas mineralizadas estão representadas por sistemas de veios, vénulas e/ou brechas hidráulicas, geralmente hospedadas em litologias afetadas por deformação cisalhante. Estes depósitos são considerados em termos econômicos, como exclusivamente de ouro (*gold-only* - Phillips, 1996), podendo incluir tanto aqueles hospedados em terrenos granito-greenstone Pré-cambrianos, quanto em sequências turbidíticas Pré-cambrianas e Paleozóicas (*Turbidite-hosted* ou *Slate belt-type* - Foster, 1991), assim como os hospedados em sedimentos clástico-químicos (*Sediment disseminated* - Arehart, 1996).

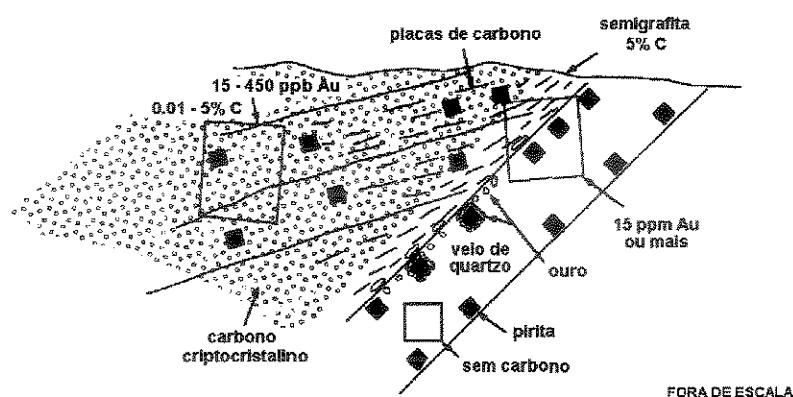
### **Distribuição espacial**

Uma feição bastante comum, embora não universal, em mineralizações auríferas filoneanas é a associação direta ou indireta com litotipos ricos em matéria carbonácea ou carbonosa. A freqüência relativa desta associação pode ser demonstrada pela Tabela 2.1, que lista depósitos auríferos de diferentes categorias e idades, nos quais a matéria carbonácea ou unidades carbonáceas ocorrem diretamente relacionadas às zonas mineralizadas.

**Tabela 2.1.** Depósitos de ouro que apresentam a matéria carbonácea ou unidades carbonáceas diretamente relacionadas com as zonas mineralizadas.

Unidade Geotectônica	Minas/Distritos Auríferos	Idade das Rochas Encaixantes	Referências
<b>África</b>			
Craton Birimian	Witwatersrand	Arqueano	Zumberge <i>et al.</i> , 1978
	Prestea	Proterozóico Inferior	Hammond & Shimazaki, 1994
	Ashanti	Proterozóico Inferior	Munin <i>et al.</i> 1996
	Sabie-Pilgrim's Rest	Proterozóico Inferior	Harley & Charlesworth, 1994
<b>Austrália</b>			
Craton Yilgarn	Kalgoorie	Arqueano	Phillips, 1986
	Norseman-Wiluna	Arqueano	Barley & Groves, 1990
<b>Brasil</b>			
Craton do São Francisco	Jacobina	Proterozóico Inferior	Horscroft, 1986
	<i>Greenstone Belt do Rio Itapicuru:</i>		
	Fazenda Brasileiro	Proterozóico Inferior	Teixeira, 1993; Alves da Silva <i>et al.</i> , 1995
	Fazenda Maria Preta	Proterozóico Inferior	Teixeira, 1993; Alves da Silva <i>et al.</i> , 1995
	Mari	Proterozóico Inferior	Teixeira, 1993; Alves da Silva <i>et al.</i> , 1995
	Fazenda Canto	Proterozóico Inferior	Teixeira, 1993; Alves da Silva <i>et al.</i> , 1995
	<i>Greenstone Belt Rio das Velhas:</i>		
	Raposos	Arqueano	Godoy, 1994
	São Bento	Arqueano	Alves, 1995
	Cuiabá	Arqueano	Vieira, 1992
Craton Amazônico	Carapato	Proterozóico Inferior	Souza Filho, 1991
	<i>Supergrupo Minas:</i>		
	Passagem	Proterozóico Inferior	Vial, 1988
	<i>Greenstone Belt Crixás</i>		
	Mina III	Arqueano	Yamaoka & Araújo, 1990
Craton Amazônico	Meia-Pataca	Arqueano	Magalhães <i>et al.</i> , 1988
	<i>Província Carajás</i>		
	Serra Pelada	Arqueano	Meireles & Silva, 1988
<b>Canadá</b>			
Província Superior	Dome	Arqueano	Ferguson <i>et al.</i> , 1968
	Hoyle Pond	Arqueano	Downes <i>et al.</i> , 1984
	Kerr Addison	Arqueano	Kishida, 1984
	McIntyre-Hollinger	Arqueano	Wood <i>et al.</i> , 1986
	Owl Creek	Arqueano	Coad <i>et al.</i> , 1986
	Total Erickson	Paleozóico	Sketchley & Sinclair, 1991
<b>Reino Unido</b>			
Welsh Basin	Dolaucothi	Paleozóico Médio	Annelis & Roberts, 1989
	Dolgellau	Paleozóico Inferior	Bottrell <i>et al.</i> , 1988
<b>SW dos EUA</b>			
Great Basin	Alligator Ridge	Mesozóico	Ilchik <i>et al.</i> , 1986
	Carlin	Mesozóico	Radtke & Scheiner, 1970
	Getchell	Mesozóico	Berger, 1980
	Jerritt Canyon	Mesozóico	Birak, 1986

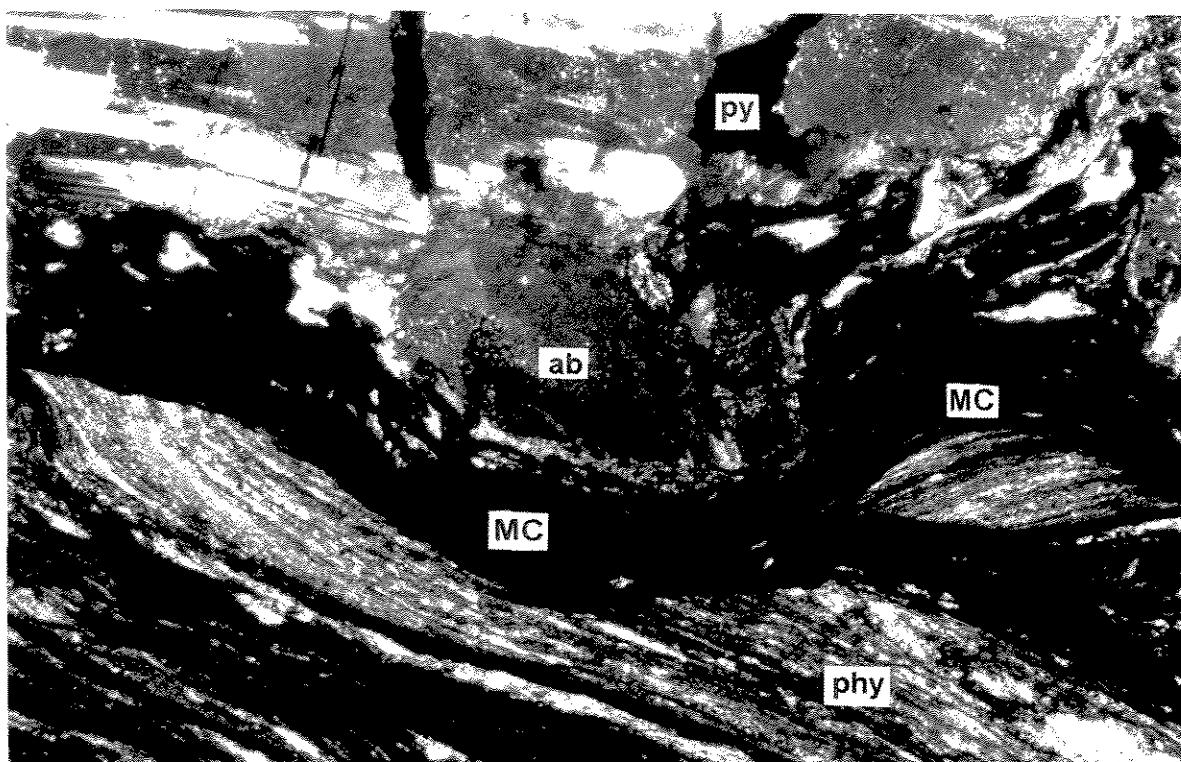
Nestes depósitos, onde litotipos carbonáceos cisalhados e alterados hidrotermalmente estão hospedando a mineralização, o ouro concentra-se preferencialmente na interface entre o veio de quartzo e domínios ricos em matéria carbonácea, podendo ocorrer associado ou não a sulfetos, que por sua vez também se concentram geralmente nesta interface. A Figura 2.1 ilustra esta associação e mostra o comportamento dos teores de ouro em relação às concentrações de carbono em rochas carbonáceas submetidas à deformação cisalhante e alteração hidrotermal.



**Figura 2.1.** Relação entre teores de ouro e concentrações de carbono em rochas carbonáceas cortadas por veios de quartzo mineralizados, distrito de Timmins, Canadá (modificado de Springer, 1985).

Unidades carbonáceas como hospedeiras de mineralizações auríferas filoneanas, ou diretamente associadas a estas, são geralmente sedimentos clásticos, tufáceos ou aglomeráticos, pertencentes a seqüências grauváquicas ou turbidíticas. A mineralogia das rochas carbonáceas depende em parte da litologia primária (protólito), porém assembléias minerais compostas por quartzo, carbonato, filossilicatos e sulfetos são predominantes. Em domínios de zonas de cisalhamento, estas unidades carbonáceas, em contato com outros litotipos, fornecem um contraste reológico mais efetivo e atuam como locais de alta taxa de deformação, o que facilita a formação de estruturas favoráveis à circulação de fluidos hidrotermais (Wilson & Ruckridge, 1987). Nestes casos, a matéria carbonácea ocorre geralmente ao longo da foliação principal na forma de agregados mal definidos, apresentando dimensão igual ou menor a 20 µm, ou na forma de filmes milimétricos, que se

ramificam em padrão anastomosado na matriz milonítica/filonítica de rocha. Isto sugere uma contemporaneidade entre a precipitação da matéria carbonácea e a formação das rochas. Estes filmes carbonáceos também podem truncar a foliação milonítica da matriz ou mesmo deslocar outros filmes carbonáceos alinhados ao longo de superfícies S e/ou C, demonstrando sua capacidade de sofrer remobilizações para diversos sítios microestruturais durante a deformação cisalhante progressiva (Xavier, 1991) (Figura 2.2).



**Figura 2.2.** Filmes carbonáceos separados da matrix filonítica (phy) durante deslocamento ao longo da banda de cisalhamento. Observa-se truncamento de bandas carbonáceas presentes na foliação principal por níveis remobilizados de matéria carbonácea. ab = albita; py = pirita. Campo de visão = 2 mm. (147) FRAII 20-56,59 m (segundo Xavier, 1991).

Xavier e Foster (1991) observaram, para o caso do depósito Fazenda Maria Preta, Greenstone Belt do Rio Itapicuru, que os sulfetos de ferro (arsenopirita, pirita, pirrotita etc.) e ouro estão hospedados ou envoltos por sítios microestruturais onde a matéria carbonácea está particularmente concentrada, notadamente bandas de cisalhamento em filonitos, ou mesmo adjacentes a estilolitos em veios de quartzo.

Com base nestas relações, estes autores concluíram que o papel da matéria carbonácea foi crítico tanto na evolução tectônica das zonas de cisalhamento, como na precipitação do metal. As bandas carbonáceas também podem hospedar concentrações apreciáveis de rutilo, turmalina, fosfatos de cério e lantâno e apatita (Xavier, 1991).

### ***Transporte e mecanismos de deposição***

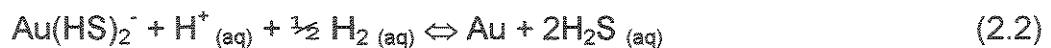
No caso de uma grande parcela de depósitos auríferos como os aqui considerados, a paragênese sulfetada é dominada por pirita, arsenopirita e pirrotita, o que denota o caráter relativamente redutor do fluido mineralizante. Nestas condições, estudos experimentais têm demonstrado que o transporte do ouro ocorre na forma de tio-complexos (e.g.  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ ; Seward, 1984, 1991).

A precipitação do ouro causada pela remoção de  $\text{S}^{2-}$  do tio-complexo para a formação de sulfetos de ferro (e.g. pirita, arsenopirita, etc.) é considerada como um mecanismo eficiente, no caso de depósitos de ouro hospedados por rochas que contenham alta razão  $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ , como formações ferríferas e rochas ígneas de composição máfica (Phillips et al., 1991; Groves & Foster, 1991; Colvine et al., 1988). Entretanto, este mecanismo não pode ser considerado para explicar a precipitação do ouro no caso de depósitos hospedados em sedimentos carbonáceos (sedimentos tufáceos, seqüências grauváquicas ou turbidíticas), onde o ferro da rocha encaixante, quando presente, geralmente está na forma de sulfetos e, portanto, em equilíbrio com fluidos hidrotermais (Naden & Shepherd, 1989). No contexto dos depósitos pesquisados, a precipitação do ouro pode ser explicada como resposta a um ou uma combinação de vários mecanismos, dentre os quais podemos citar:

- (i) Decréscimo da  $f\text{O}_2$  do fluido durante a interação fluido-matéria carbonácea propiciando a incorporação de substâncias que contenham H, como por exemplo:



(ii) A incorporação de CH<sub>4</sub> ao fluido a partir da interação com sedimentos portadores de matéria carbonácea pode favorecer o processo de imiscibilidade. Durante este processo ocorre a liberação compostos como H<sub>2</sub>S para a fase vapor do fluido, provocando desestabilização de tio-complexos e, consequente precipitação do ouro (Naden & Shepherd, 1989):



(iii) Unidades carbonáceas devido a sua impermeabilidade podem atuar apenas como uma barreira física, propiciando o aumento da pressão do fluido até ocasionar o fraturamento hidráulico. Adicionalmente, a redução da pressão durante o processo de fraturamento hidráulico pode gerar imiscibilidade e, por conseguinte, também precipitar ouro.

(iv) A matéria carbonácea em contato com soluções hidrotermais de alta temperatura pode agir como carbono ativado. Neste processo, as partículas de ouro são adsorvidas pela matéria carbonácea e se precipitam na superfície da mesma (McDougall & Hancock, 1981; Dissanayake & Rupasinghe, 1992).

## ASPECTOS GENÉTICOS

### *Geoquímica de isótopos estáveis*

Os trabalhos utilizando isótopos estáveis leves tem crescido sobremaneira no âmbito das geociências. Cada vez mais esta sistemática vem sendo empregada no estudo de depósitos minerais. Seja na identificação de fontes dos elementos, restrições das condições físico-químicas ou mecanismos de precipitação mineral, até como guias de exploração (Colvine *et al.* 1988; Nesbitt, 1996; Oberthür *et al.*, 1996). Esta metodologia tem sido fundamental na interpretação de processos

geológicos, indispensável à formulação de modelos metalogenéticos para os depósitos minerais.

A sistemática da geoquímica de isótopos estáveis abrange o estudo das variações na composição isotópica de alguns elementos, entre eles C, H, O, S, N, etc., presentes nas substâncias naturais. Estas variações são apresentadas em função da razão entre o isótopo mais pesado (raro) e o isótopo mais leve (comum). A razão isotópica ( $\delta$  - del) de um elemento é determinada comparativamente em relação à substâncias padrões conhecidas, sendo expressa em partes por mil ( $^{\circ}/_{\text{o}}$  ou per mil).

### ***Isótopos estáveis de carbono***

Dentre os elementos de interesse desta pesquisa, o carbono ( $Z=6$ ) possui dois isótopos estáveis:  $^{12}\text{C}$  (98.892 % - comum) e  $^{13}\text{C}$  (1.108 % - raro); existe ainda um nuclídeo radioativo de vida curta ( $^{14}\text{C}$ ), que ocorre apenas em quantidades traço. Na natureza, este elemento pode ser encontrado como espécies reduzidas (diamante, grafita,  $\text{CH}_4$ , carvão e petróleo), espécies intermediárias ( $\text{CO}$ ) e espécies oxidadas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ ).

A determinação da composição isotópica do carbono em materiais geológicos (e.g. carbonatos,  $\text{CO}_2$  em fluidos hidrotermais e matéria carbonácea) é expressa em termos do  $\delta^{13}\text{C}$ , em relação ao padrão internacional PDB (belemnita da Formação Pee Dee, na Carolina do Sul - EUA), utilizando-se a seguinte equação (Faure, 1986):

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{amostra})} = \frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{(\text{amostra})} - {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{(\text{padrão})}}{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{(\text{padrão})}} \times (10^3) \quad (2.3)$$

## A origem do carbono

### - O Carbono da matéria carbonácea

Com relação à fonte, o carbono presente na matéria carbonácea pode ser originaria a partir de: (i) uma fonte biogênica (Wilson & Rucklidge, 1987; Springer, 1985) ou (ii) uma fonte não-biogênica (Downes *et al.*, 1984; Rumble III *et al.*, 1986). No primeiro caso, as algas, bactérias e restos orgânicos vão originar a matéria carbonácea (*lato sensu*). No outro, a matéria carbonácea é produto de fluidos magmáticos/hidrotermais portadores de compostos carbônicos capazes de precipitar o carbono quando atingida determinadas condições físico-químicas.

Independente de sua origem, a matéria carbonácea sofre mudanças em sua composição química e estrutura cristalina com o aumento do grau metamórfico, sendo convertida em grafita nas rochas metamórficas de alto grau (Buseck & Bo-Jun, 1985).

Segundo Taylor (1971), a importância da matéria carbonácea no contexto de gênese de minério advém da sua influência sobre as condições físico-químicas (e.g. Eh, pH) dos sistemas hidrotermais envolvidos na formação da mineralização. Os produtos de sua reação -- especialmente CO<sub>2</sub> -- podem ser incorporado aos fluidos, os quais são responsáveis pelas mudanças na mineralogia das rochas encaixantes, expressa na forma das assembléias de alteração hidrotermal. Dentre estes minerais destacam-se os carbonatos, os quais devido à variação da composição isotópica do carbono, podem funcionar como um traçador potencial para a(s) fonte(s) de carbono dos fluidos hidrotermais mineralizantes (Ohmoto & Rye, 1979).

### - O Carbono do fluido mineralizante

Os fluidos hidrotermais envolvidos na formação de mineralizações auríferas filoneanas, geralmente apresentam em sua composição substâncias constituídas por espécies de carbono, principalmente CO<sub>2</sub> e de forma mais subordinada o CH<sub>4</sub>. O CO<sub>2</sub> contido nestes fluidos pode originar-se a partir de: (i) uma fonte magmática, (ii) oxidação ou hidrólise de carbono reduzido representado por compostos

orgânicos em rochas sedimentares ou grafita em rochas metamórficas e ígneas; e (iii) dissolução e lixiviação de minerais de carbonato (marinhos ou sedimentares) pré-existentes. Cada uma dessas fontes pode contribuir com carbono de diferentes composições isotópicas para as soluções hidrotermais (Ohmoto & Rye, 1979).

Os principais reservatórios de carbono considerados para os fluidos hidrotermais apresentam composições isotópicas distintas, a saber: (i) CO<sub>2</sub> magmático apresenta valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre -5 a -7 ‰ (Colvane et al., 1988), (ii) carbono reduzido representado compostos orgânicos de origem biogênica em rochas sedimentares e metamórficas têm valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre -10 a -50 ‰ (média de -26 ‰ - Schidlowski, 1988), (iii) carbonatos de proveniência marinha exibem valores médios de  $\delta^{13}\text{C}$  próximos a 0 ‰ (Faure, 1986). Porém, cabe ressaltar que os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  podem também variar em sistemas hidrotermais devido a mudanças nos parâmetros físico-químicos dos fluidos (tais como: T,  $f\text{O}_2$ , P, pH).

No cenário das mineralizações auríferas filoneanas, dados de isótopos de  $^{13}\text{C}$  têm sugerido fortemente que a matéria carbonácea que ocorre associada ao ouro nos depósitos hospedado por seqüências de rochas metavulcânicas e metassedimentares é de origem biogênica, ao passo que o CO<sub>2</sub> do fluido teria uma proveniência mantélica, magmática ou metamórfica (Groves et al., 1988; Nisbet & Kyser, 1988; Kerrich, 1990; Xavier, 1991).

# CAPÍTULO 3

## ARCABOUÇO GEOLÓGICO REGIONAL

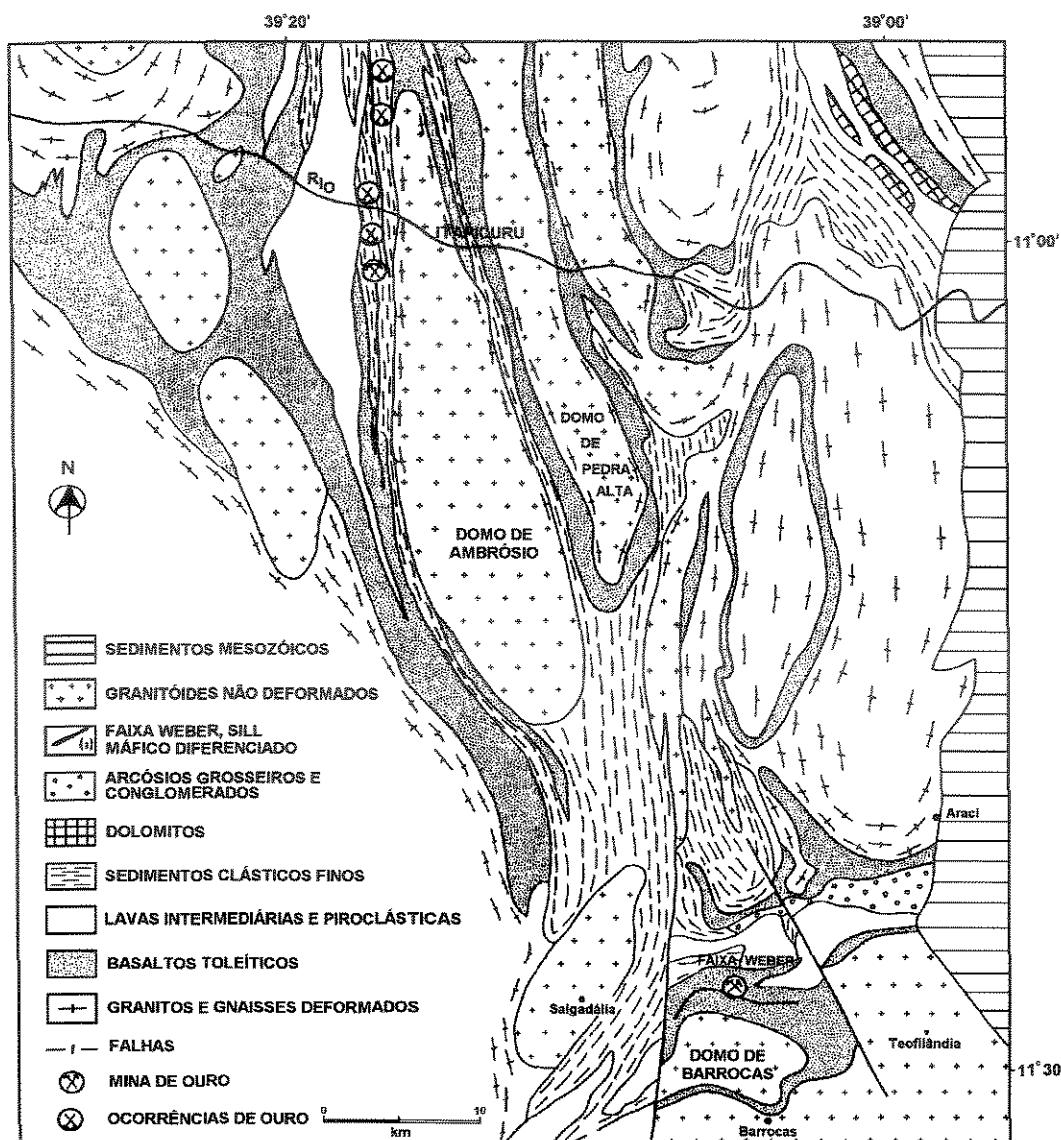
### INTRODUÇÃO

O *Greenstone Belt* do Rio Itapicuru compreende uma cinturão alongado de rochas vulcânicas e sedimentares, circundado por domos de rochas granito-gnáissicas, possuindo uma direção preferencial N-S, porém com uma inflexão E-W na porção extremo sul. Toda esta seqüência está situada na porção nordeste do Cráton do São Francisco e encravada no embasamento gnássico-migmatítico do cráton, ocupando uma área total em torno de 7.500 km<sup>2</sup> (Figura 3.1).

### SUBDIVISÃO LITOESTRATIGRÁFICA

Mascarenhas (1973) foi quem primeiro reconheceu nestes terrenos feições geotectônicas semelhantes às do tipo *greenstone belts* arqueanos de cráticos existentes em outras partes do mundo. Mascarenhas (1979) denominou o anteriormente definido Complexo Metamórfico Serrinha, de *Greenstone Belt* de Serrinha. As rochas supracrustais do *greenstone* foram divididas em três domínios litológicos por Kishida (1979). Coube a Kishida e Riccio (1980) a denominação de *Greenstone Belt* do Rio Itapicuru. Os três domínios que compõem o *Greenstone Belt* do Rio Itapicuru, também caracterizados por Silva (1984, 1987; *apud*. Schrank & Silva, 1993), são os seguintes:

(i) Domínio Vulcânico Máfico (DVM) - Esta unidade basal consiste predominantemente de derrames máficos com feições texturais e estruturais diversas (*pillows*), englobando basaltos maciços, porfiríticos e variolíticos, tuhos máficos, brechas de fluxo, além de intercalações sedimentares químicas (formações ferríferas bandadas e *cherts*) e filitos grafíticos.



**Figura 3.1 - Mapa geológico do Greenstone Belt do Rio Itapicuru com localização dos depósitos de ouro Fazenda Canto (FC) e Fazenda Maria Preta (FMP), além da Mina Fazenda Brasileiro (modificado de Reinhardt & Davison, 1990).**

(ii) Domínio Vulcânico Félsico (DVF) - Compreende um conjunto de rochas de composição andesítica e dacítica, sobrejacente à unidade basal, consistindo de lavas, rochas piroclásticas e rochas epiclásticas, além de rochas quartzo dioríticas, de natureza subvulcânica.

(iii) Domínio Sedimentar (DS) - No topo da seqüência supracrustal encontram-se rochas sedimentares clásticas, de origem predominantemente vulcânica epiclástica, com estruturas sedimentares indicativas de uma natureza

turbidítica, além de sedimentos tipo formação ferrífera bandada, formações manganesíferas, *cherts* laminados, *cherts* ricos em albita e rochas cálciosilicáticas.

Todo esse conjunto de rochas supracrustais encontra-se intrudido por corpos plutônicos foliados de várias gerações, sin-tectônicos e pós-tectônicos, de composição tonalítica a granodiorítica. Estes *plutons* mostram em mapa uma forma elíptica, com eixo maior variando de algumas centenas de metros até 50 km, exceto na porção mais a sul, onde o Domo de Barrocas exibe uma forma mais irregular, com seu eixo maior orientado segundo a direção E-W (Alves da Silva *et al.*, 1993). No geral, a parte central dos domos apresenta textura granítica, ao passo que as margens são gnáissicas com bandamento composicional bem desenvolvido. A deformação ao longo das margens indica que houve alguns deslocamentos entre o domos e as supracrustais sobrejacentes após a solidificação das rochas intrusivas (Kishida *et al.*, 1991).

## DEFORMAÇÃO

Jardim de Sá (1982) e Teixeira (1985) revelaram que a seqüência vulcanossedimentar do *Greenstone Belt* do Rio Itapicuru encontra-se intensamente dobrada, em padrões estruturais complexos, produzidos em um mínimo de quatro fases de deformação dúcteis, seguidas de um fase de tectônica frágil.

Alves da Silva e Matos (1991) reconheceram apenas dois eventos deformacionais afetando as supracrustais e o embasamento gnáissico-migmatítico do *Greenstone Belt* do Rio Itapicuru:

(i) O evento **D<sub>1</sub>**, no qual são reconhecidas as fases **F<sub>1</sub>** e **F<sub>2</sub>**.

- Fase **F<sub>1</sub>**: corresponde a uma tectônica tangencial de esforços compressivos E-W, relacionada ao fechamento da bacia, que deu origem a zonas de cisalhamento de trend N-S.

- Fase **F<sub>2</sub>**: estaria relacionada à colocação de granitóides sin-tectônicos, gerando uma sucessão de anticlinais e sinclinais apertados, com vergência para leste.

(ii) O evento  $D_2$ , corresponderia a um dobramento de grande amplitude, com comprometimento das rochas gnáissicas e migmatíticas que circundam as supracrustais. O fechamento (charneira) dessa dobra estaria na parte sul da seqüência (Faixa Weber), onde o *trend* regional N-S desaparece dando lugar a um *trend* E-W.

## METAMORFISMO

Estudando a porção noroeste do *Greenstone Belt* do Rio Itapicuru, Silva (1984, 1987; *apud*. Schrank & Silva, 1993) reconheceu três eventos metamórficos distintos:

(i) O evento  $M_1$ , de natureza hidrotermal, responsável pela hidratação e oxidação das rochas vulcânicas, está relacionado a metamorfismo de assoalho oceânico;

(ii) O evento  $M_2$ , de caráter regional, está relacionado a intrusões de domos granito-gnáissicos, sin-tectônicos (sin- $F_2$ , segundo Alves da Silva e Matos, 1991) que promoveram um metamorfismo dinamotermal das rochas supracrustais, resultando num zoneamento metamórfico. Uma paragênese do fácie xisto verde exibida na parte central dessas rochas grada para uma paragênese do fácie epidoto-anfibolito até o fácie anfibolito nas bordas dos *plutons*. O segundo evento superimpôs-se ao evento anterior, obliterando várias evidências da sua ocorrência.

(iii) O evento  $M_3$ , de natureza termal, está relacionado a pequenos corpos magmáticos intrusivos tardi a pós-tectônicos, que geralmente apresentam auréolas de contato do fácie hornblenda-hornfels em suas bordas.

A Tabela 3.1 apresenta as associações mineralógicas desses eventos metamórficos nas rochas maficas do *Greenstone Belt* do Rio Itapicuru, juntamente com as estimativas de pressão (P) e temperatura (T) obtidas por Silva (1984).

**Tabela 3.1** - Associações minerais para o metamorfismo das rochas máficas do *Greenstone Belt* do Rio Itapicuru e suas condições de P-T estimadas (segundo Silva, 1984).

Evento metamórfico	Fácies	Assembléia Mineral	P (kbars)	T (°C)
M <sub>1</sub> (assoalho oceânico)	Xisto Verde	Cl-ab-ca-qz-ep-hm-lx	0.2	< 400
M <sub>2</sub> (regional)	Xisto Verde	Cl-ab-ca-qz-ep-hm	2-4	400-600
	Ep-anfibolito	Ac-ab-ca-qz-ep-cl-hm		
	Hb-anfibolito	Hb-lb-ad		
	Hb- <i>hornfels</i>	Hb-ad-al		
M <sub>3</sub> (contato)	Hb- <i>hornfels</i>	Hb-ad	< 2	500-600

Abreviações: ab = albita, ac = actinolita, ad = andesina, al = almandina, ca = calcita, cl = clorita, ep = epidoto, hb = hornblenda, hm = hematita, lb = labradorita, lx = leucoxênio, qz = quartzo.

## GEOCRONOLOGIA

A idade do *Greenstone Belt* do Rio Itapicuru foi inicialmente inferida pelos primeiros pesquisadores como sendo arqueana, baseados na similaridade litogegeoquímica e estrutural com outros terrenos *greenstone* mundialmente conhecidos, cuja idade é reconhecidamente arqueana. Brito Neves *et al.* (1980) obtiveram idade de 2,1 Ga para metavulcânicas félscicas da porção sul do *greenstone* utilizando o método Rb-Sr. Essas mesmas rochas foram datadas pelo método Pb-Pb por Gaál *et al.* (1987; *apud*. Schrank & Silva, 1993) fornecendo idades de 2,1 Ga. Tais idades foram interpretadas como idades de cristalização da rocha, sugerindo uma idade Proterozóica Inferior para a deposição da seqüência vulcanossedimentar do Rio Itapicuru. Brito Neves *et al.* (1980) obtiveram para intrusivas graníticas e migmatitos das porções oeste e sul do *greenstone* idades Rb-Sr de 2,1 Ga. Datações U-Pb de duas amostras coletadas em rochas da Mina Fazenda Brasileiro descritas por Figueiredo (1987; *apud*. Teixeira, 1993) como metagabro, forneceram idades de 2,0 Ga.

O conjunto de dados isotópicos acima, aliado às datações dos vários corpos intrusivos, por exemplo: Ambrósio (1,9 Ga; Rb-Sr), Poço Grande (2,0 Ga), Nordestina (2,0 Ga; Rb-Sr) e Santa Luz (2,1 Ga; U-Pb), vem posicionar o Greenstone Belt do Rio Itapicuru no Paleoproterozóico (Teixeira, 1993).

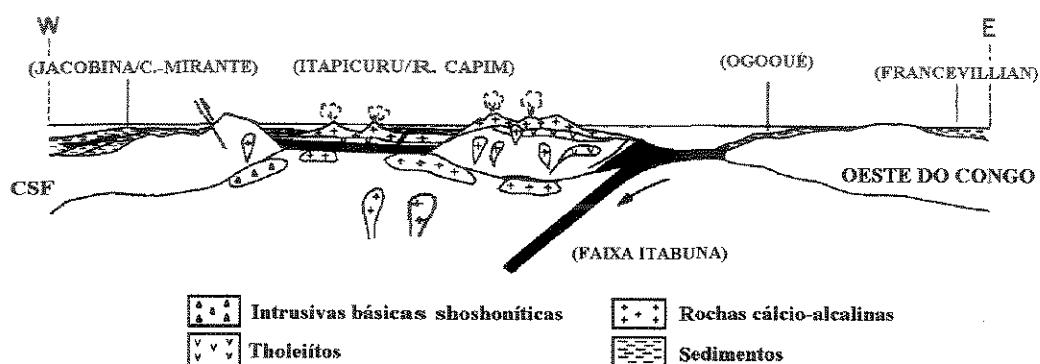
O hidrotermalismo atuante na mina Fazenda Brasileiro foi datado através do método Ar-Ar (concentrado de biotitas) por Vasconcelos e Becker (1993). O intervalo de 2.031-2.086 Ma obtido, reflete a idade de formação da mineralização.

Datações U-Pb obtidas em zircões de enclaves migmatíticos no Domo de Ambrósio (vide Figura 3.1) apresentaram valores de 2,9 Ga, sugerem a existência de uma embasamento siálico mais antigo para a seqüência greenstone do Rio Itapicuru. Gaál *et al.* (1987; *apud*. Davison *et al.*, 1988) também obtiveram idade arqueana para gnaisses altamente deformados da zona de margem do Domo de Ambrósio, os quais foram interpretados como sendo um xenólito oriundo de níveis crustais mais profundos.

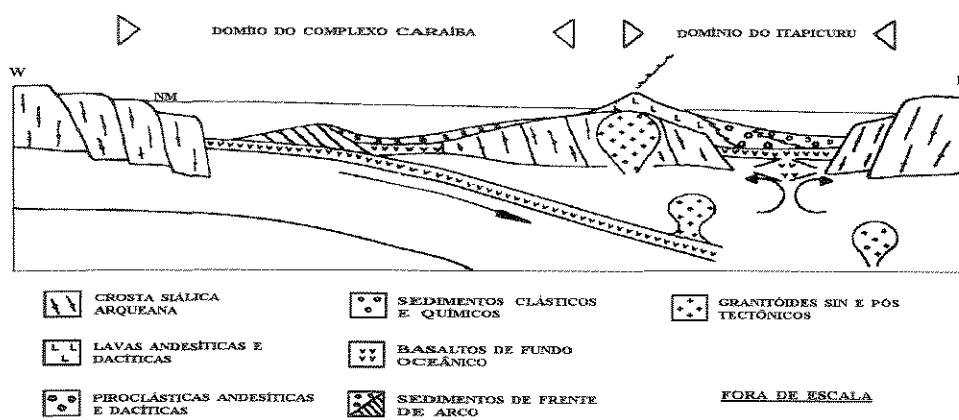
## AMBIÊNCIA GEOTECTÔNICA

Um modelo de evolução similar ao das modernas bacias *back-arc* ensiática tem sido proposto para a seqüência vulcanossedimentar do Rio Itapicuru (Silva 1990, 1991), Schrank e Silva (1993) e Figueiredo (1989; *apud*. Teixeira & Figueiredo, 1991). Segundo estes autores, a seqüência supracrustal teria se formado numa bacia do tipo *back-arc* do Paleoproterozóico (2,5-2,16 Ga), construída sobre um embasamento continental arqueano (2,9 Ga), em decorrência de uma colisão/subducção de uma placa oceânica contra uma margem continental. Segundo Silva (1987) houve inicialmente a extrusão de magmas basálticos toleíticos (Domínio Vulcânico Máfico) seguido da instalação de arco magmático de natureza cálcio-alcalina (Domínio Vulcânico Félsico) e passagem transicional para um pacote de rochas sedimentares (Domínio Sedimentar). Todo esse pacote vulcanosedimentar, após o fechamento do oceano e colisão continental, foi deformado e metamorfizado no fácies xisto verde. Nas proximidades dos domos granito-gnáissicos o grau metamórfico se torna mais elevado chegando a alcançar o fácies anfibolito.

Quanto à vergência da zona de subducção, ainda há controvérsia. Figueiredo (1989; *apud*. Teixeira & Figueiredo, 1991), propõe num modelo integrado uma subducção para oeste, apoiando-se em dois fatos: (i) ausência de vulcânicas félscicas a intermediárias no Grupo Jacobina, esperadas como decorrência dos estágios de fechamento de grandes bacias; (ii) área fonte a leste para seus sedimentos (Figura 3.2). Silva (1991) propõe uma vergência para leste (Figura 3.3) com base em três aspectos: (i) zonalidade faciológica do vulcanismo cálcio-alcalino, com lavas predominando a oeste, passando a leste para rochas piroclásticas, vulcânicas epiclásticas e, por fim, vulcanoquímicas; (ii) aumento progressivo do grau metamórfico para oeste; (iii) natureza e distribuição espacial de sedimentos apontando para a existência de um arco vulcânico a oeste, o qual foi mais dissecado na porção sul do greenstone (Lebede & Hoppe, 1990).



**Figura 3.2 -** Modelo de evolução geotectônica no Proterozóico Inferior para o setor nordeste do Greenstone Belt do Rio Itapicuru (segundo Figueiredo 1989; *apud*. Teixeira & Figueiredo, 1991).



**Figura 3.3 -** Proposta de um modelo de evolução geotectônica para o Greenstone Belt do Rio Itapicuru, Bahia (segundo Silva, 1991).

## CAPÍTULO 4

### FLUIDOS HIDROTERMAIS E MINERALIZAÇÃO

#### INTRODUÇÃO

Este capítulo trata de estudos petrográficos, análises de química mineral, inclusões fluidas e isótopos estáveis realizados em zonas mineralizadas do depósito de ouro Fazenda Canto, no setor sul do *Greenstone Belt* do Rio Itapicuru, NE do Brasil. A escolha do depósito Fazenda Canto para estes estudos deveu-se ao fato das zonas mineralizadas estarem hospedadas por litologias carbonáceas (metassedimentos e metavulcanoclásticas), possibilitando assim explorar o tema da pesquisa desta dissertação.

A química mineral, particularmente a da arsenopirita e clorita da paragênese de minério, combinada com o estudo de inclusões fluidas em quartzo de veios auríferos (microtermometria e microespectroscopia Raman), permitiram caracterizar a composição dos fluidos e suas condições físico-químicas ( $T$ ,  $P$  e  $fO_2$ ) durante o evento mineralizante.

Os resultados de  $\delta^{13}C$  e  $\delta^{18}O$  obtidos em rochas afetadas pela carbonatação e separados de carbonatos de veios, forneceram elementos para sugerir fontes potenciais para estes constituintes nos fluidos hidrotermais mineralizantes, assim como especular sobre o possível papel da matéria carbonácea na formação da mineralização aurífera no depósito Fazenda Canto. O conjunto dos resultados alcançados é apresentado, a seguir, na forma de um artigo (a ser submetido).

## **PALEO-FLUIDS AND GOLD DEPOSITION IN THE FAZENDA CANTO DEPOSIT, RIO ITAPICURU GREENSTONE BELT, NE BRAZIL.**

Gilberto de Lima Pereira Silva and Roberto Perez Xavier  
Departamento de Metalogênese e Geoquímica, IG/UNICAMP  
gilsilva@hotmail.com and xavier@ige.unicamp.br

### **ABSTRACT**

The Fazenda Canto gold deposit lies within a E-W regional-scale shear zone domains located in a greenschist facies metamorphosed volcano-sedimentary sequence in the southern portion of the Paleoproterozoic Rio Itapicuru greenstone belt, NE Brazil. The deposit is composed by a lower unit predominantly of metasediments and an upper unit of metavolcanics with interbedded sediments. The intermediate unit which host the mineralization consists of carbonaceous volcaniclastics rocks with quartz veins. Hydrothermal alteration is expressed by carbonatization and chloritization pervasive of sheared intermediate volcanic, volcaniclastic, and sub-volcanic rocks. The ore bodies are mainly shear quartz veins hosted by or directly associated with highly deformed carbonaceous volcaniclastics, breccia and stockwork systems.

Gold generally occurs as free particle or closely associated with sulfides (particularly arsenopyrite) into carbonaceous zones. It is usually fine grained and occurs along grain boundaries, as inclusions and in fractures within the ore minerals. The gold grains analyzed contain 91% wt Au, 7 % wt Ag, and less than 2 % wt of Fe, S, Sb, Bi, As, and Co in average. Arsenopyrite, pyrrhotite, pyrite, chalcopyrite, and ilmenite are the metallic phases related to gold.

The fluid associated with the gold mineralization was  $H_2O-CO_2$  in composition. The quartz veins are largely dominated by primary, pseudosecondary and secondary, populations of  $CO_2$ -rich inclusions (Type 1), whereas primary groups of low salinity (<5 wt% eq. NaCl)  $H_2O-CO_2$  ( $\pm CH_4 \pm N_2$ ) inclusions (Type 2) comprise the dominant inclusion type in only a few veins. The  $ThCO_2$  ( $L-V \rightarrow L$ ) data indicated a

almost coincident narrow range in the CO<sub>2</sub> density (0.64 to 0.91 g/cm<sup>3</sup>) for Type 1 inclusions and Type 2 inclusions (-57.2 °C and -57.6 °C). The mineralizing fluid exhibits features suggesting contamination of volatiles such as CH<sub>4</sub> ± N<sub>2</sub> ± H<sub>2</sub>S, or post-depositional leakages.

Chlorite geothermometer and sulfide paragenesis (arsenopyrite-pyrite-pyrrhotite) indicate a temperature of gold deposition between 390 °C to 491 °C, with estimated pressures of 2.4 to 4.6 kbars. Calculated values of *fO*<sub>2</sub> between 10<sup>-23</sup> and 10<sup>-28</sup> bar revealed the nature relatively reducing of the mineralizing fluids. Under such conditions, the gold was transported mainly as bisulfide complex by the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (Type 1) fluid. In such conditions, gold deposition occurred in response to fluid immiscibility during fluid-carbon interaction which caused variations in *fO*<sub>2</sub> and *fS*<sub>2</sub> of the fluid.

The stable isotopes of <sup>13</sup>C and <sup>18</sup>O values obtained for carbonates from Fazenda Canto deposit ranged of -4.8 ‰ to -8.9 ‰ and +6.9 ‰ to +12.7 ‰, respectively. The calculated δ<sup>13</sup>C compositions of CO<sub>2</sub> derived by the oxidation or hydrolysis of the carbonaceous matter, applying the equilibrium calcite - graphite fractionation, yield δ<sup>13</sup>C values in the range -9.3 ‰ to -12.8 ‰ at 390 °C - 491 °C. These calculated δ<sup>13</sup>C values are lower than those obtained from carbonates of the Fazenda Canto gold deposit (-4.8 ‰ to -8.9 ‰). On the other hand, the calculated δ<sup>13</sup>C compositions of CO<sub>2</sub> from paleo-fluids responsible by carbonate formation, applying the equilibrium calcite - CO<sub>2</sub> fractionation, yield δ<sup>13</sup>C values in the range -2.3 ‰ to -6.6 ‰ at 390 °C - 491 °C. Therefore, the thermal maturation process of the carbonaceous matter contributed little to changes in the chemistry and isotopic composition of the mineralizing fluid. These calculated δ<sup>13</sup>C values are compatible with the range obtained from fluid inclusions of the Fazenda Canto gold deposit (-2.8 ‰ to -4.9 ‰) and insure that carbonate alteration minerals were formed by action of fluids from a magmatic or deep metamorphic source.

## INTRODUCTION

In the Paleoproterozoic Rio Itapicuru greenstone belt (2.2 - 1.8 Ga.), NE Brazil, lode gold deposits are hosted mainly by metavolcanic and metasedimentary rocks within regional-scale shear zones. The Fazenda Canto deposit is a low-sulfide deposit and exhibits several similar characteristics to another greenstone-hosted gold deposit around the world. Among those similarities three features are present in almost all known mineralization in the Rio Itapicuru greenstone belt. Firstly, the deposits are located into major to secondary shear zones, secondly, they are invariably associated with or hosted by carbonaceous units, and finally the presence of quartz veins, which are enveloped by or associated with rocks rich in carbonate and chlorite minerals.

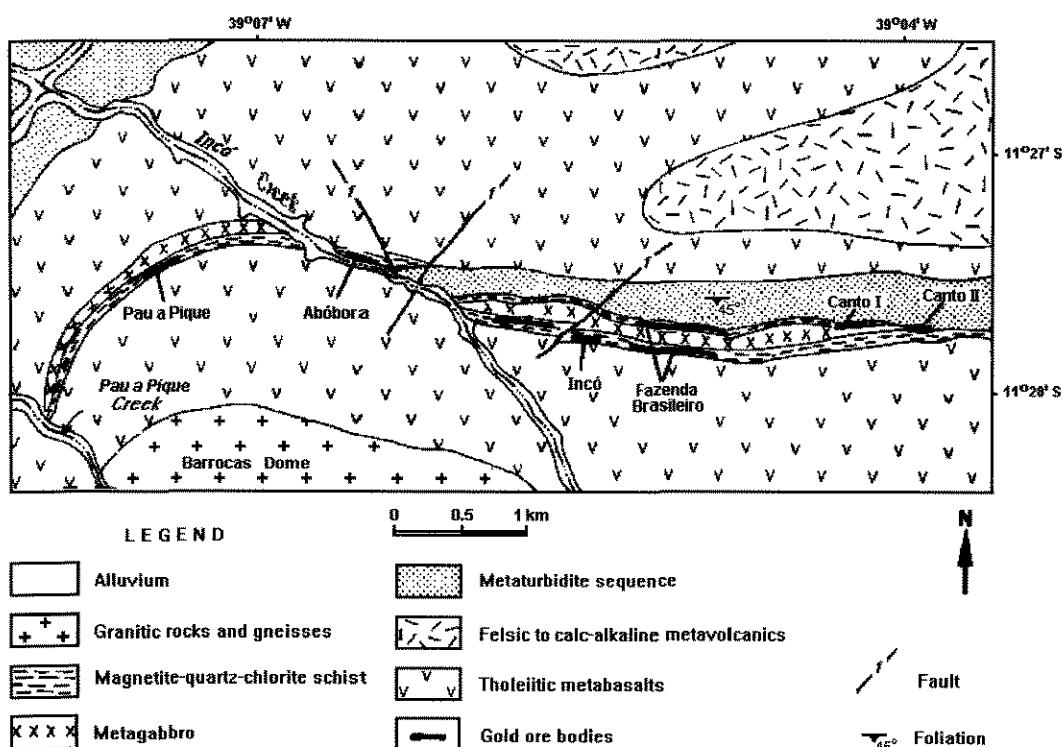
The mineralizing fluids responsible for the formation of mesothermal lode-gold deposits in granite - greenstone terrains have been generally defined as low-salinity (< 6 wt% eq. NaCl) aqueous solutions containing variable amounts of CO<sub>2</sub> (10 - 30 mol%), and subordinate amounts of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> (Colvine *et al.*, 1988; Kerrich, 1989; Groves and Foster, 1991; Ho *et al.*, 1992; Groves, 1993). Such deposits are considered to have formed in the temperature range of 250 °C and 450 °C mainly at pressures varying from 1 to 3 kbar (e.g. Groves *et al.*, 1992; Goldfarb *et al.*, 1989; Kerrich, 1989; Phillips & Powell, 1993). Other studies have also attempted to constrain the nature and origin of the mineralizing fluid as well as to interpret the processes contributing to the ore formation (Groves *et al.*, 1984; Smith *et al.*, 1984; Nesbitt *et al.*, 1986; Robert & Kelly, 1987; Bohlke, 1989; Ansdell & Kyser, 1992). In such an environment, gold is considered to be transported more efficiently as bisulfide complexes (e.g. Au(HS)<sub>2</sub><sup>-</sup>), which can destabilize and precipitate the metal as a result of the redox changes attained by the fluid phase during wallrock interactions (Groves & Phillips, 1987), cooling, fluid immiscibility or mixing of a parent H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl fluid (e.g. Robert & Kelly, 1987; Naden & Shepherd, 1989; Ridley *et al.* 1996).

The purpose of this paper is to define the physico-chemical conditions under which the ore-forming fluids transported and precipitated gold at FC deposit. This study evaluate the influence of carbonaceous matter on the chemistry of the fluid

and its role on precipitation of the gold. It also speculate on the potential sources of the constituent for the hydrothermal fluids. It is based on mineral chemistry, fluid inclusions and stable isotopic data for the ore-related mineral assemblage

## GEOLOGIC SETTING

The Fazenda Canto (FC) gold deposit is located in the Weber Belt auriferous district, southern portion of the Paleoproterozoic Rio Itapicuru Greenstone Belt (RIGB), Bahia State, NE Brazil (Figure 4.1). The deposit lies within a regional-scale shear zone, which extends about 15 km E-W and it is the second most important gold concentration found along the Weber Belt, after Fazenda Brasileiro gold deposit (Teixeira et al., 1990).



**Figure 4.1.** Simplified geologic map of the Weber Belt auriferous district in the Rio Itapicuru greenstone belt showing the location of the Fazenda Brasileiro and Fazenda Canto, two main gold-producing deposits, and minor occurrences (Pau a Pique, Abóbora) (Modified from Kishida, 1979).

This belt has been informally subdivided into three sequences, from bottom to top (Marques, 1979): Fazenda Canto, Fazenda Brasileiro, and Riacho do Incó. A fourth sequence, named Fazenda Abóbora, occurs in the northernmost part of the Weber Belt. The Fazenda Riacho do Incó Sequence is mainly represented by carbonate-chlorite schists, interpreted as tholeiitic basalt flows, and interlayerings of carbonaceous metasediments and metagabbro sills. The Fazenda Brasileiro Sequence, which host the most important gold mine of the RIGB - Fazenda Brasileiro mine, consists mainly of a differentiated metagabbro sill, represented by greenschists composed of chlorite, carbonate, quartz, plagioclase, actinolite and magnetite, and thin interlayerings of carbonaceous metapelite and metachert. The Fazenda Canto Sequence is composed of fine-grained carbonaceous metasediments, with interlayered volcanic and volcanioclastic rocks. Finally, the Fazenda Abóbora Sequence comprises a thick sequence of basalt flows, locally with thin intercalations of clastic metasediments (Kishida et al., 1991).

Also informally, the Fazenda Canto Sequence was subdivided into four lithostratigraphic sub-units, defined from top to bottom as: metabasalts/metandesites, volcanoclastics, carbonaceous metapelites or not, and a sub-unit constituted by mafic and intermediate intrusive rocks.

The gold mineralization at the FC deposit is associated with quartz veins and veinlets hosted by or closely related to highly deformed carbonaceous metavolcanoclastics and metapelites rocks (Figura 4.2), parallel or sub-parallel to the mylonitic foliation developed during syn- to late stages of D<sub>2</sub> deformation (Alves da Silva et al. 1993). Hydrothermal alteration is characterized by a widespread carbonate and chlorite halo throughout the shear zones. Carbonatization is marked by the occurrence of carbonates veinlets or aggregates disposed along or wrapped around by the foliation plane, suggesting that this type of alteration took place syntectonically in the shear zones.



**Figure 4.2.** Concordant and discordant mineralized quartz veins hosted by carbonaceous metasediments and metavolcaniclastics in the Pau a Pique area, Fazenda Canto Sequence (see Figure 4.1).

## MATERIALS AND METHODS

A total of 25 thin-polished and thin sections from representative samples of the carbonaceous host rocks and veins were investigated by conventional transmitted and reflected light petrography to identify the gold-related assemblages.

Electron-microprobe analyses of silicates, carbonates, sulfides and gold grains were done at the Superintendência de Tecnologia-CVRD in Belo Horizonte, using a Jeol Superprobe 733 microprobe. From the representative samples a total of 13 thin-polished samples were studied. Analytical totals between 98.5 - 101.71 wt% for arsenopyrite and 84.2 - 91.2 wt% for chlorite were considered in the geothermometry calculation.

A fluid inclusion study was undertaken in quartz mineral of gold-bearing vein, with the purpose of defining the P-T-V-X conditions of the paleo-fluids which infiltrated along the evolving brittle-ductile shear zones and precipitated gold at FC deposit. This study comprised the microthermometry and laser Raman microspectroscopy of fluid inclusions present in mineralized quartz veins collected along drill cores and from the open pit.

The microthermometric measurements were performed on a LINKAM THMSG 600 programmable cooling-heating stage, cooled with liquid nitrogen, and attached to a JENAPOL-ZEISS petrographic microscope. The calibration of the equipment was monitored using synthetic fluid inclusions, with known melting points. Precision is calculated as  $\pm 0.2$  °C in the temperature range of the observed phase changes. Estimated accuracy between -100 °C and -20 °C is in the order of  $\pm 0.2$  °C, whereas between -20 °C and +30 °C and above +100 °C, is placed at  $\pm 1$  °C and 5-10 °C, respectively. Isochores were calculated on the basis of Bowers and Helgeson (1985) equation of state using the MacFlincor computer program (Brown & Hagemann, 1994).

Laser Raman microspectroscopy (LRM) analyses of the non-volatile phase in selected individual fluid inclusions were performed at the Laboratório de Inclusões Fluidas of the Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) - Brazil, using a Jobin Yvon T64000 microprobe, coupled with a cooled liquid N<sub>2</sub> CCD detector. Irradiation was by the 514.5-nm line of an argon ion laser, with an output of 600 mW laser power at the source, and an integration time of 300 seconds applied during the analysis of each species.

The determination of the peak position and the peak area for the Raman signals of the inclusion volatile species was done using a computer program. The peak area, together with the experimentally-derived relative Raman cross-sections ( $\sigma$ ) of the analysed volatile species, were used on the Placzek's (1934) ratio method for obtaining relative quantitative results. An instrumental factor of 0.75 for the range of the CO<sub>2</sub> spectrum ( $2\nu_2 + \nu_1$  peaks), obtained on the calibration of the equipment using synthetic standards provided by Dr. A.M. van den Kerkhof (University of Göttingen, Germany), was also included in the calculation procedures.

Carbon and oxygen stable isotope ratios were determined on 08 samples of highly carbonated mafic volcanics and sub-volcanics and 01 calcite veinlet, all from the Fazenda Canto Sequence. Since the carbonate minerals are finely intergrown in the matrix of the carbonated lithologies, and difficult to be separated, the isotope analyses were conducted on whole-rock powders of these samples. In the case of the veinlet, calcite grains were separated by handpicking for the analyses. The analyses were performed according to conventional procedures using 100 %  $H_3PO_4$  at 25 °C for the extraction of  $CO_2$  from the carbonates (McCrea, 1950). Isotopic abundance ratios presented here are in the standard  $\delta$  notation, relative to Pee Dee belemnite (PDB) for C and to Standard Mean Ocean Water (SMOW) for O.

The isotopic analyses were performed at the Center of Excellence in Geochemistry (CENPES) of PETROBRÁS (Brazilian State Petroleum Company) in Rio de Janeiro - Brazil, and at the Laboratory of Stable Isotope of the Geological Survey of Canada, Canada. A total of nine samples were analysed.

## GOLD-RELATED ASSEMBLAGES

### ***Silicate and carbonate minerals***

Within the mineralized zones of the FC gold deposit, typical greenschist facies mineral assemblages represented by the widespread occurrence of carbonate, chlorite, biotite, and minor white mica characterize the hydrothermal alteration. In these zones, the main type of carbonates, occur in veinlets or aggregates at the vein borders and disseminated as gangue minerals close to auriferous quartz veins. Chlorite appears as: (i) irregular seams or non-oriented aggregates near arsenopyrite and (ii) seams and disseminations along the foliation or in the slivers of the wallrocks. Microprobe analyses of these ore-related minerals revealed that the main carbonate minerals are calcite and ankerite (Table 4.1), whereas chlorite is dominated by the ripidolite variety (Figure 4.3 - Table 4.2).

**Table 4.1.** - Microprobe analysis of carbonate minerals related to the mineralized zone at FC deposit.

Amostra	GP-32A	GP-32A	GP-115A	GP-115A	GP-115A
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
MgO	1,23	1,17	10,49	10,49	10,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	0,14	0,01	0,01	0,01
SiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K <sub>2</sub> O	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	54,65	57,18	25,94	25,94	26,33
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
MnO	0,71	0,76	0,43	0,43	0,48
FeO	2,25	2,26	14,63	14,63	14,94
	<b>59,09</b>	<b>61,51</b>	<b>51,50</b>	<b>51,50</b>	<b>52,38</b>

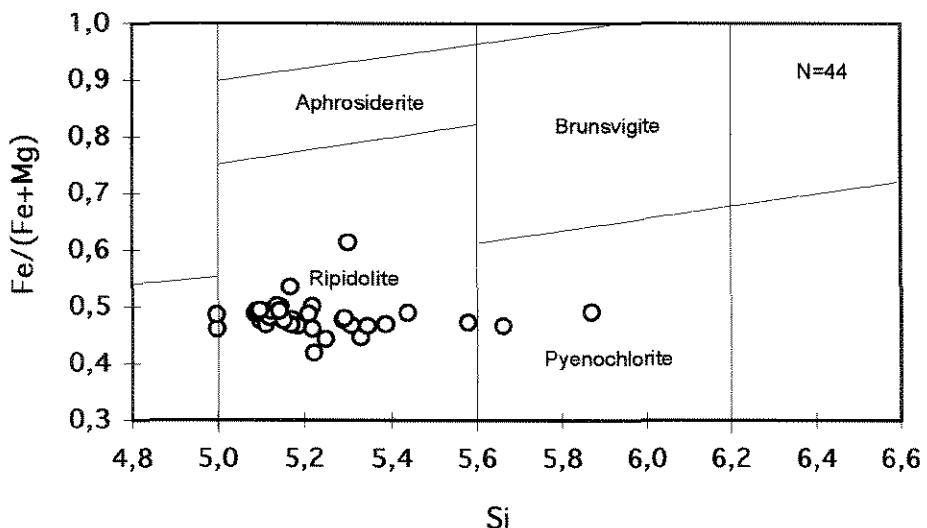
  

Amostra	GP-04A	GP-04A	SC-54	GP-115B
Na <sub>2</sub> O	0,02	0,01	0,00	0,00
MgO	0,77	1,19	14,00	1,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,01	0,02
SiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00
K <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	53,42	52,53	25,89	56,35
TiO <sub>2</sub>	0,03	0,09	0,05	0,05
MnO	0,79	0,60	0,84	0,77
FeO	1,89	2,24	9,31	2,64
	<b>56,92</b>	<b>56,66</b>	<b>50,10</b>	<b>60,94</b>

Amostra	GP-09	GP-47	GP-47	GP-54
Na <sub>2</sub> O	0,04	0,00	0,00	0,01
MgO	0,20	0,11	0,07	0,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,00	0,00	0,00
SiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00
K <sub>2</sub> O	0,00	0,01	0,00	0,00
CaO	56,73	55,57	57,89	52,92
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO	0,61	1,12	0,80	0,68
FeO	1,30	0,29	0,25	0,19
	<b>58,90</b>	<b>57,10</b>	<b>59,01</b>	<b>53,84</b>





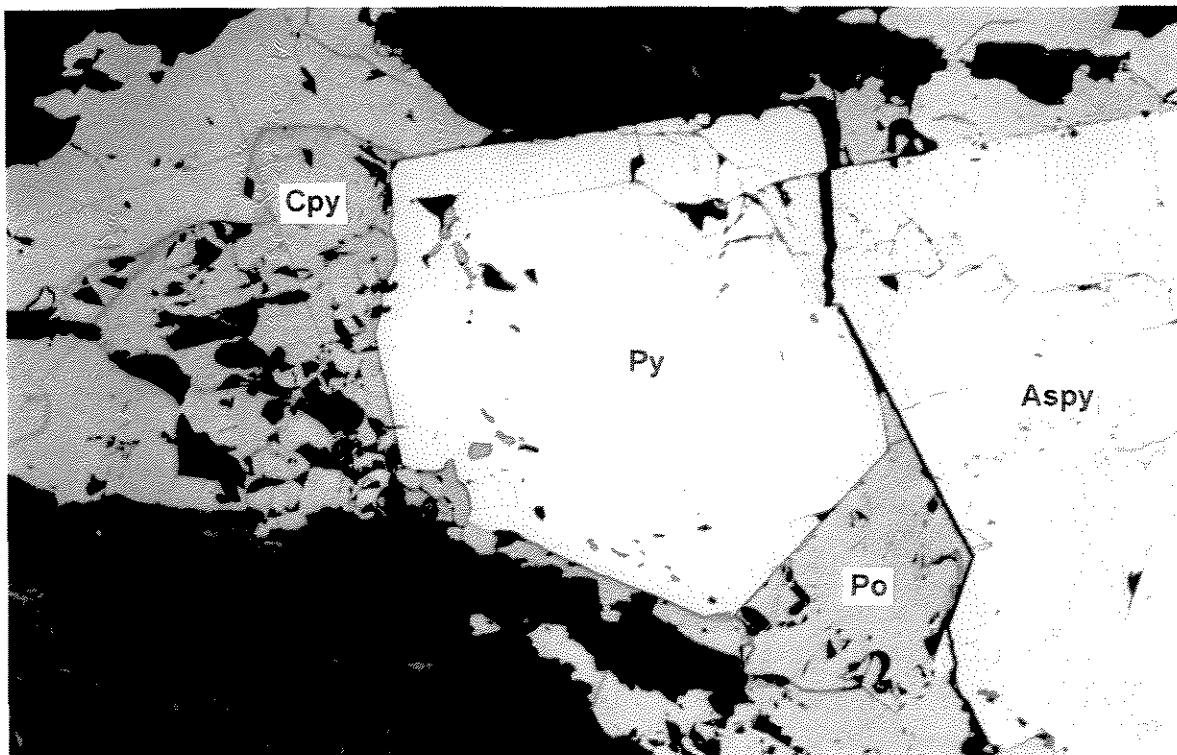
**Figure 4.3.** Plot of Si vs Fe/(Fe+Mg) ratios contents of chlorites. Nomenclature and boundaries are after Hey (1954). N=number of samples.

### Sulfide and gold assemblages

In the ore zones, particularly close to the of gold-bearing quartz veins, the sulfides present are arsenopyrite, pyrrhotite, pyrite, and chalcopyrite in order of decreasing abundance (Figure 4.4). Ilmenite is also present as subordinate amounts, generally associated with carbonaceous seams. In these zones, the sulfides are commonly concentrated at the margins of the veins or disseminated in the carbonaceous wallrocks, as porphyroblasts, but seldom as a component of the quartz veins.

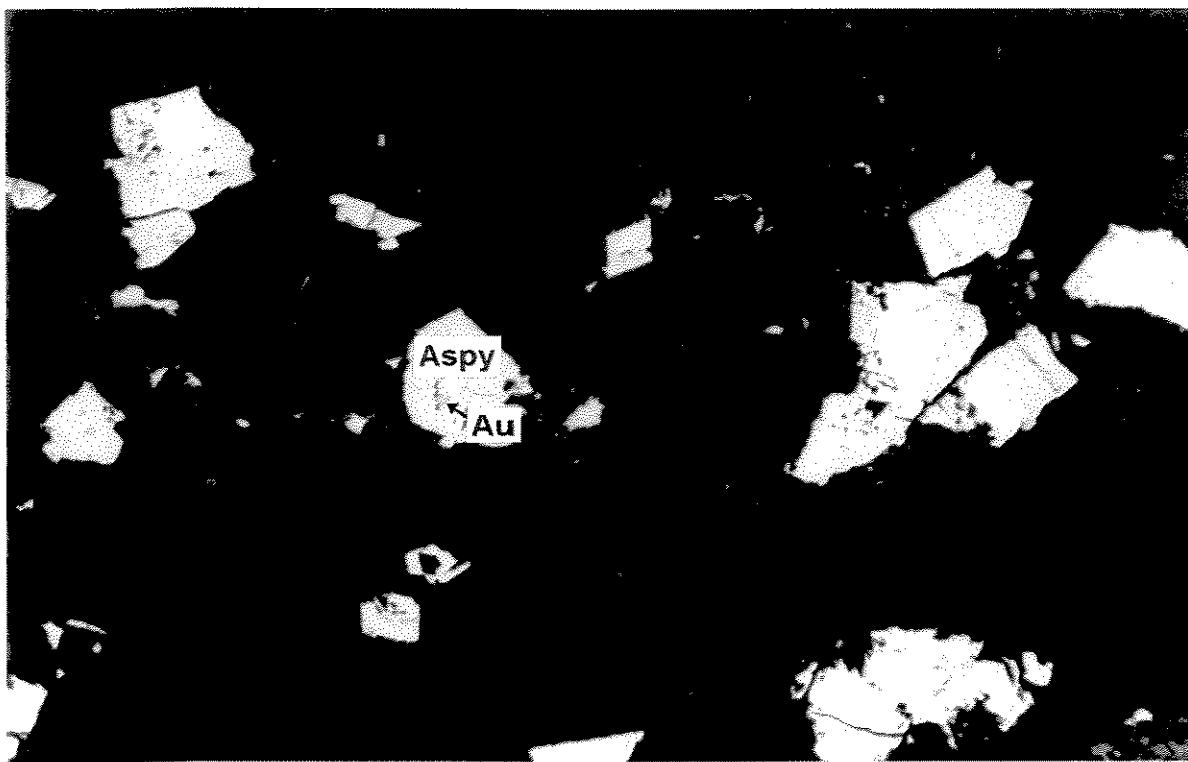
Arsenopyrite grains exhibited a variable As content which ranged from 26.2 to 35.12 wt % (Table 4.3). This wide compositional range of arsenopyrite may be attributed to an effect of temperature variation or fluctuation in sulfur fugacity within the hydrothermal system. This broad range is inconsistent with the geotermometer of Kretschmar & Scott (1976) since arsenopyrite with  $X(\text{As}) \geq 34$  at.% is not stable at 350 °C (Sharp et al. 1985). The average total composition of Co and Ni in the analyzed arsenopyrite was less than 0.15 wt %. There was no significant rim-to-core variation within the arsenopyrite.





**Figure 4.4.** Photomicrography showing the contact relationship between arsenopyrite (Aspy), pyrite (Py) and pyrrhotite (Po) in sample from the mineralized zone, where chalcopyrite (Cpy) is also present. Sample GP-37.

Gold occurs as native metal often closely associated with sulfides, particularly with arsenopyrite. In association with arsenopyrite, gold appears as inclusions, along grain boundaries and microfractures, or in sharp contacts with the crystal faces (Figure 4.5). It also occurs as inclusions in chlorite and as minute discrete grains enclosed in carbonaceous matter seams. Gold rarely occurs as isolated flakes and specks in quartz. In the quartz veins, native gold is disseminated in the matrix, and rarely confined to the carbonaceous seams. Microprobe analyses revealed that the gold contains 7 wt% Ag (in average), and trace amounts of Fe, S, Sb, Bi, As, and Co.



**Figure 4.5.** Photomicrography showing the mode of occurrence of gold (Au) and its relationship with the main sulfide phases (arsenopyrite - Aspy). Sample GP-115.

## FLUID INCLUSION STUDY

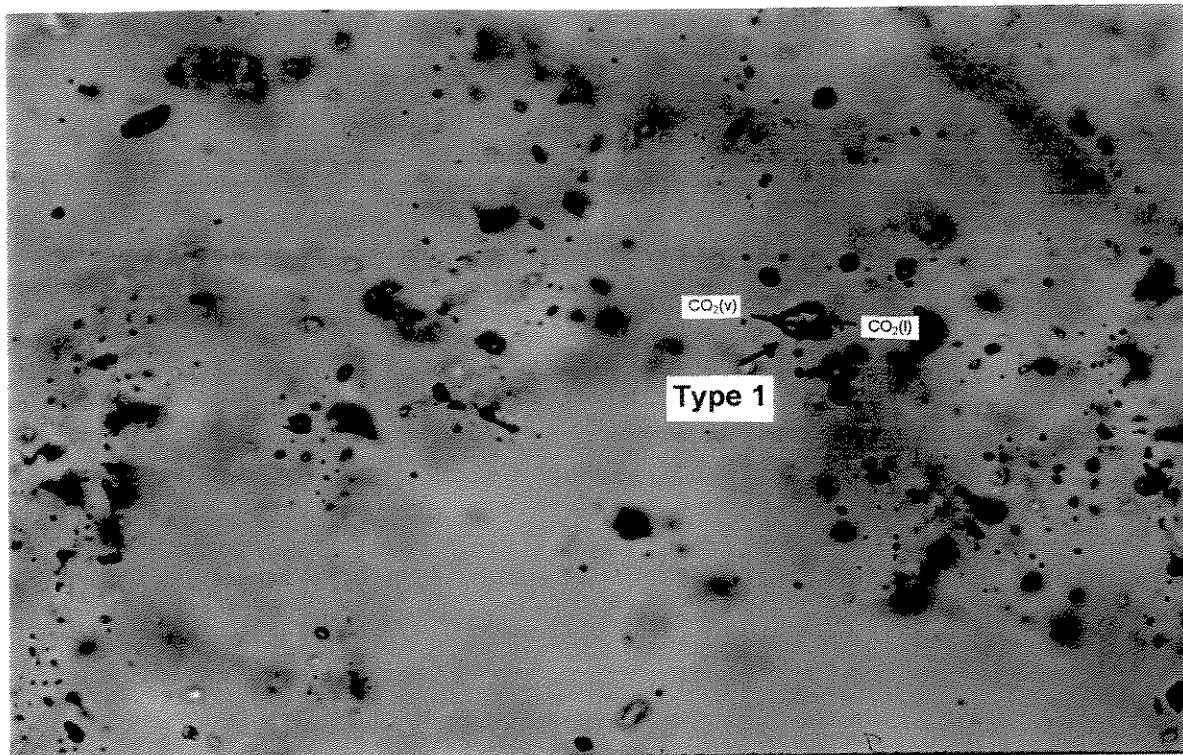
### *Fluid inclusions types*

A total of seven doubly-polished samples of gold-bearing quartz veins hosted by carbonaceous metavolcaniclastic and metasedimentary rocks, were selected for the fluid inclusion study. They exhibited features indicative of extensive brittle-ductile deformation, notably undulose extinction and subgrain development. A group of three samples with high degree of recrystallization lacked inclusions, probably because of they were eliminated during the formation of new subgrains and by processes related to intracrystalline deformation (Kerrick, 1976; Wilkins and Barkas, 1978). Thus, only three doubly-polished plates were effectively investigated.

Three main types of inclusions were observed based on the number of phases present at room temperature (22 - 24 °C) and on cooling below room temperatures: (i) Type 1 - CO<sub>2</sub>-rich inclusions, (ii) Type 2 - H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> inclusions, and (iii) Type 3 - aqueous inclusions

- Type 1: CO<sub>2</sub>-rich fluids

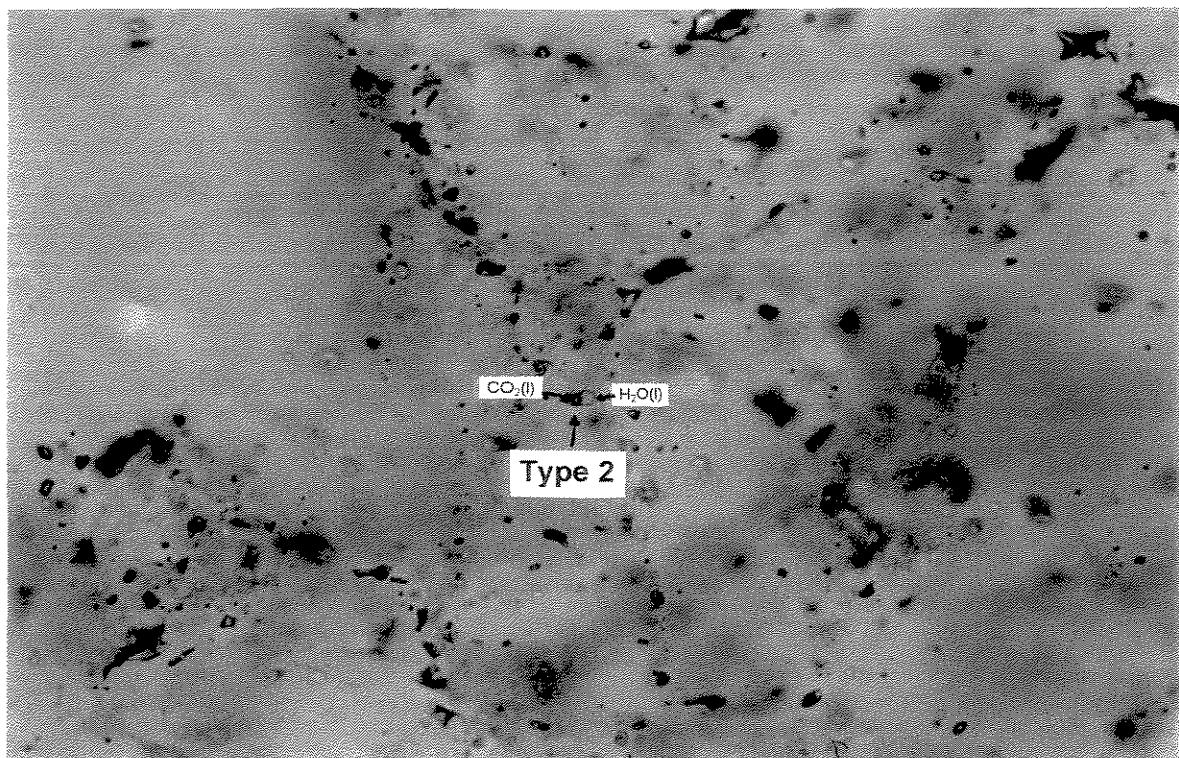
These inclusions, generally with sizes varying from 5 to 10 µm, contain one single carbonic phase (CO<sub>2</sub> liquid) or two carbonic phases (CO<sub>2</sub> liquid and CO<sub>2</sub> gas) at room temperature and exhibit variable shapes. They are dominant in the most of the investigated samples and generally form large and pervasive intragranular swarms, within which the inclusions are randomly distributed (Figure 4.6). Within quartz grains this type of fluid inclusion also occur as planar arrays or sharp trails. Isolated single phases nucleate a bubble on cooling below room temperatures. Their modes of occurrence and distribution confer to these inclusions a primary character (Roedder, 1984).



**Figure 4.6.** Photomicrography showing Type 1 - CO<sub>2</sub>-rich fluid inclusions in gold-quartz shear vein at the FC deposit as observed at room temperatures.

- Type 2: -  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  fluids

These inclusions range in size from 5 to 10  $\mu\text{m}$  and are usually two-phase inclusions at room temperature: liquid  $\text{CO}_2$  and liquid  $\text{H}_2\text{O}$ . They form large swarms throughout the quartz grains and rare intragranular planar arrays or sharp trails, all interpreted as primary (Figure 4.7). Rarely Type 2 inclusions appear in swarms and trails coexisting with monophase carbonic inclusions (Type 1) in quartz veins dominated by the latter. The degree of fill (DF) seems to be more constant for some populations of  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  inclusions in these veins ( $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_t = 0.50$  to 0.60), implying that trapping, at some stage, could also have occurred from an homogenous fluid.



**Figure 4.7.** Photomicrography of Type 2 -  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  fluid inclusions in gold-quartz shear vein at the FC deposit as observed at room temperatures.

- Type 3: - Aqueous fluids

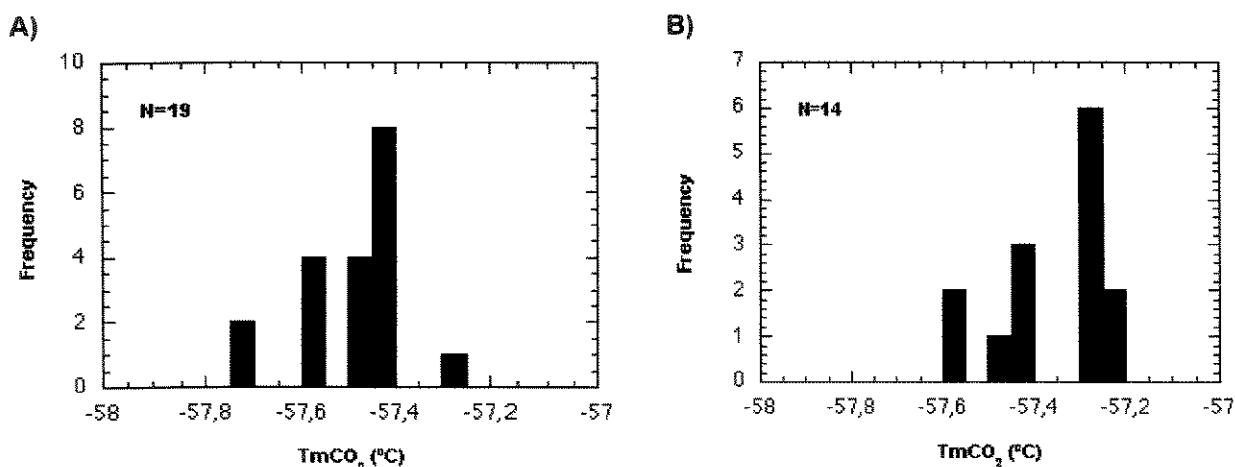
Aqueous fluid inclusions are conspicuous, but very subordinate, in all the investigated quartz veins, where they invariably occur as planar arrays or sharp trails, which generally crosscut the populations of types 1 and 2 inclusions. These inclusions are small size (< 5 µm) and represent the circulation of late stage, low temperature and low salinity aqueous fluids, possibly unrelated to the main mineralizing event in the FC gold deposit. Due to their small size and representativeness, they will not be considered further in this work.

### ***Results of Microthermometric and Raman microspectroscopy***

The main phase transitions recorded during the microthermometry of the types 1 and 2 inclusions investigated in the gold-bearing quartz and the informations provided can be summarized below:

Inclusion Type	Types of Phase Transitions	Information provided
1 and 2	Melting of CO <sub>2</sub> (TmCO <sub>2</sub> )	Composition of the carbonic phase
1 and 2	Homogenisation of CO <sub>2</sub> (ThCO <sub>2</sub> )	Density of the carbonic phase
2	Melting of clathrates (TmCl)	Salinity of the aqueous phase
2	Total homogenisation (Th)	Minimum trapping temperature

The melting temperatures of the CO<sub>2</sub> (TmCO<sub>2</sub>) for both types of inclusions showed almost coincident: they range from -57.3 °C to -57.7 °C for the Type 1 inclusions (Figure 4.8A) and between -57.2 °C and -57.6 °C for the Type 2 inclusions (Figure 4.8B). The depression of these temperatures in relation to the melting temperature pure CO<sub>2</sub> (-56.6 °C) may be attributed to the presence of small amounts of other volatiles dissolved in the carbonic phase.

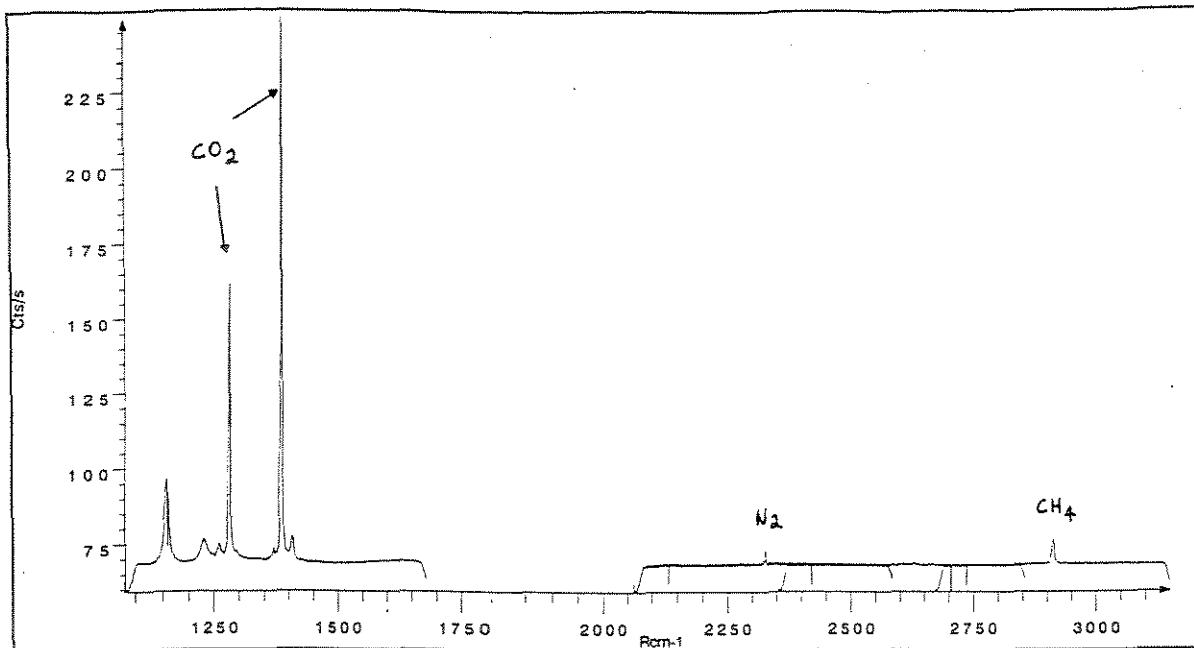


**Figure 4.8.** Histograms of (A) temperature of melting of  $\text{CO}_2$  ( $T_{\text{mCO}_2}$ ) for  $\text{CO}_2$ -rich (Type 1) and (B) temperature of melting of  $\text{CO}_2$  ( $T_{\text{mCO}_2}$ ) for  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  (Type 2) in gold-bearing veins at the FC deposit. N=number of inclusions measured.

Laser Raman analysis in the carbonic phase of both types of inclusions confirmed the presence of  $\text{CO}_2$  ( $\sim 1285 \text{ cm}^{-1}$  and  $1388 \text{ cm}^{-1}$ ), as the dominant volatile species, but also identified small peaks for  $\text{CH}_4$  ( $\sim 2917 \text{ cm}^{-1}$ ) and  $\text{N}_2$  ( $\sim 2331 \text{ cm}^{-1}$ ) (Figure 4.9). No peak for  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\sim 2611 \text{ cm}^{-1}$ ) was identified during the analyses. Relative quantification of the obtained Raman spectra yielded (i)  $\text{CH}_4 = 1.05 - 1.23 \text{ mol\%}$  and  $\text{N}_2 = 1.01 - 2.37 \text{ mol\%}$  for the Type 1 inclusions; and (ii)  $\text{CH}_4 = 0.62 - 0.87 \text{ mol\%}$  and  $\text{N}_2 = 1.42 - 2.35 \text{ mol\%}$  for the Type 2 inclusions (Table 4.4). As a consequence, the carbonic phase of the types 1 and 2 inclusions can be treated as pure  $\text{CO}_2$ , since such small concentrations of  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2$  (< about 5 mol%) do not affect significantly the bulk density of these inclusions (Kerkhof, 1990).

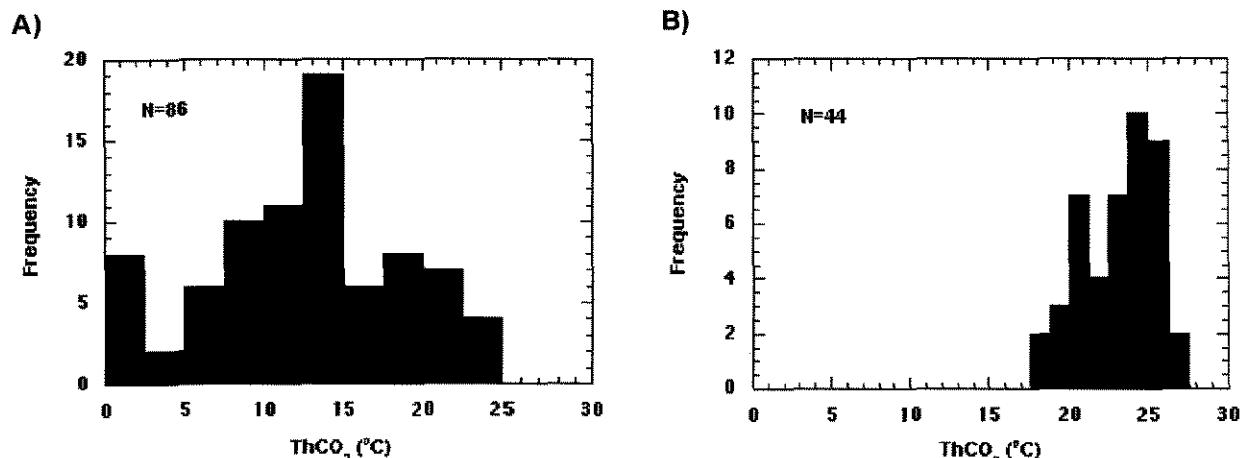
**Table 4.4** - Summary of microthermometric data and laser Raman microprobe analyses (in mol%) of types 1 and 2 inclusions in gold-bearing quartz veins. Raman cross sections relative to nitrogen ( $\sigma=1$ ) are 2.5 for the  $2\nu_2 + \nu_1$  peaks of the  $\text{CO}_2$  and 7.57 for the  $\text{CH}_4$  peak.

SAMPLE Nº	TYPES OF INCLUSIONS	DF	MICROTHERMOMETRIC DATA (°C)			MICROSPECTROSCOPY DATA (mol%)		
			$T_{\text{mCO}_2}$	$T_{\text{mCl}}$	$\text{ThCO}_2(\text{l})$	$\text{XCO}_2$	$\text{XCH}_4$	$\text{XN}_2$
GP-37B	$\text{CO}_2$	--	-57.6	--	10.1	96.10	1.16	2.37
GP-37B	$\text{CO}_2$	--	-57.5	--	15.8	97.12	1.05	1.46
GP-37B	$\text{CO}_2$	--	-57.4	--	21.3	97.76	1.23	1.01
GP-133	$\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$	5.0	-57.4	8.3	24.1	97.02	0.62	2.35
GP-133	$\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$	6.0	-57.7	7.9	25.2	97.83	0.75	1.42
GP-133	$\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$	6.0	-57.6	7.5	21.1	96.84	0.87	2.29



**Figure 4.9.** Raman spectra of the carbonic phase in the Type 2 fluid inclusions showing the peaks attributed to the main volatiles species present.

The homogenisation of CO<sub>2</sub> (ThCO<sub>2</sub>) for both types 1 and 2 inclusions invariably occurred into the liquid state. The interval of +0.5 °C to +25 °C obtained for Type 1 inclusions showed in the histogram, indicate a considerable variation in the CO<sub>2</sub> density of 0.91 g/cm<sup>3</sup> to 0.64 g/cm<sup>3</sup> (Figure 4.10A). On the other hand, the ThCO<sub>2</sub> data for the Type 2 inclusions are tightly constrained between +18 °C to +27 °C, implying a variation of only 0.72 g/cm<sup>3</sup> to 0.76 g/cm<sup>3</sup> for the CO<sub>2</sub> density (Figure 4.10B).



**Figure 4.10.** Histograms of (A) Homogenisation temperature CO<sub>2</sub> (ThCO<sub>2</sub>), to liquid state, and (B) Homogenisation temperature CO<sub>2</sub> (ThCO<sub>2</sub>), to liquid state, for H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (Type 2) in gold-bearing veins at the FC deposit. N=number of inclusions measured.

The melting temperatures of clathrates ( $T_m\text{Cl}$ ) for the Type 2 inclusions occurred between +7.5 °C and +8.3 °C, yielding salinities for the aqueous phase in the range of 3.3 to 4.8 wt% eq. NaCl.

Minimum trapping temperatures of Type 2 inclusions were generally difficult to assess because they all invariably decrepitated before total homogenisation (Th). Only four measurements of the total homogenisation temperatures were obtained before decrepitation in the range 245 °C to 340 °C.

## ESTIMATES OF COMPOSITION - TEMPERATURE - PRESSURE AND REDOX STATE OF THE MINERALIZING FLUIDS

The composition, temperature, pressure and redox state of the fluids which took part in the formation of the gold mineralization at the FC deposit can be constrained by a combination of the ore mineral assemblage, mineral chemistry data, and fluid inclusion results.

### *Fluid composition*

Hydrothermal fluids associated with mesothermal lode-gold deposits have been commonly defined as low salinity (<5 wt% eq. NaCl) aqueous solutions, containing variable amounts of CO<sub>2</sub> (10-30 mol%), and subordinate quantities of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> (Colvine et al., 1988, Groves & Foster, 1991, Ho et al., 1992).

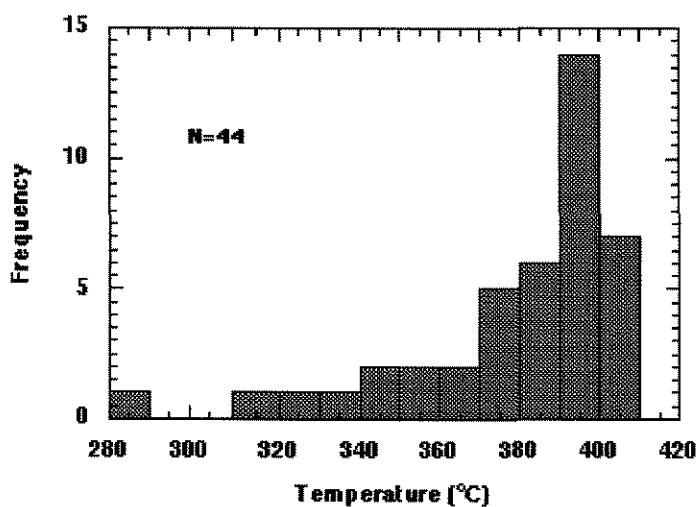
At FC deposit, the fluid inclusion data indicate that the mineralizing fluid evolved from a low-salinity, H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> during

The gold-bearing shear veins were submitted to different processes by regional tectonic events. Taken into account this fact, the CO<sub>2</sub>-rich inclusions (Type 1) could have been the result of H<sub>2</sub>O leakage from early-formed H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> inclusions through migrating grain boundaries, dislocations, and/or decrepitation during dynamic recrystallization of the quartz and uplift within the shear zone domains (Hollister, 1990; Johnson and Hollister, 1995).

### **P-T conditions**

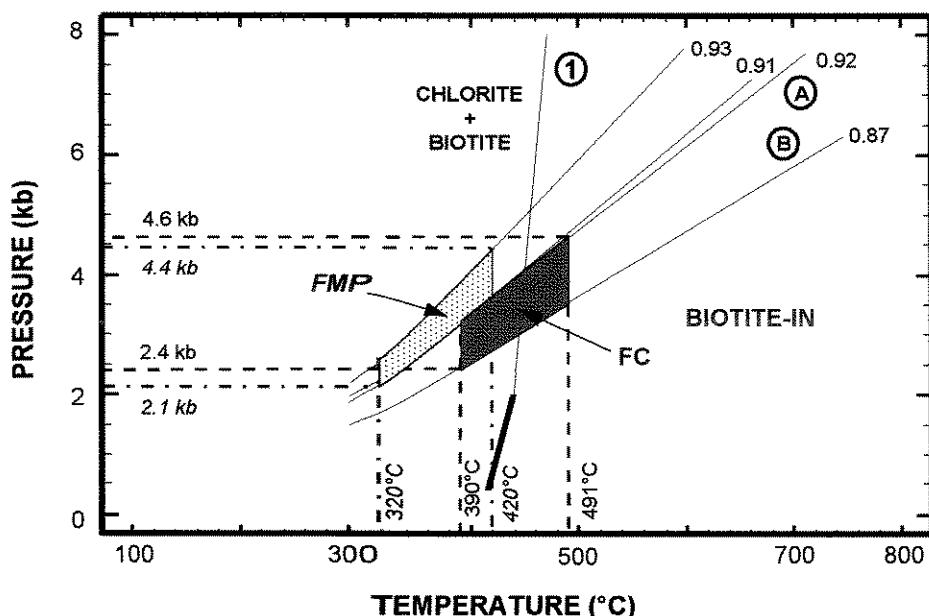
The usefulness of the arsenopyrite thermometer in assessing the formation temperature has been proposed by Kretschmar and Scott (1976) and re-evaluated by Sharp et al. (1985). The coexistence of arsenopyrite with pyrrhotite and pyrite at the FC deposit makes these minerals a proper paragenesis for constraining the temperature of mineralization. Arsenopyrite in contact with pyrrhotite+pyrite were then analyzed for this purpose. However, despite the presence of arsenopyrite related to gold mineralization at FC, this mineral were not used to geothermometry due its wide compositional range be inconsistent with the geotermometer of Kretschmar & Scott (1976). Thus, it was considered as upper limit the temperature of 491 °C for the coexistence of this paragenesis.

The temperature of mineralization is constrained by chlorite geothermometer (Cathelineau, 1988) and sulfide paragenesis (arsenopyrite-pyrite-pyrrhotite). This minerals have been found to be consistent with greenschist-lower amphibolite facies metamorphic conditions. The chlorites geotermometer based on chlorites associated with sulfide and gold assemblages provide temperatures in the range of 280 °C - 422 °C with a mean peak around 390 °C (Figure 4.11). This value were used as a lower limit to the calculation.



**Figure 4.11.** Histogram showing the temperature range obtained from the chlorite geothermometer (Cathelineau, 1988) based on the chemistry of chlorites associated mainly with arsenopyrite and gold at the FC deposit. N= number of analyses.

The pressure at which mineralization occurred were estimated using the chlorite geothermometer and sulfide paragenesis in combination with isochore data from Type 2 fluid inclusion. The estimated pressure obtained vary from 2.4 to 4.6 kbars (Figure 4.12). This estimated fluid pressure falls in the range for described Archaean vein gold deposits (e.g. Smith et al., 1984; Ansdell & Kyser, 1992; Robert and Kelly, 1987).



**Figure 4.12.** Plot grid with relevant boundaries for the greenschist facies based on the observed mineral assemblages at the FC deposit. Curve 1 marks the first appearance of biotite as determined experimentally by Nitsch (1970). Isochores A and B (thick lines) cover the range in composition of Type 2 ( $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ) inclusions. The hachured area represents the estimated P-T conditions for the gold mineralization at the FC gold deposit. A limit of 390 °C-491 °C is given by the chlorite geothermometer and sulfide paragenesis (arsenopyrite-pyrite-pyrrhotite) in the mineralized zone. Also included for comparison are the P-T conditions (stippled area) for the gold mineralization in the Fazenda Maria Preta (after Xavier, 1991).

### Redox state

In carbonaceous environments,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{CO}_2$  usually are the dominant fluid species and their relative abundance is a function of the oxidation state of the fluid (Holloway, 1984). At FC, as a result of the common occurrence of carbonaceous matter in the gold-bearing vein, the oxidation state of the ore fluid can be estimated from the following reaction:



The fugacity conditions of the mineralizing fluid were estimated using the computer program COHFLUID (Huizenga, 1995). presence of graphite and perfect mixing of the compounds. The resulting  $f\text{O}_2$  of the mineralizing fluids calculated for a temperature range of 390 °C to 491 °C at pressures of 2.4 to 4.6 kb, respectively, varies from  $10^{-23}$  to  $10^{-28}$  bar.

## STABLE ISOTOPIC GEOCHEMISTRY

The carbon and oxygen composition of carbonates from highly carbonated alteration zones of the FC gold deposit are presented in Table 4.5. The carbon isotope values vary from  $-4.81\text{ ‰}$  to  $-8.91\text{ ‰}$ , with a mean value of  $-7.0 \pm 1.2\text{ ‰}$  ( $1\sigma$ ), whereas the oxygen isotope data yielded an interval of  $\delta^{18}\text{O}$  values from  $+6.95\text{ ‰}$  to  $+12.71\text{ ‰}$ , and with a mean of  $-9.5 \pm 1.8\text{ ‰}$  ( $1\sigma$ ).

**Table 4.5.** The isotopic composition of carbonate minerals (whole-rock) of the hydrothermal alteration halos from FC deposit.

SAMPLE Nº	LOCALITY	ROCK TYPE	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$
GP-07	FS-3806 - Corpo E	Metabasalt	-8.25	+12.71
GP-14	FS-3806 - Corpo E	Metabasalt fragmented	-5.52	+11.45
GP-47	FS-3517 - Corpo E	Calcite veinlet	-7.08	+10.02
GP-54	FS-3585 - Corpo E	Metabasalt	-8.91	+8.52
GP-64	FS-3788	Diorite	-7.08	+7.92
GP-91	FB-1531	Metabasalt	-4.81	+6.95
GP-107	FB-1532	Diorite	-6.18	+7.77
GP-118	SN-24 - Corpo C	Metabasalt	-7.09	+8.86
GP-120	SN-11 - Corpo B	Metabasalt	-8.23	+11.28

FS and FB correspond to drill core samples; SN correspond to underground samples.

## DISCUSSION

### ***Transport and deposition mechanism***

Studies of the hydrothermal chemistry of gold suggest that in many environments bisulfide complexes are the most effective agent for gold transport (Seward, 1984; Shenberger & Barnes, 1989). The low salinity of the fluid also favors gold transportation by bisulfide complex.

Assuming that gold in the FC deposit was mainly transported as bisulfide complexes, many factors may have caused its precipitation from the fluid. The deposition of gold may have occurred in response to changes in the physical and chemical conditions of the mineralizing fluid at the site of deposition. Precipitation mechanisms involving the bisulfide complex include temperature changes, fluid-wallrock interaction, fluid phase separation, and dilution. One or a combination of these factors contributed to gold deposition in most gold-forming environments. Fluid/rock interaction generally results in changes in pH,  $f(O_2)$ ,  $\Sigma S$  and  $\Sigma C$  because of equilibration of the fluid with surrounding host rocks. Such changes affect the stability of the gold complex. The very strong relationship between metallic mineralization (especially Au) and carbon-bearing host rocks suggests that carbonaceous matter has had an effect on metal precipitation.

The gold deposition at FC deposit is attributed to the reaction of ascending mineralizing fluid along fracture zones with mineral species within the wallrock. This is evidenced by the intensive alteration that characterizes the contacts of gold vein with host rock. A reduction of the oxidation state of the mineralizing fluid could be an important process destabilizing the bisulfide complex as a result of the carbonaceous nature of the host rock. The abundance of sulfide minerals such as arsenopyrite, pyrrhotite and other sulfides along contacts of gold vein and host rock also could suggest a decrease in the total sulfur activity destabilizing the bisulfide complex and precipitating gold, whereas reduction is a likely mechanism for precipitation of gold from sulfide complexes.

Mechanisms of gold transport and precipitation are related to carbonaceous matter. The gold deposition is attributed to destabilization of the bisulfide complex as a result of mineralizing fluid reaction with carbonaceous host rock, resulting in a

probable reduction by the carbonaceous matter in the host rock, and/or a decrease in the total sulfur concentration in the co-precipitation of sulfides. A possible model involves transport of gold as bisulfide complexes, and precipitation due to one or more of the following processes: decrease of sulfur activity due to reaction with carbonaceous matter wallrock or due to precipitation of sulfides, cooling/dilution and/or fluid unmixing and, immiscibility.

In the case of the FC gold deposit, the mechanisms which resulted in the deposition of the gold were probably closely linked with and dependent on the changes which accompanied fluid immiscibility and the interaction of the fluids with the carbonaceous host rocks.

The interaction of the mineralizing fluids with the carbonaceous units within the shear zone domains of the FC deposit could have enhanced fluid immiscibility by adding small quantities of  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2$  to the fluid phase (Naden & Shepherd, 1989). Immiscibility results in an increase in pH and  $f\text{O}_2$  of the residual aqueous fluid which can lower the solubility of gold-bearing bisulfide complexes and cause the eventual precipitation of gold and sulphides, together with chlorite (Romberger, 1990). Alternatively, fluid-carbon interaction may have imparted a more reducing character to the fluids, which can also trigger gold deposition from bisulfide complexes. This precipitation mechanism would tend to be confined to carbonaceous seams, where redox shifts would have been most effective (Xavier & Foster, 1991).

In deposits hosted by or closely related to carbonaceous units gold may precipitate as response to one or more mechanisms, like this:

- (i) Decrease in  $f\text{O}_2$  fluid during fluid-carbonaceous matter interaction, with the incorporation of substances containing H, as for example:
- (ii) the incorporation of  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2$  to fluid through the interaction with carbonaceous matter may contribute to imiscibility processes.
- (iii) carbonaceous units may act ony as a physics barrier, providing an increase of fluid pressure until to cause hydraulic fracturation, due to its impermeability. Addicionally, the pressure reduction during the hydraulic fracturation may generate immiscibility, and consequently, gold precipitation.

(iv) the carbonaceous matter in contact with high temperature hydrothermal solutions may act as activated carbon, adsorbing in its surface particle of gold deposited.

### Potential sources of CO<sub>2</sub>

The hydrothermal fluids associated with mesothermal gold deposits with high CO<sub>2</sub> contents and low salinity often have been the dominant feature in Archaean and many younger metamorphic terranes (Groves et al., 1989; Goldfarb et al., 1989; Bohlke, 1989). The characteristics of the mineralizing fluid and the sulfide mineral assemblage at FC exhibit similarities with many mesothermal lode gold deposits already described in the literature. The oxidation state of the fluid and the sulfide mineral assemblage also indicate a reducing condition for the ore deposition.

The potential sources for gold mineralizing fluids proposed in the literature are: metamorphic devolatilization reactions (Fyfe & Kerrich, 1984; Powell et al. 1991; Phillips, 1993; Phillips & Powell, 1993), felsic intrusions (Burrows et al. 1986; Burrows & Spooner, 1987; Cameron & Hattori, 1987) and the mantle (Cameron, 1988; Newton, 1990).

Silva & Xavier (1997) has carried out a C-isotope study of carbonaceous country rocks and vein quartz in the district. They concluded that the isotopic composition of vein quartz is compatible with precipitation from fluids that were isotopically equilibrated with country rocks at peak metamorphic temperatures.

On the basis of stable isotope investigations Silva & Xavier (1997) have imposed important constraints on the provenance of these auriferous fluids. The  $\delta^{13}\text{C}$  compositions of CO<sub>2</sub> extracted from inclusion fluids of the FC deposit (-2.8 ‰ to -4.9 ‰) overlap the lower range for magmatic CO<sub>2</sub> (-2.5 ‰ to -8.2 ‰) and mantle CO<sub>2</sub> (-3.0 ‰ to -8.0 ‰), thus pointing to these two sources as the major carbon reservoirs for the hydrothermal fluids.

Hence, mineralizing paleo-fluids responsible for the formation of the gold mineralization at the FC deposit are interpreted as part of a deep metamorphic - magmatic hydrothermal system consisted of: (i) a CO<sub>2</sub>-rich fluid, probably originated in the mantle, which was transported to and released in higher structural levels within the regional-scale shear zones, mainly by tonalitic - granodioritic and alkaline

magmas (Cameron, 1988, 1993; Colvine *et al.*, 1988); (ii) a  $\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{CO}_2$  fluid generated by devolatilization reactions, related to the regional metamorphism of the supracrustals at the time of emplacement of sin-tectonic granitic domes and sub-volcanic intrusions, which can either be absorbed and later exsolved by the crystallisation of such magmas (*i.e.* magmatic fluid *sensu lato*), or be directly channelled into favourable structural sites (*i.e.* metamorphic fluid).

## CONCLUDING REMARKS

The Fazenda Canto deposit lies within a E-W regional-scale carbonaceous shear zone domains located in the southern of the Rio Itapicuru greenstone belt. This deposit exhibit similarities to the Archean mesothermal lode gold deposits in terms of stratigraphy, structural setting and mineralization style. Gold mineralization is hosted mainly by the carbonaceous volcanoclastic sequence. A fluid inclusion study of the gold-bearing vein was undertaken to define the P-T conditions of the mineralizing paleo-fluid at the deposit. Fluid inclusion data suggest that the mineralizing fluids were predominantly  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  in composition. Crosscutting trails of secondary inclusions and healed fractures provide evidence that the quartz veins were subjected to multiple episodes of deformation. The fracture-filling relations of the gold in the quartz veins imply that gold deposition occurred during or after vein formation.

On the basis of data obtained from fluid inclusions and geothermometry in the Fazenda Canto deposit, the estimated temperatures of 390 °C and 491 °C were considered as the lower and upper limits for gold deposition, respectively.

The temperatures of mineralization are constrained by chlorite geothermometer (lower limit) and sulfide related assemblage (upper limit) from 390 °C to 491 °C, and estimated trapping pressures range among 2.4 to 4.6 kbars, respectively. Furthermore, the presence of biotite and chlorite is consistent with this range of temperatures. Deposition of gold occurred in response to changes in the physico-chemical conditions of the mineralizing fluid. The mechanism of precipitation is attributed to destabilization of the bisulfide complex because of mineralizing fluid reaction with the carbonaceous host rock. This resulted in a probable reduction of

the complex by the carbonaceous matter in the host rock, and/or a decrease in the total sulfur concentration in the precipitation of sulfides.

The light carbon isotope compositions of carbonates in the FC deposit are interpreted to result from CO<sub>2</sub>-rich hydrothermal paleo-fluids which attained their <sup>13</sup>C-depleted character through intensive fluid-rock reactions. The calculated  $\delta^{13}\text{C}$  values are lower than those obtained from primary fluid inclusion CO<sub>2</sub> in gold-bearing veins (-2.8 ‰ to -4.9 ‰ - FC deposit) and imply that the both oxidation and hydrolysis of carbonaceous matter do not contributed or contributed little to changes in the chemistry and isotopic composition of the mineralizing paleo-fluid. Isotopic data are consistent with production of mineralizing paleo-fluids derived from magmatic and/or deep metamorphic source.

The strong relationship between carbonaceous matter and gold mineralization suggests that carbonaceous rocks may be a useful indirect guide in metamorphosed volcano-sedimentary sequences in the Rio Itapicuru greenstone belt and elsewhere this association be present around the world.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to: (1) the Companhia Vale do Rio Doce (Brazilian mining company) for logistical support and permitting access to the mine area. (2) Geol. Luiz Garcia (SUTEC/CVRD) for electron microprobe facilities and advice. (3) the Center of Excellence in Geochemistry of PETROBRÁS/CENPES, in Rio de Janeiro, particularly Dr. Márcio R. Mello, Dr. Tikae Takaki and Dr. Carla V. Araújo, and the technicians Mr. Francisco A. Júnior, Mrs. Iranita S.J. Araújo, Mr. Jorge T. da Silva, Mrs. Glória G. Moreira, Mr. Edvaldo B.B. Mota and Mrs. Jussara M.D. Cortes, for their help in sample preparation and <sup>13</sup>C and <sup>18</sup>O analysis of the carbonates; (4) Mr. Dailto Silva, senior technician of the Fluid Inclusion Laboratory - UNICAMP (Brazil) for helpful advices in the fluid inclusion study and for performing the laser Raman analysis; (5) Dr. Bruce Taylor of the Geological Survey of Canada (Ottawa) for permitting the use of the Stable Isotope Laboratory and Mr. Adrian Timbal for performing the <sup>13</sup>C and <sup>18</sup>O analysis of the carbonates; (6) Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) as the current sponsor of this research (Proc. Nº 95/9107-2). This paper forms is part of the M.Sc. dissertation by Gilberto de Lima Pereira Silva at the Instituto de Geociências - UNICAMP.

## CAPÍTULO 5

### ESTUDOS DA MATÉRIA CARBONÁCEA

#### INTRODUÇÃO

Este capítulo trata das análises realizadas a partir de petrografia convencional, micro-espectroscopia Raman e isótopos estáveis de C, na matéria carbonácea associada aos depósitos auríferos Fazenda Canto e Fazenda Maria Preta encaixados no greenstone belt do Rio Itapicuru, BA.

O estudo petrográfico em amostras dos dois depósitos possibilitou a identificação de diferentes tipos morfológicos de matéria carbonácea, com base nas propriedades óticas, modo de ocorrência e morfologia.

Os espectros Raman apresentam os picos D (desordenado) e O (ordenado) característicos e indicativos do grau de cristalinidade do material. Os resultados espectrais mostram que a matéria carbonácea em ambos os depósitos corresponde ao mesmo tipo de material grafítico. Entretanto, pode-se observar um *trend* de grafitização de um depósito em relação ao outro, em função do estágio de grafitização.

Os dados de isótopos de carbono obtidos para a matéria carbonácea dos depósitos Fazenda Canto e Fazenda Maria Preta são discutidos e uma origem biogênica deste material é apontada. Ao final do trabalho, especula-se acerca da matéria carbonácea e sua importância como fator atuante na deposição do ouro durante os processos de interação fluido/rocha.

Os resultados e conclusões obtidos com o estudo desta associação são apresentados a seguir, na forma de um artigo. Este artigo foi submetido e aceito para publicação no *International Geology Review* (Pereira Silva & Xavier, 1997).

## THE GOLD-CARBONACEOUS MATTER ASSOCIATION IN LODE DEPOSITS OF THE RIO ITAPICURU GREENSTONE BELT, NE BRAZIL.

GILBERTO DE LIMA PEREIRA SILVA and ROBERTO PEREZ XAVIER

Departamento de Metalogênese e Geoquímica, IG/UNICAMP

P.O. Box: 6152, 13.081-970, Campinas-SP, Brazil

e-mail: gil@ige.unicamp.br and xavier@ige.unicamp.br

### ABSTRACT

Carbonaceous units commonly host or occur closely related to the lode-gold mineralization in the mesothermal Fazenda Maria Preta (FMP) and Fazenda Canto (FC) deposits of the Paleoproterozoic Rio Itapicuru greenstone belt, northeast Brazil. In these deposits, the carbonaceous matter occurs mainly as: (i) straight to anastomosing seams (Type I) along or transecting the rock fabric, or as stylolitic structures in quartz veins; (ii) single grains composed of an agglomerate of highly anisotropic subgrains (Type II); or (iii) single grains with an homogeneous internal texture (Type III), that are either enclosed in type I carbonaceous seams or disseminated in the rock matrix. Type I carbonaceous matter commonly hosts or is overgrown by the gold-related sulfide paragenesis, particularly arsenopyrite, whereas Types I and II carbonaceous matter enclose crystals of arsenopyrite, or occur as inclusions and in sharp contact with the sulfide phases.

The three morphological types of carbonaceous matter show similar Raman spectral characteristics, with distinct D- and O-peaks at wavenumbers between  $1351\text{ cm}^{-1}$  -  $1357\text{ cm}^{-1}$  and  $1585\text{ cm}^{-1}$  -  $1598\text{ cm}^{-1}$ , respectively. Compared to the FMP deposit, the carbonaceous matter of the FC deposit shows D-peaks of higher intensities than the O-peaks. The O-peaks are accompanied by an additional disorder-induced band on the high wavenumber side ( $\approx 1622\text{ cm}^{-1}$ ), and the O/D peak intensity ratios are higher and the half-height O-peak widths smaller. These spectral parameters indicate that the carbonaceous matter in both deposits corresponds to some form of microcrystalline disordered graphitic material and define a graphitization trend from the FMP to the FC deposit.

The carbonaceous matter of the FMP deposit is isotopically lighter ( $\delta^{13}\text{C} = -23.3 \text{ ‰}$  to  $-30.8 \text{ ‰}$ ;  $x = -27.4 \pm 1.8 \text{ ‰}$  relative to PDB) than the carbonaceous material of the FC ( $\delta^{13}\text{C} = -18.5 \text{ ‰}$  to  $-21.0 \text{ ‰}$ ,  $x = -19.7 \pm 0.9 \text{ ‰}$ ). These  $\delta^{13}\text{C}$  values, together with the geologic evidence, point towards a primarily biogenic organic origin for the carbonaceous matter. The marked differences in the Raman spectral parameters and the  $\delta^{13}\text{C}$  values are interpreted as a result of different degrees of thermal maturation of the carbonaceous matter that was attained during the regional greenschist metamorphism and granite intrusions of the Rio Itapicuru greenstone belt.

The calculated  $\delta^{13}\text{C}$  compositions of  $\text{CO}_2$  derived by the oxidation or hydrolysis of the carbonaceous matter, applying the equilibrium  $\text{CO}_2$  - graphite fractionation, yield  $\delta^{13}\text{C}$  values in the range  $-9.7 \text{ ‰}$  to  $-18.8 \text{ ‰}$  at  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  -  $420 \text{ }^\circ\text{C}$  (FMP deposit) and  $-6.0 \text{ ‰}$  to  $-10.0 \text{ ‰}$  at  $390 \text{ }^\circ\text{C}$  -  $455 \text{ }^\circ\text{C}$  (FC deposit). These calculated  $\delta^{13}\text{C}$  values are lower than those obtained from primary fluid inclusion  $\text{CO}_2$  in gold-bearing veins ( $-6.0 \text{ ‰}$  to  $-10.2 \text{ ‰}$  - FMP deposit;  $-2.8 \text{ ‰}$  to  $-4.9 \text{ ‰}$  - FC deposit) and imply that the thermal maturation process of the carbonaceous matter contributed little to changes in the chemistry and isotopic composition of the ore fluid.

The presence of the carbonaceous matter may have been an important factor in gold deposition during fluid-carbon interaction acting (1) as a chemical trap, reducing the  $f\text{O}_2$  of the ore fluids or enhancing fluid immiscibility by adding small quantities of  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2$  to the fluid phase; and/or (2) as a physical barrier, adsorbing gold on its surface as activated carbon.

## INTRODUCTION

Carbonaceous matter is the general term used to classify all substances that have carbon as their main component, such as coal, bitumen, kerogen and graphite. These substances, although designated carbonaceous materials, can show very marked differences in their chemical composition and structure.

The occurrence of carbon-rich lithologies in association with lode-gold deposits of Precambrian and Phanerozoic ages, as well as the role of the carbonaceous matter on the deposition of the metal, have been reported in a considerable number of recent publications (e.g. Taylor, 1971; Springer, 1985; Gorzhevskiy, 1987; Gatelier and Disnar, 1989; Wilson & Rucklidge, 1987; Dissanayake and Rupasinghe, 1991; Xavier & Foster, 1991; Etter *et al.*, 1993; Parnell *et al.*, 1994).

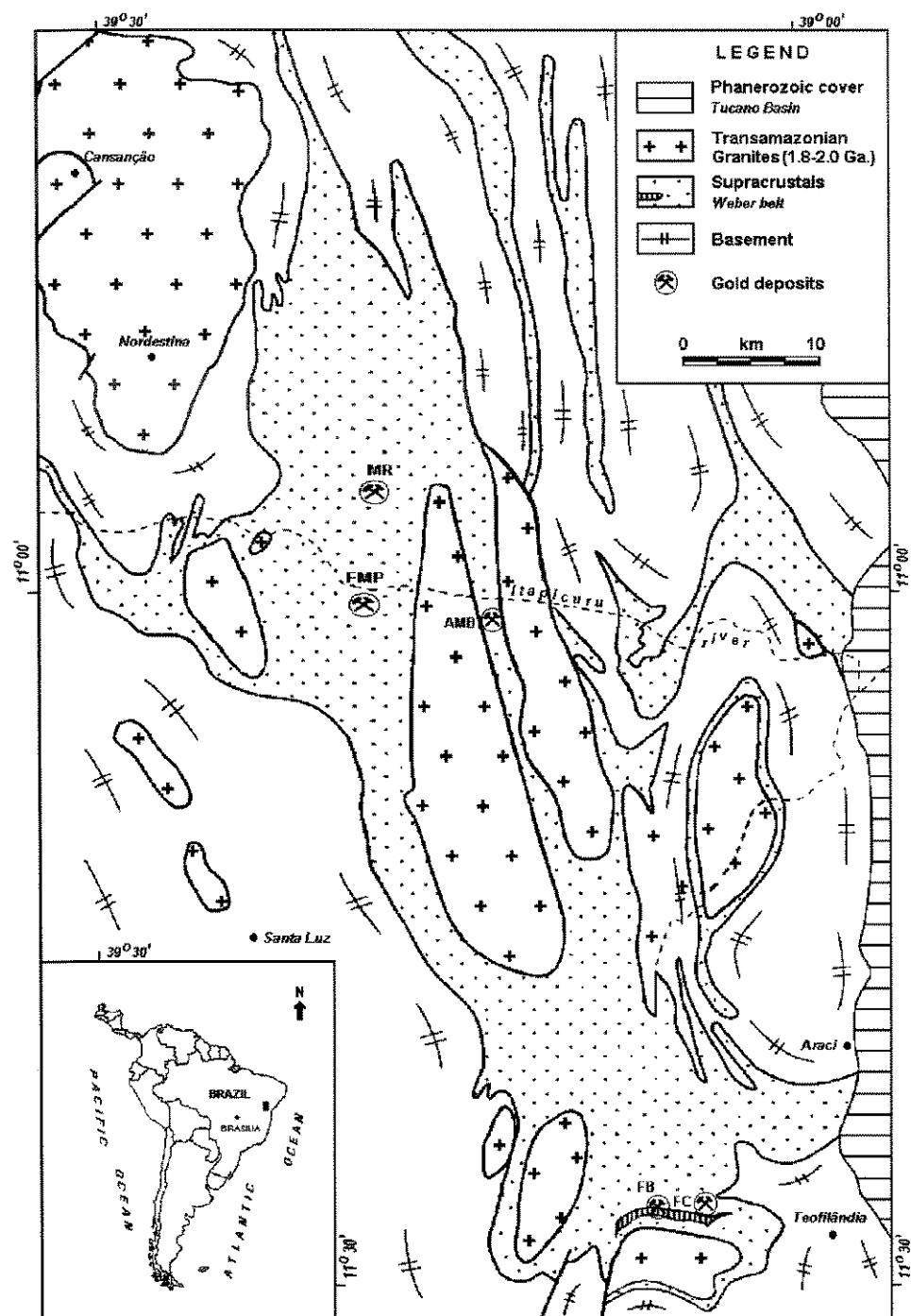
In Precambrian granite-greenstone terrains, carbonaceous units host or are closely associated with lode-gold deposits. Commonly, these carbonaceous units are comprised of volcanically-derived clastic sediments which, in contact with other lithotypes, provide an effective rheologic contrast during deformation, acting as high strain sites. These sites favor the nucleation of high strain domains and the formation of structures, and in some cases they can also focus or enhance the circulation of gold-bearing hydrothermal solutions (Wilson & Rucklidge, 1987).

The aim of this work is to contribute further to the understanding of the gold - carbonaceous matter association in Precambrian greenstone-hosted lode-gold deposits. In particular this study places emphasis on the nature, origin, thermal evolution, and role of carbonaceous matter in the mineralizing process. The investigation is based on an integrated study of conventional petrography, laser Raman microspectroscopy and the  $\delta^{13}\text{C}$  signature of carbonaceous matter for two important gold deposits, Fazenda Maria Preta and Fazenda Canto, of the Paleoproterozoic Rio Itapicuru greenstone belt (RIGB), NE Brazil.

## GEOLOGICAL SETTING OF THE GOLD DEPOSITS

The Paleoproterozoic Rio Itapicuru greenstone belt (2.2 - 1.8 Ga.) is located in the north-eastern margin of the São Francisco craton in the State of Bahia - NE Brazil, and comprises an elongated belt of approximately 100 km length and 60 km width, where the supracrustal rocks are surrounded by granite-gneiss and migmatite terrains (Figure 5.1).

The supracrustals consist, from bottom to top, of tholeiitic basalts, andesitic - dacitic lavas and related pyroclastics, and a sedimentary unit dominated by volcanically - derived graywackes and pelites, with subordinate arkoses, conglomerates and chemical sediments (Kishida, 1979; Kishida and Riccio, 1980).



**Figure 5.1.** Simplified geologic map of the Rio Itapicuru greenstone belt with location of the main gold-producing deposits: Fazenda Maria Preta (FMP), Fazenda Canto (FC), Fazenda Brasileiro (FB), Mari (MR), and Ambrósio (AMB) (modified from Alves da Silva et al., 1993).

From petrologic and geochemical data, Silva (1987) proposed that the development of the greenstone sequence took place in a back-arc environment, related to a plate collision during the transition between the Archean and Proterozoic in the São Francisco craton.

The regional metamorphism of the supracrustal sequence varies from greenschist to lower amphibolite facies<sup>1</sup> ( $M_2$  event of Silva, 1984), and seems to be broadly coeval with at least two major deformational events defined by Alves da Silva *et al.*, (1993). The  $D_1$  event, initiated during a NW-SE shortening of the basin at ca. 2127 Ma, was responsible for flat lying foliation, NW-SE-trending lineation, SE-verging thrusts and the emplacement of early granitic plutons. The  $D_2$  event relates to the peak of the plutonic activity in the Rio Itapicuru greenstone belt, around 2100 - 2070 Ma, which was marked by the emplacement of several batholiths of tonalite to granodiorite composition, and mafic to felsic sub-volcanic bodies, some of which host of important lode-gold deposits. This plutonic activity caused the steepening of the early-formed foliation and favored strike-slip tectonics, with the development of regional scale transcurrent shear zones (Alves da Silva *et al.*, 1993).

The Rio Itapicuru greenstone belt contains a series of small to medium size gold deposits located in its northern (Fazenda Maria Preta, Marí and Ambrósio) and southern (Fazenda Brasileiro and Fazenda Canto) sectors, where they are confined to N-S and E-W regional-scale brittle-ductile shear zone domains, respectively (Figure 5.1).

At the Fazenda Maria Preta (FMP) and Fazenda Canto (FC) deposits, the gold mineralization occurs mainly in foliation - parallel quartz-carbonate-albite veins and veinlets hosted by or closely related to highly deformed carbonaceous units. These units comprise sediments with variable amounts and sizes of volcanically-

---

<sup>1</sup> The prefix "meta" is implicit for all the described lithologies in the text.

derived lithic and mineral clasts grading into or interlayered with massive to finely-laminated pelites. In places, the contacts are marked by graded bedding, indicating that these sediments were deposited subaqueously, probably as turbidites, proximal to the volcanic piles (Xavier, 1991).

Within the mineralized zones, hydrothermal alteration is characterized by the widespread formation of carbonate, chlorite, muscovite-phengite white mica, with the addition of biotite in the case of the FC deposit. In the proximity of gold-bearing quartz veins, arsenopyrite and pyrite become the most abundant sulfide phases in the host carbonaceous sediments, followed by variable subordinate amounts of pyrrhotite, chalcopyrite, sphalerite, and rare galena (Xavier, 1991).

Gold (5.3 to 16.5 wt% Ag) occurs predominantly as inclusions in arsenopyrite and pyrite, along grain boundaries, in microfractures, or in sharp contacts with the crystal faces of these sulfides. Less commonly, gold grains appear as inclusions in white mica and chlorite, and as minute discrete grains enclosed in carbonaceous seams. In the quartz veins, native gold is disseminated in the matrix, confined to the carbonaceous stylolitic structures or, less commonly, along microfractures in the quartz (Xavier, 1991).

The total ore reserves at the FMP deposit were estimated at about 430 000 tonnes to a depth of 20 meters and until 1995 had been mined by open-pit methods. This deposit had an average grade of 6.5 g/t Au, and yielded about 65 kg Au/month during active production (Oliveira *et al.*, 1991; Rocha Neto, 1994). Presently, the mining operations have been shut down during further assessment of the reserves. The FC deposit is currently in operation by open-pit methods, but ore reserves and production figures were not available to the authors.

# MORPHOLOGICAL AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF CARBONACEOUS MATTER

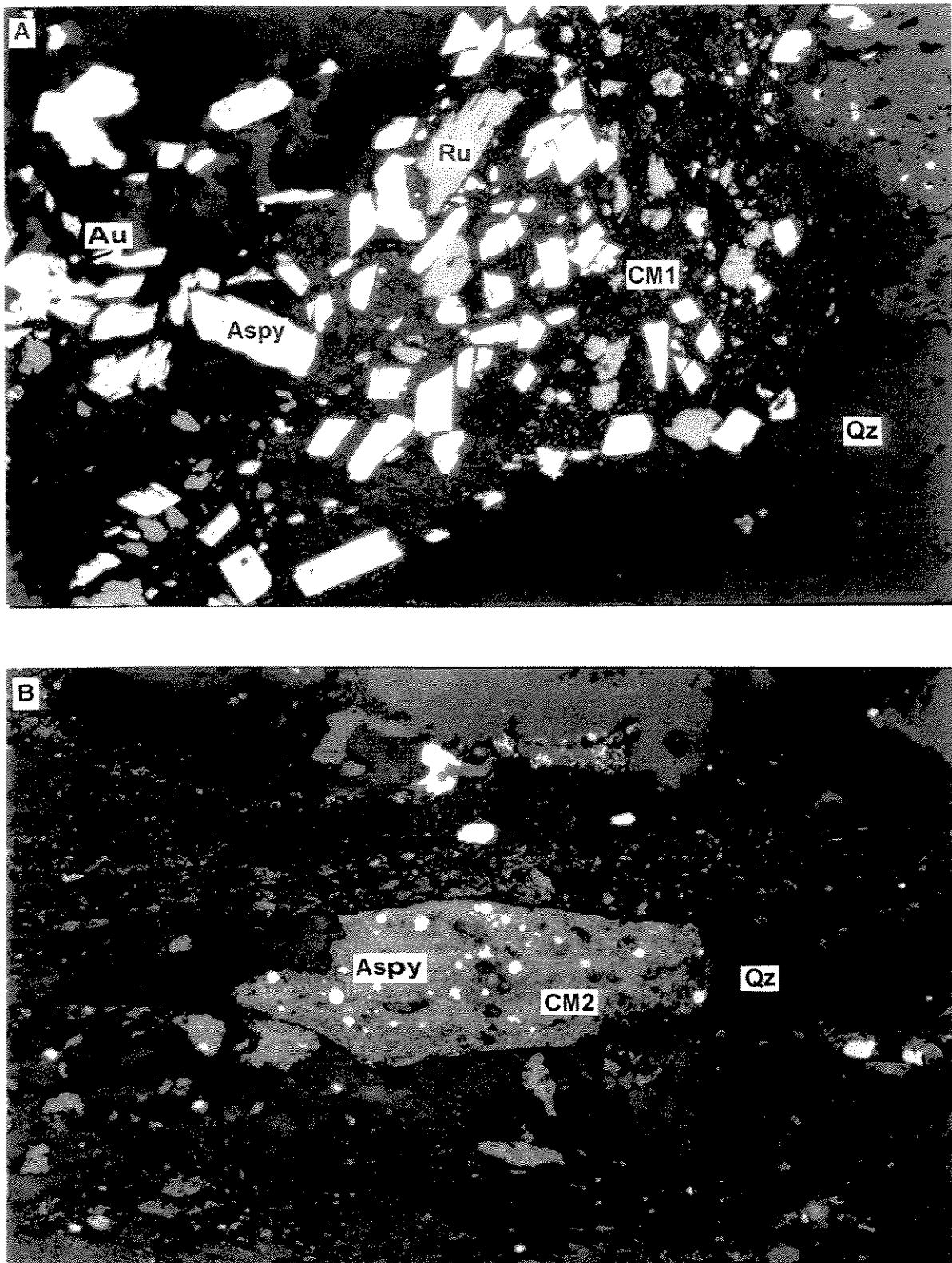
## *Petrography*

Carbonaceous sediments collected from mineralized and barren drill core samples at the FMP and FC deposits were investigated by conventional transmitted and reflected light petrography of 20 polished thin sections. Three types of carbonaceous matter were defined on the basis of their optical properties, mode of occurrence and morphology:

- **Type I.** This type is predominant in the sediments and is characterized by very fine-grained to dust-like amorphous carbonaceous matter concentrated along straight to curvi-planar seams, with thicknesses varying from < 5 µm up to 2 mm. In areas of high strain, the seams commonly splay and join, forming anastomosing systems which involve microlithons of the sediments, and generally occupy sites of S- and C-type foliation planes. These carbonaceous seams may also sharply truncate the rock fabric, as well as transect and displace microlithons and other carbonaceous seams along S- and C-type surfaces. These textural relationships provide evidence that the carbonaceous matter may undergo remobilization to several microstructural sites during the progressive shear deformation and fluid infiltration.

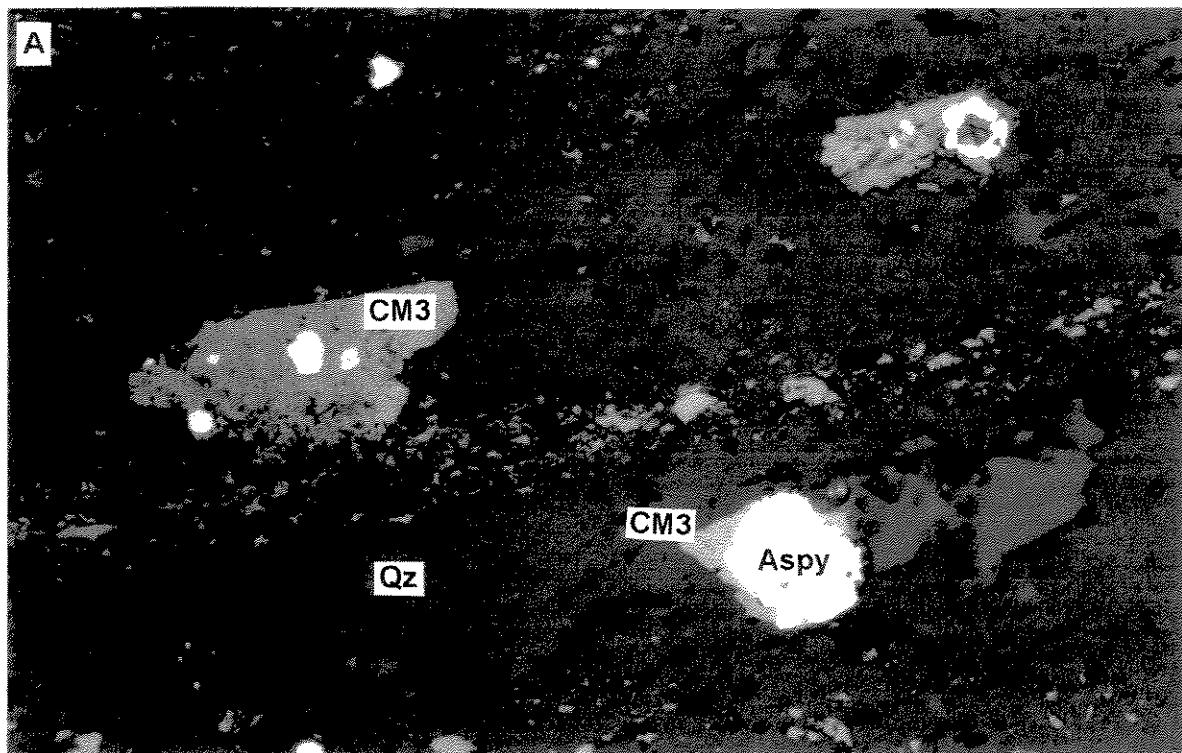
Carbon-rich seams of this type also delineate stylolitic structures in gold-bearing veins. The stylolites generally merge into slivers of incorporated sediments which are highly altered to white mica and carbonate. Aggregates or individual grains of arsenopyrite, pyrite, rutile and chlorite, considered as part of the gold-related assemblage, are commonly found hosted by or have overgrown seams of the type I carbonaceous matter (Figure 5.2A).

- **Type II.** A second type forms single grains of carbonaceous matter, composed of agglomerations of highly anisotropic, rounded subgrains, which occur hosted mainly by seams of the type I carbonaceous matter. Additionally, this type appears as inclusions in gold-bearing arsenopyrite and pyrite, or may also engulf these sulfide phases (Figure 5.2B).

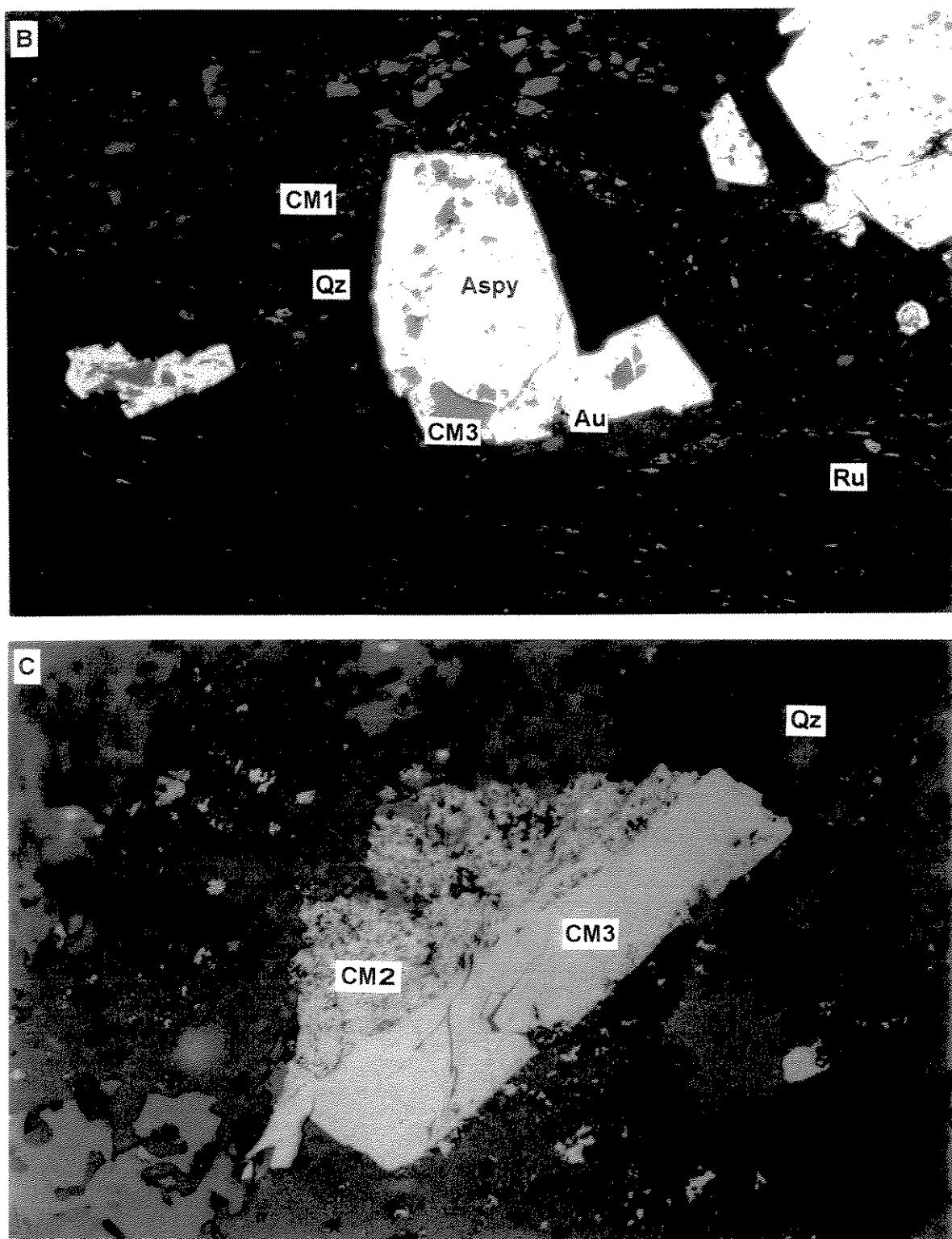


**Figure 5.2.** Photomicrographs showing the mode of occurrence and textural features of the carbonaceous matter. (A) Crystals of arsenopyrite (Aspy) and rutile (Ru) enclosed in seams of the type I carbonaceous matter (CM1). Sample FRAII21/271. (B) Single grain of the type II carbonaceous matter (CM2) with inclusions of arsenopyrite. FRAII21/191.

- **Type III.** Well crystallized single grains, with hypidiomorphic to idiomorphic forms and homogeneous internal textures define this type of carbonaceous matter (Figure 5.3A). These grains are frequently present as inclusions or in sharp contact with gold-bearing arsenopyrite, as well as free grains disseminated in the matrix of the carbonaceous sediment (Figures 5.3B and 5.3C). In the latter cases, they are occasionally associated with type II carbonaceous matter (Figure 5.3B).



**Figure 5.3.** Photomicrographs showing the mode of occurrence and textural features of the carbonaceous matter. (A) Grains of type III carbonaceous matter (CM3) disseminated in the rock matrix in sharp contact with or enclosing arsenopyrite (Aspy). FRAII21/191.



**Figure 5.3.** Photomicrographs showing the mode of occurrence and textural features of the carbonaceous matter. (A) Grains of type III carbonaceous matter (CM3) disseminated in the rock matrix in sharp contact with or enclosing arsenopyrite (Aspy). FRAII21/191. (B) Grains of type III carbonaceous matter (CM3) predominantly concentrated along seams of type I carbonaceous matter, as well as hosted by porphyroblasts of gold (Au)-bearing arsenopyrite (Aspy) with quartz (QTZ) pressure shadows. FRAII21/190. (C) Transitional contact between types II and III carbonaceous matter (CM2 and CM3, respectively). FRAII21/191.

### **Laser Raman microspectroscopy**

Laser Raman microspectroscopy is a nondestructive method which has been commonly used to distinguish among different degrees of crystallinity of geological carbonaceous matter. Samples may be as small as a few microns in diameter and may be taken from normal polished thin sections, unmounted loose mineral grains or polished chips.

In Raman microspectroscopy, a monochromatic laser beam is focused on a small area of a sample using an optical microscope with a high numerical aperture lens. The inelastically-scattered Raman radiation is collected by the same lens and sent to a spectrometer, where it is monitored by a photon detector. The spectrum is recorded in terms of intensity (number of photons) as a function of Raman shift (relative wavenumbers,  $\Delta\text{cm}^{-1}$ ), which reflects the difference in frequency between the exciting laser radiation and the Raman scattered radiation (Pasteris and Wopenka, 1991).

For this study, the laser Raman analyses were performed at the Fluid Inclusion Laboratory of the Geoscience Institute, State University of Campinas (UNICAMP), Brazil, using a Jobin Yvon T64000 microprobe, coupled with an CCD detector cooled with liquid N<sub>2</sub>. Irradiation was carried out by the 514.5-nm line of an argon ion laser, with an output of 50mW laser power at the source, which delivered around 5mW on the sample surface. The laser beam was focused by a 100x microscope lens with a numerical aperture of 0.75. In order to provide a better signal-to-noise ratio, each Raman spectrum was obtained by the integration of five scans, individually analyzed for 24 seconds. The laser beam of  $\approx 5 \mu\text{m}$  in diameter was polarized up to 90 degree to maximize the intensity of the scattered light. A computer program (Spectramax v 1.1) was used to determine the peak position, the peak intensity, and the half-height width peak (i.e. full width at half maximum).

The usefulness of Raman microspectroscopy for geological carbonaceous matter resides in its sensitivity to the structure within the sample, permitting the recognition of different types of carbon material based on their structural order and degree of crystallinity (Beny-Bassez and Rouzaud, 1985; Wopenka and Pasteris, 1993; Cuesta *et al.*, 1994; Yui *et al.*, 1996).

The Raman spectrum of carbonaceous materials can be divided into two spectral components: a first-order band at about 1580 - 1610 cm<sup>-1</sup> and a second-order band at about 2450 - 3248 cm<sup>-1</sup> (Nemanich and Solin, 1979; Wopenka and Pasteris, 1993). The behavior of the first-order Raman spectrum has generally been applied to assess the degree of crystallinity of the carbonaceous matter. Well-crystallized carbonaceous matter (i.e. graphite) displays a single Raman peak at c. 1582 cm<sup>-1</sup> (Pasteris and Wopenka, 1991), whereas more disordered forms of carbon show the broadening and shifting of the 1582 cm<sup>-1</sup> band to higher wavenumbers (the ordered or O-peak), and the development of an additional peak near 1360 cm<sup>-1</sup> (the disordered or D-peak) (Pasteris and Wopenka, 1991; Yui *et al.*, 1996).

The carbonaceous matter of types I, II and III were investigated by laser Raman microspectroscopy using 12 polished thin sections from carbonaceous sediments in the ore and barren zones of the FMP and FC gold deposits. A total of 34 analyses were completed (Tables 5.1 and 5.2).

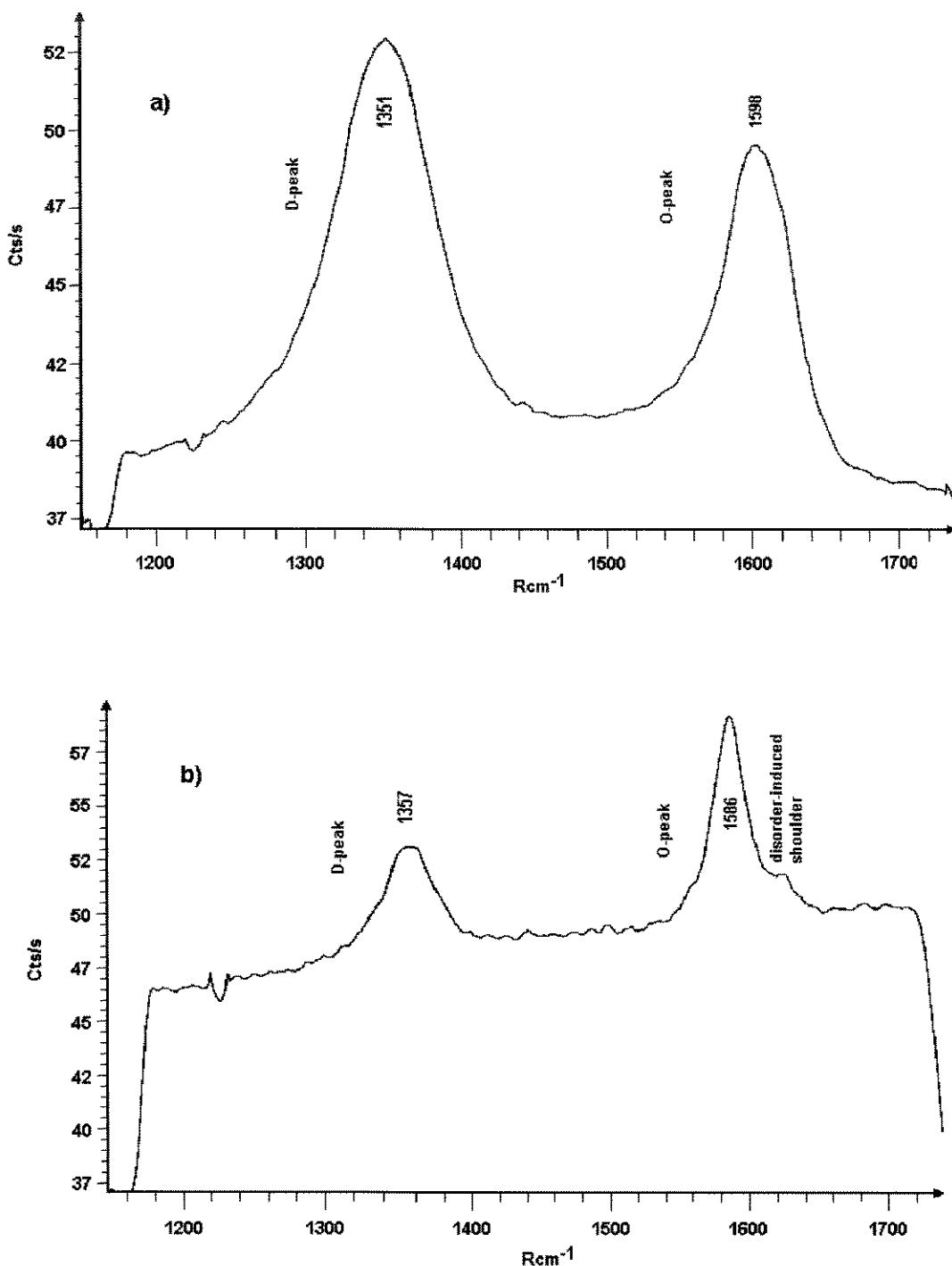
The Raman spectra obtained for the three types of carbonaceous matter invariably exhibited relatively broad, but distinct, D- and O-peaks, the latter at wavenumbers between 1585 cm<sup>-1</sup> and 1598 cm<sup>-1</sup>, indicating that they correspond to some form of microcrystalline disordered graphitic material (Figures 5.4A and B; Cuesta *et al.*, 1994). Moreover, the carbonaceous matter of types I, II and III cannot apparently be distinguished by their Raman spectral characteristics, because their Raman spectra are very similar and show no marked differences regarding the relative morphology or intensity of the D- and O-peaks.



**Table 5.2 - Raman spectroscopic parameters for samples of carbonaceous matter from Fazenda Canto gold deposit.**

Sample N°	Location	Peak pos. D (Δ cm <sup>-1</sup> )	Peak pos. O (Δ cm <sup>-1</sup> )	Int. peak D	Int. peak O	Peak width D (cm <sup>-1</sup> )	Peak width O (cm <sup>-1</sup> )	D/O width	O/D peak Int. ratio
FC-114A	FS-3678	1360	1585	3	6	37,89	29,02	1,31	2,0
FC-119A	SN-11 Corpo B	1359	1586	4	6	30,88	27,26	1,13	1,5
FC-119B	SN-11 Corpo B	1358	1585	4	6	33,73	26,60	1,27	1,5
FC-120A	SN-24 Corpo C	1360	1587	3	7	35,30	24,33	1,45	2,3
FC-120B	SN-24 Corpo C	1360	1586	3	8	38,99	25,40	1,53	2,7
FC-120C	SN-24 Corpo C	1359	1585	2	4	34,52	24,91	1,39	2,0
FC-15A	FS-3806	1355	1585	5	9	37,13	27,70	1,34	1,8
FC-15B	FS-3806	1360	1587	3	5	33,44	27,78	1,20	1,7
FC-27A	FB-1438	1356	1586	11	10	36,03	30,13	1,20	0,9
FC-27B	FB-1438	1355	1583	4	8	32,45	27,06	1,20	2,0
FC-27B1	FB-1438	1356	1586	3	6	32,26	25,82	1,25	2,0
FC-37A	FB-1438	1354	1585	14	12	41,45	35,96	1,15	0,9
GP-138	Pau a Pique	1354	1580	6	12	44,11	28,11	1,57	2,0
GP-138A	Pau a Pique	1355	1582	7	11	41,57	29,63	1,40	1,6
GP-138D	Pau a Pique	1354	1581	7	11	44,08	28,74	1,53	1,6
		$\bar{x} = 1357$	$\bar{x} = 1585$						

FS and FB correspond to drill core samples; SN correspond to underground samples; Int. = intensity; pos. = position.  $\bar{x}$  = mean value of peak positions.

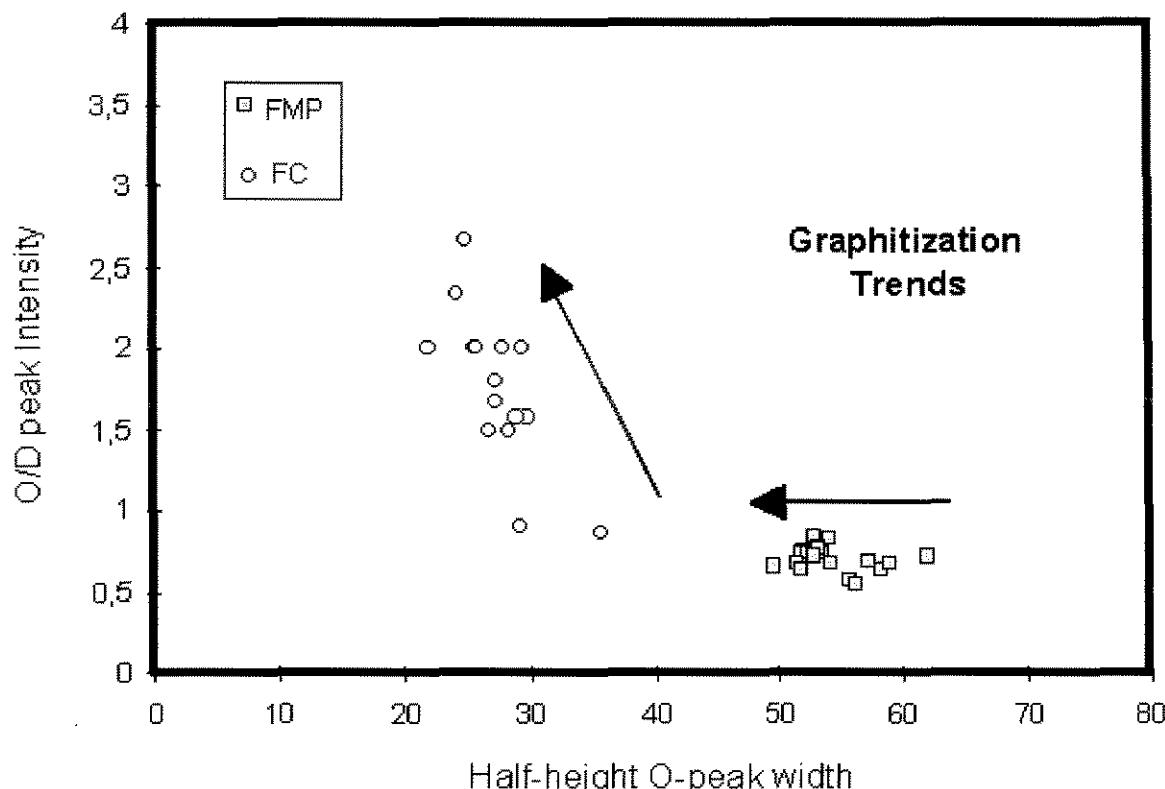


**Figure 5.4.** Representative Raman spectra of Type I carbonaceous matter from (a) Fazenda Maria Preta and (b) Fazenda Canto gold deposits showing the presence of first-order D- and O-peaks consistent with some form of microcrystalline disordered graphitic material. The higher degree of crystallinity of the carbonaceous matter of the FC deposit is shown by the higher intensity of the O-peak in relation to the D-peak, as well as the presence of a disordered-induced band on the high wavenumber side of the O-peak. The features are not observed in the spectra for the carbonaceous matter of the FMP deposit.

However, important differences stand out when the spectral characteristics of the carbonaceous matter, irrespective of the petrographic types, are compared between the two gold deposits. The Raman analyses for samples of the FMP deposit produced D- and O- peaks around  $1351\text{ cm}^{-1}$  and  $1598\text{ cm}^{-1}$ , respectively, with the latter showing lower intensities than the former (Figure 5.4A). In the case of the FC deposit, similar D- peaks around  $1357\text{ cm}^{-1}$  and O- peaks around  $1585\text{ cm}^{-1}$  were obtained but, contrary to the FMP deposit, the O-peaks are of higher intensities than the D-peaks (Figure 5.4B). Moreover, the O-peaks appear invariably accompanied by an additional shoulder on their high wavenumber edge ( $\Delta 1622\text{ cm}^{-1}$ ; Figure 5.4B), which is absent in the O-peaks for the carbonaceous matter of the FMP deposit. This additional shoulder corresponds to a disorder-induced band but cannot be resolved in very disordered graphitic materials (Nemanich and Solin, 1979; Wopenka and Pasteris, 1993). Hence, these Raman spectral differences indicate that the carbonaceous matter associated with the FC deposit attained a higher degree of crystallinity than the carbonaceous matter at the FMP deposit.

The differences in the crystallinity of the carbonaceous matter in both deposits can be further assessed by correlating the peak intensity ratio O/D with half-height O-peak width, since these spectral parameters have been shown to be sensitive to changes in crystallinity of the carbonaceous matter (Wopenka and Pasteris, 1993; Yui et al, 1996). In a plot of these spectral parameters for the carbonaceous matter, the FMP and FC gold deposits form two distinct groups and collectively delineate a graphitization trend (Figure 5.5). This trend is indicated by

increasing O/D ratios and decreasing half-height O-peak width of the carbonaceous matter from the FMP deposit towards the FC deposit.



**Figure 5.5.** Relationship between the O/D peak intensity and the half-height O-peak width for samples of carbonaceous matter of the FMP and FC gold deposits. Note that samples of the FMP deposit show lower O/D peak intensities and higher half-height O-peak widths, which indicate a lower degree of crystallinity for the carbonaceous matter, in comparison with samples of the FC deposit. Collectively, these spectral parameters define a graphitization trend.

## **$\delta^{13}\text{C}$ COMPOSITION OF THE CARBONACEOUS MATTER**

Fractions of carbonaceous matter to be analyzed for  $\delta^{13}\text{C}$  were separated from drill core samples of the FMP and FC gold deposits. Selected samples included carbonaceous epiclastics and pyroclastics which host auriferous and barren quartz veins, as well as carbonaceous slivers and seams of wallrocks enclosed in these veins.

The  $\delta^{13}\text{C}$  analyses of the carbonaceous matter were performed at the Scottish Universities Research and Reactor Centre (SURRC), in Glasgow, Scotland, and at the Center of Excellence in Geochemistry (CENPES) of PETROBRÁS (Brazilian State Petroleum Company) in Rio de Janeiro, Brazil.

The analytical procedures in both laboratories for the determination of  $\delta^{13}\text{C}$  involved the combustion of the carbonaceous matter at 850 °C in a sealed quartz tube under vacuum. CuO was present during the combustion. The CO<sub>2</sub> was extracted from the combustion product by trapping H<sub>2</sub>O in a dry-ice alcohol bath (-80 °C), and was subsequently analyzed by a mass spectrometer.

The results are presented in Table 5.3 and displayed in Figure 5.6. In the case of the FMP gold deposit, the data show that the carbonaceous matter spans a wide range of  $\delta^{13}\text{C}$  values from -23.2 ‰ to -30.8 ‰, with a mean value of -27.4 ± 1.8 ‰ (1σ). The carbonaceous matter of the FC deposit yielded a narrower interval of  $\delta^{13}\text{C}$  values from -18.5 ‰ to -21.0 ‰, and with a mean of -19.7 ± 0.9 ‰ (1σ).

SAMPLE N°.	LOCALITY	ROCK TYPE	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
<b>FAZENDA MARIA PRETA GOLD DEPOSIT</b>			
FMP-267	FRA II 12 / 182,30 (Au)	sliver of carbonaceous sediment in quartz vein	-28,21
FMP-52	FRA II 12 / 183,45 (Au)	sliver of carbonaceous sediment in quartz vein	-25,79
FMP-172	FRA II 15 / 52,73 (Au)	carbonaceous sediment (border of vein)	-29,22
FMP-173	FRA II 15 / 53,09 (Au)	sliver of carbonaceous sediment in quartz vein	-30,85
FMP-96	FRA I 15 / 75,22 (Au)	carbonaceous sediment	-26,45
FMP-169	FRA II 19 / 92,30 (Au)	carbonaceous sediment with aspy + py	-28,83
FMP-147	FRA II 20 / 56,00 (Au)	carbonaceous sediment with aspy + py	-25,12
FMP-202	FRA I 33 / 57,50 (Au)	carbonaceous sediment with py	-27,55
FMP-247	FRA II 12 / 80,10 (Au)	sliver of carbonaceous sediment in quartz vein	-27,88
FMP-262	FRA II 12 / 66,94 (b)	carbonaceous sediment	-25,60
FMP-36	FRA II 12 / 75,50 (b)	carbonaceous sediment + py	-27,78
FMP-156	FRA II 19 / 71,53 (b)	carbonaceous sediment + py	-23,26
FMP-165	FRA II 19 / 34,48 (b)	carbonaceous sediment	-25,46
FMP-146	FRA II 39 / 87,00 (b)	carbonaceous sediment	-25,92
FMP-133	FRA III 37 / 77,58 (b)	carbonaceous sediment + py	-27,26
FMP-117	FRA III 38 / 107,80 (b)	carbonaceous sediment	-28,17
<b>FAZENDA CANTO GOLD DEPOSIT</b>			
GP-56	FS-3586 -Corpo E (b)	carbonaceous sediment	-19,34
GP-85	FB-1531 - (b)	carbonaceous sediment	-20,76
GP-119	SN-11 /Corpo B (b)	carbonaceous pyroclastic	-21,09
GP-130	Canto 2 - Cava 5 (Au)	carbonaceous sediment	-18,99
GP-136	Pau a Pique-Cava A (Au)	carbonaceous sediment	-19,27
GP-142	Canto 2 - Cava 5 (Au)	carbonaceous sediment	-18,57
GP-144	Pau a Pique-Cava A (Au)	carbonaceous sediment	-19,83

FRA, FS and FB correspond to drill core samples; aspy= arsenopyrite; py= pyrite; (Au)= mineralized; (b)= barren

**Table 5.3.** The isotopic composition of carbonaceous matter in gold-bearing and barren carbonaceous volcanoclastics and carbonaceous slivers enclosed in quartz veins of the Fazenda Maria Preta and Fazenda Canto gold deposits, Rio Itapicuru greenstone belt.

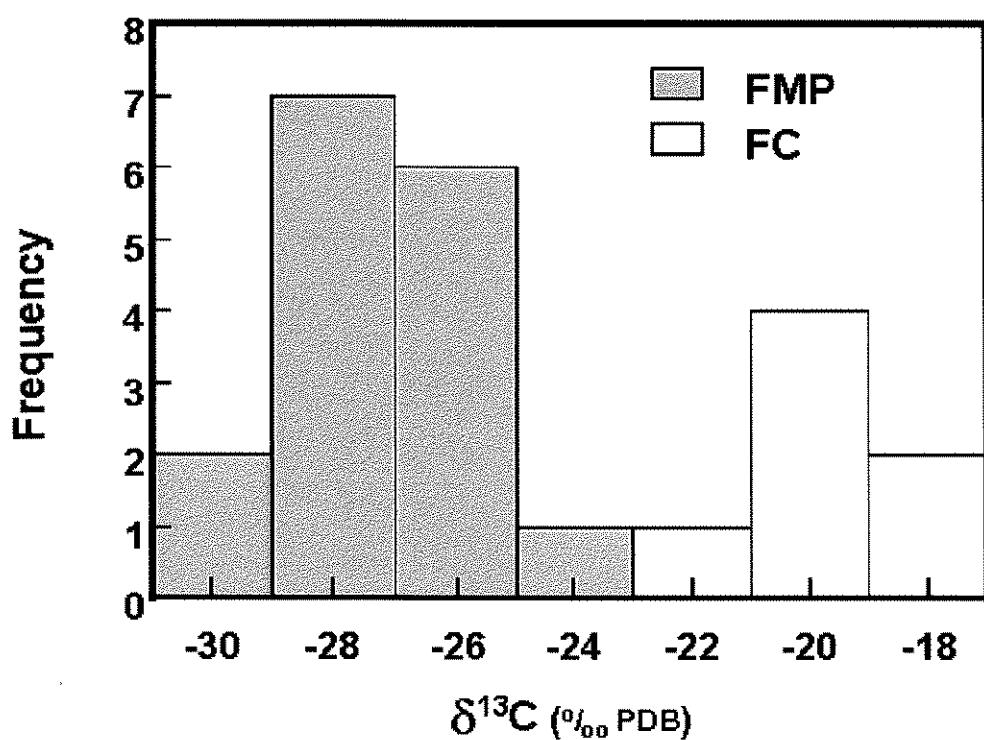
**Table 5.4.** Carbon isotope composition of fluid inclusion CO<sub>2</sub> in gold-bearing veins of the Fazenda Maria Preta and Fazenda Canto gold deposits, Rio Itapicuru greenstone belt.

GOLD DEPOSIT	VEIN SYSTEM	$\delta^{13}\text{CO}_2 (\text{\textperthousand})$	MEAN ( $\text{\textperthousand}$ )
Fazenda Maria Preta <sup>(1)</sup>	NE - SW	-6.5/-8.3	-7.5 ± 0.9 (n= 4)
	N - S	-6.0/-10.2	-7.8 ± 1.6 (n= 8)
	E - W	-8.4/-9.0	-8.7 ± 0.4 (n= 2)
Fazenda Canto <sup>(2)</sup>	ENE - WSW	-2.8/-4.9	-3.8 ± 1.5 (n= 2)

n= number of analysed samples

<sup>(1)</sup> Data from Xavier *et al.* (1994).

<sup>(2)</sup> Unpublished analyses obtained at the Laboratory of Stable Isotopes of the Geological Survey of Canada.



**Figure 5.6.** Histogram of  $\delta^{13}\text{C}$  values obtained from carbonaceous matter of the Fazenda Maria Preta and Fazenda Canto gold deposits.

## **DISCUSSION**

### ***Possible origins of the carbonaceous matter***

In order to determine the possible origins of the carbonaceous matter investigated at the FMP and FC lode - gold deposits of the Rio Itapicuru greenstone belt, the following evidence must be taken into account:

(1) The occurrence of the carbonaceous matter as fine disseminations and seams is ubiquitous throughout the hundred-meter thick sequence of volcanioclastic rocks in both deposits, and is not only restricted to highly deformed and hydrothermally altered equivalents in the ore zones.

(2) In lithologies, such as the intermediate and mafic volcanics, there is no evidence that any carbonaceous matter was introduced (e.g. along the ankerite-sericite alteration zones or associated with quartz veins).

Collectively, this evidence indicates that the carbonaceous matter was probably an original constituent of the host rocks.

During the evolution of the Rio Itapicuru greenstone belt in a Paleoproterozoic back-arc basin (Silva, 1987), thick sequences of mixed epiclastics and pyroclastics were deposited in a subaqueous environment, as indicated by the presence of turbidite sequences, proximal to zones of mafic to felsic volcanic activity (Xavier, 1991). In such an environment, exhalative processes operating via fumaroles and vents are generally common and may supply C-rich ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) and S-rich ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) species, as well as  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2$ , and  $\text{N}_2$ , from deep-seated sources such as degassing of magmas or mantle. It is well known that fumaroles and black smokers in submarine hydrothermal systems at mid-ocean ridges are sites of prolific biological activity (e.g. Grassle, 1985; Childress, 1988; Galimov et al., 1996), and according to Zimmerle (1985), an increase in the  $\text{CO}_2$  supply favors the further development of organisms and may contribute to the enrichment of carbon in sediments.

In this context, the carbonaceous matter at the FMP and FC gold deposits may represent preserved solid residue of primarily biogenic organic material (kerogen) which underwent intense thermal maturation (graphitization), during the

regional metamorphism of the Rio Itapicuru greenstone sequence and syn-tectonic emplacement of granite intrusions ( $M_2$  event of Silva, 1984;  $D_2$  event of Alves da Silva, 1993). This biogenic organic material could either have been associated with black smokers or biogenic matter deposited in an anoxic basin (Demaison & Moore, 1980).

The  $\delta^{13}\text{C}$  composition of the carbonaceous matter obtained for the FMP and FC gold deposits is also compatible with a biogenic origin: the  $\delta^{13}\text{C}$  values (-18.5 ‰ to -30.8 ‰; Table 5.3) are consistent with reduced carbon of organic origin. Reduced carbon may have a fairly wide range (-10 ‰ to -50 ‰), but often taken to be about  $-26 \pm 7$  ‰ (Schidlowski, 1988). The carbonaceous matter at the FC deposit displays distinctly less negative  $\delta^{13}\text{C}$  values than the  $\delta^{13}\text{C}$  values yielded by the carbonaceous matter at the FMP deposit (Figure 5.6). This marked difference is also attributed to different degrees of thermal maturation attained by the carbonaceous matter in the deposits. In the FC deposit the  $\delta^{13}\text{C}$  values were higher, since the carbonaceous lithologies were subjected to upper greenschist metamorphism (biotite + chlorite stable), as opposed to mid- to lower greenschist facies at the FMP deposit (white mica + chlorite stable). Additionally, in the FC deposit area, the early thrusting of granitic rocks over the supracrustal sequence (i.e.  $D_1$  event of Alves da Silva, 1993) could also have elevated the heat flux and enhanced the thermal maturation of the carbonaceous matter.

The thermal maturation process induces changes in the structural ordering of the carbonaceous matter and the loss of volatiles, particularly of  $\text{CH}_4$  and higher hydrocarbons, which results in preferential removal of  $^{12}\text{C}$ , leaving the residual organic matter enriched in  $^{13}\text{C}$  (McKirdy and Powell, 1974; Mossman *et al.*, 1993).

The differences in the  $\delta^{13}\text{C}$  values could also be related to genetically distinct organic sources, further enhanced by the carbon isotopic fractionation during the thermal maturation (McKirdy and Powell, 1974; Galimov *et al.*, 1996), but this possibility is difficult to ascertain due to the structureless nature of the carbonaceous matter and its extreme maturity.

The contrasting degree of thermal maturation of the carbonaceous matter in both deposits is further attested by the Raman microspectroscopic data, which clearly show a trend of higher graphitization towards the investigated samples of the FC deposit (Figure 5.5).

It is possible that during the thermal maturation process, part of the carbon was locally remobilized as a bitumen phase (i.e. petroleum) and solidified, particularly as type II and III carbonaceous matter. This possibility cannot be discarded considering the high abundance of carbonaceous lithologies in the areas of the investigated gold deposits.

### ***Role in the gold mineralizing process***

The ubiquitous association of the high grade orebodies of both deposits with highly deformed carbonaceous lithologies and the close textural relationships between gold, iron sulfides and carbonaceous matter suggest that the latter may have played a role in the mineralizing process.

Fluid inclusion studies of auriferous quartz veins in the FMP deposit have shown that the ore-bearing fluid is H<sub>2</sub>O deficient and consists predominantly of CO<sub>2</sub> with minor amounts of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> (Xavier, 1991). This is an unusual feature as compared to the classic low - salinity H<sub>2</sub>O - (10 - 30 mol%) CO<sub>2</sub> fluids generally attributed to the formation of lode-gold type deposits (Groves, 1993). Fluid inclusion studies are still under progress for the FC deposit, but preliminary data have indicated that the chemical composition of the mineralizing fluid is broadly similar to that of the FMP deposit.

In this context, the carbonaceous matter could have contributed with CO<sub>2</sub> to the mineralizing fluids through oxidation (C + O<sub>2</sub> = CO<sub>2</sub>) or hydrolysis (2C + 2H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>) reactions during its thermal maturation. Given that the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ratio of the mineralizing fluids is high, the  $\delta^{13}\text{C}$  of the CO<sub>2</sub> released to the fluid phase by these reactions would have to be similar to the  $\delta^{13}\text{C}$  of the CO<sub>2</sub> trapped as primary inclusion fluids in the vein quartz.

The equilibrium CO<sub>2</sub> - graphite fractionation is +13.5 ‰ and +12.0 ‰ at 360 °C and at 420 °C (Friedman and O'Neil, 1977), respectively, which is the temperature range estimated for the FMP deposit (Xavier, 1991). In this temperature range, CO<sub>2</sub> produced by the oxidation or hydrolysis reactions of the carbonaceous matter with δ<sup>13</sup>C composition between -23.2 ‰ and -30.8 ‰ (Table 5.3) would acquire δ<sup>13</sup>C values varying from -9.7 ‰ to -18.8 ‰.

Temperature estimates for the FC gold deposit have not been determined, nevertheless an interval of 390 °C - 455 °C is considered likely based on the similarity of its geological setting, alteration style and ore paragenesis (*i.e.* arsenopyrite + pyrite + pyrrhotite + ilmenite + biotite + chlorite) with the neighbouring Fazenda Brasileiro deposit (Teixeira *et al.*, 1990; Xavier, 1991).

At these temperatures, the equilibrium CO<sub>2</sub> - graphite fractionation varies from +12.0 ‰ to +11.0 ‰, very close to that obtained for the FMP deposit due to the small slope of the fractionation curve within the range 350 °C - 450 °C. The resulting CO<sub>2</sub> derived during the thermal maturation of the carbonaceous matter would yield CO<sub>2</sub> with δ<sup>13</sup>C values in the range -6 ‰ to -10.0 ‰.

The calculated values are relatively more depleted in δ<sup>13</sup>C than the values obtained from fluid inclusion CO<sub>2</sub> in gold-bearing veins, which range from -6.0 ‰ to -10.2 ‰ for the FMP deposit, and -2.8 ‰ to -4.9 ‰ for the FC deposit (Table 5.4).

Hence, the thermal maturation process of the carbonaceous matter seems to have contributed relatively little to changes in the chemistry and isotopic composition of the ore fluid. One possibility is that the thermal maturation of the carbonaceous matter attained an advanced stage well before the circulation of the gold-bearing hydrothermal solutions. Experimental studies have shown that at increasing degrees of crystallinity, the carbonaceous matter tends to become more inert and the isotopic exchange with subsequent fluids, even under high P-T conditions, will be small (Valley and O'Neill, 1981).

Regarding gold deposition, the carbonaceous matter is likely to have acted as (1) a chemical trap, reducing the *fO*<sub>2</sub> of the ore fluids or enhancing fluid immiscibility

1989) and/or; (2) a physical barrier, adsorbing gold on its surface as activated carbon (McDougall and Hancock, 1981).

## CONCLUSIONS

At the Fazenda Maria Preta and Fazenda Canto gold deposits in the northern and southern sectors, respectively, of the Paleoproterozoic Rio Itapicuru greenstone belt, most of the high grade orebodies are directly associated with or hosted by highly deformed volcanoclastics, rich in carbonaceous matter. In these lithotypes, the carbonaceous matter occurs mainly as straight to curvi-planar seams (type I) along microstructural sites and as stylolitic structures in quartz veins, as well as single grains (types II and III) within the carbonaceous seams and disseminated in the rock matrix.

The Raman spectral characteristics of these three types of carbonaceous matter in both deposits are very similar and correspond to some form of microcrystalline disordered graphitic material. Additionally, the Raman spectral data define a graphitization trend in which the carbonaceous matter at the FC deposit shows a higher degree of crystallinity than the carbonaceous matter at the FMP deposit. This trend is interpreted to be a result of different degrees of thermal maturation of the carbonaceous matter attained during regional metamorphism and granitic magmatism in the Rio Itapicuru greenstone belt.

In terms of provenance, geological and  $\delta^{13}\text{C}$  data indicate a biogenic organic origin for the carbonaceous matter, and not carbon precipitated primarily from a fluid phase. The marked differences in the  $\delta^{13}\text{C}$  values obtained for both deposits (FMP= -23.2 ‰ to -30 ‰; FC= -18.5 ‰ to -21 ‰) is probably the result of a graphitization trend, although genetically distinct organic sources cannot be ruled out.

The CO<sub>2</sub>-rich nature of the ore fluids and their  $\delta^{13}\text{C}$  compositions, as given by fluid inclusion studies, do not seem to have been attained by the thermal maturation of the carbonaceous matter, as the peak of the process was probably much earlier than the infiltration of the mineralizing fluids. In addition, the presence of

carbonaceous matter may have been an important factor in gold deposition during fluid-carbon interaction, acting as a reducing agent during fluid phase separation, or adsorbing gold on its surface as activated carbon.

## **ACKNOWLEDGMENTS**

The authors wish to thank: (1) the geologists of the Companhia Vale do Rio Doce and Rio Doce Geologia e Mineração S/A, in Bahia, for their invaluable support during field work; (2) Mr. Dailto Silva (IG/UNICAMP) for the laser Raman analyses; (3) the Center of Excellence in Geochemistry of PETROBRÁS/CENPES, in Rio de Janeiro, particularly Dr. Márcio R. Mello, Dr. Tikae Takaki and Dr. Carla V. Araújo, and the technicians Mr. Francisco A. Júnior, Mrs. Iranita S.J. Araújo, Mr. Jorge T. da Silva, Mrs. Glória G. Moreira, Mr. Edvaldo B.B. Mota and Mrs. Jussara M.D. Cortes, for their help in sample preparation and  $\delta^{13}\text{C}$  analysis of the carbonaceous matter, and for useful comments on the interpretation of the results; (4) Dr. A. Fallick of SURRC, Glasgow (Scotland) for providing the stable isotope analyses; (5) Dr. Bruce Taylor of the Geological Survey of Canada (Ottawa) for permitting the use of the Stable Isotope Laboratory and Mr. Adrian Timbal for performing the  $^{13}\text{C}$  analyses of the fluid inclusion  $\text{CO}_2$ ; (6) Prof. Dr. Asit Choudhuri (IG/UNICAMP) for critical review and comments on this paper; (7) Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) as the current sponsor of this research (Proc. Nº 95/9107-2); and (8) Two anonymous reviewers and Dr. G.C. Wilson whose suggestions and comments helped to improve the final version of this article. **This is a contribution to IGCP Project # 342, Age and Isotopes of South American Ores.**

# CAPÍTULO 6

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos e apresentados nos capítulos anteriores são aqui discutidos de forma global, buscando-se enfocar os aspectos mais relevantes da associação ouro-matéria carbonácea e implicações gênese de mineralizações auríferas filoneanas, em especial, os depósitos auríferos Fazenda Canto (com maior ênfase) e Fazenda Maria Preta, ambos encaixados em seqüências de rochas metavulcano-sedimentares do Greenstone Belt do Rio Itapicuru, NE Brasil.

## DISCUSSÕES

### *Possíveis origens da matéria carbonácea*

Na tentativa de determinar as possíveis origens da matéria carbonácea presente nos depósitos auríferos FC e FMP, é prudente considerar as seguintes evidências:

- (1) A matéria carbonácea ocorre como disseminações em finas bandas, através de centenas de metros da seqüência de rochas vulcanoclásticas em ambos depósitos. A ocorrência destas bandas não está restrita às rochas altamente deformadas e alteradas hidrotermalmente que estão presentes nas zonas de minério, sendo observadas também distante das zonas mineralizadas;
- (2) Em litologias tais como as rochas vulcânicas intermediárias e máficas, não há evidência de que a matéria carbonácea tenha sido introduzida via fluido hidrotermal (e.g. ao longo de zonas de alteração composta por ankerita-sericitas ou associada com veios de quartzo). Nestes litotipos a matéria carbonácea geralmente ocorre na forma de níveis inter-derrames.

Considerando-se a evolução do *Greenstone Belt* do Rio Itapicuru a partir de uma bacia tipo retro-arco (*back arc*) no Paleoproterozóico (Silva, 1987), espessas seqüências de rochas epiclásticas e piroclásticas foram depositadas em um ambiente sub-aquático, como indicado pela presença de seqüências turbidíticas, proximal à zonas de atividade vulcânica máfica a félscica (Xavier, 1991). Neste ambiente, processos exalativos operantes via fumarólas e outros condutos (*vents*) são geralmente comuns e podem emanar espécies ricas em C (CO, CO<sub>2</sub>) e S (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S), bem como HCl, H<sub>2</sub>, e N<sub>2</sub>, oriundas de fontes profundas (i.e. manto ou degaseificação de magma). É também conhecido que fumarólas e *black smokers* em sistemas hidrotermais submarinos instalados nas cadeias meso-oceânicas são sítios de prolífica atividade biológica (e.g. Grassle, 1985; Childress, 1988; Galimov *et al.*, 1996). Neste ambiente, segundo Zimmerle (1985), um aumento no suprimento de CO<sub>2</sub> favorece o maior desenvolvimento de organismos e pode contribuir para o enriquecimento de carbono nos sedimentos.

Diante deste cenário, é plausível considerar que a matéria carbonácea presente nos depósitos auríferos FC e FMP pode representar resíduos sólidos preservados de material orgânico originalmente biogênico (querogênio), que sofreu intensa maturação termal (grafitização) em decorrência do metamorfismo regional dos terrenos *greenstone* do Rio Itapicuru e colocação de corpos graníticos sintectônico (evento M<sub>2</sub> de Silva, 1984; evento D<sub>2</sub> de Alves da Silva, 1993). Alternativamente, o material orgânico biogênico poderia ter sido associado a *black smokers* ou matéria orgânica biogênica depositada numa bacia em condições anôxicas (Demaison & Moore, 1980).

O processo de maturação termal induz à mudanças na ordenação estrutural da matéria carbonácea e à perda de voláteis, particularmente CH<sub>4</sub> e hidrocarbonetos pesados, que resulta em remoção preferencial de <sup>12</sup>C, deixando a matéria orgânica residual enriquecida em <sup>13</sup>C (McKirdy & Powell, 1974; Mossman *et al.*, 1993).

Do ponto de vista isotópico, a composição de  $\delta^{13}\text{C}$  da matéria carbonácea obtida para os depósitos de ouro FC e FMP é compatível com uma origem

biogênica, sendo os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  ( $18.5\text{‰}$  a  $-30.8\text{‰}$ ; Tabela 5.3 - Capítulo 5) compatíveis com carbono reduzido de origem orgânica. Na literatura, carbono reduzido de origem orgânica pode ter uma variação bastante ampla ( $-10\text{‰}$  a  $-50\text{‰}$ ), mas freqüentemente agrupam-se com valores em torno de  $-26 \pm 7\text{‰}$  (Schidlowski, 1988).

A matéria carbonácea no depósito FC exibe valores de  $\delta^{13}\text{C}$  notadamente menos negativos do que os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  produzidos pela matéria carbonácea no depósito FMP (Figura 5.6 - Capítulo 5). Esta marcante diferença é atribuída a diferentes graus de maturação termal sofridos pela matéria carbonácea nos respectivos depósitos (Silva & Xavier, 1997). No depósito FC os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  foram mais altos, visto que as litologias carbonáceas foram sujeitas a matamorfismo no fáceis xisto-verde superior (paragênese biotita+clorita estável), ao passo que no depósito FMP alcançou condições de fácies xisto-verde médio a inferior (paragênese mica branca + clorita estável). As diferenças nos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  pode também estar relacionadas às fontes orgânicas geneticamente distintas, posteriormente enriquecidas pelo fracionamento isotópico do carbono durante processo de maturação termal (McKirdy & Powell, 1974; Galimov *et al.*, 1996). Entretanto, esta possibilidade é de difícil comprovação devido à natureza desestruturada na matéria carbonácea e seu extremo estágio de maturação termal, ao qual foi submetida após sua deposição.

O diferente grau de maturação termal da matéria carbonácea em ambos depósitos é ademais atestada pelos dados de microspectroscopia Raman, a partir dos quais pode-se visualizar claramente um *trend* de maior grafitização partindo-se das amostras do depósito FMP na direção das amostras investigadas para o depósito FC (Figura 5.5 - Capítulo 5).

É possível que durante o processo de maturação termal, parte do carbono tenha sido localmente remobilizado como uma fase betúmen (i.e. petróleo) e

solidificada, particularmente, como matéria carbonácea do tipo II e/ou III. Esta possibilidade não pode ser descartada considerando-se a alta abundância de litologias carbonáceas nas áreas dos depósitos estudados.

### ***Fontes potenciais de carbono dos fluidos***

Os modelos genéticos para mineralizações auríferas filoneanas, em terrenos de baixo a médio graus metamórficos, geralmente estabelecem o envolvimento de fluidos hidrotermais de baixa salinidade, ricos em CO<sub>2</sub> e com quantidades subordinadas de CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub> (Phillips & Groves, 1983; Ho *et al.*, 1990).

Os valores de δ<sup>13</sup>C do CO<sub>2</sub> extraído das inclusões fluidas no depósito Fazenda Canto (-2.8 ‰ a -4.9 ‰ ; Tabela 5.4 - Capítulo 5) sobrepõem os campos do CO<sub>2</sub> magmático (-2.5 ‰ a -8.2 ‰) e CO<sub>2</sub> do manto (-3.0 ‰ a -8.0 ‰), apontando estas duas fontes como os possíveis reservatórios de carbono para os fluidos hidrotermais.

Por conseguinte, estas evidências sugerem que os fluidos mineralizantes responsáveis pela formação da mineralização aurífera no depósito Fazenda Canto foram gerados a partir de um sistema hidrotermal metamórfico-magmático profundo, que consiste de: (i) um fluido rico em CO<sub>2</sub>, provavelmente originário do manto, o qual foi transportado para níveis estruturais mais rasos e liberado ao longo de zonas de cisalhamento de escala regional, principalmente através de magmas de composição tonalítica-granodiorítica e alcalina (Cameron, 1988; 1993, Colvine *et al.*, 1988); (ii) um fluido H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> gerado por reações de devolatilização e relacionado ao metamorfismo regional de rochas supracrustais na época do alojamento de domos graníticos sin-tectônicos e intrusões sub-vulcânicas. Tal fluido pode também ser absorvido e, posteriormente, exsolvido durante a cristalização daqueles magmas (*i.e.* fluido magmático *senso lato*), ou ser diretamente canalizado para dentro de sítios estruturais favoráveis (*i.e.* fluidos metamórficos).

### **Papel da matéria carbonácea no processo mineralizante**

Nos depósitos pesquisados, assim como em outros depósitos no mundo, a marcante associação entre corpos de minério com teores mais altos e litologias carbonáceas altamente deformadas, aliada à restrita relação textural entre ouro, sulfetos de Fe e matéria carbonácea, sugere que a matéria carbonácea deve ter desempenhado um papel importante no processo de formação da mineralização.

Estudos de inclusões fluidas de veios de quartzo auríferos no depósito FMP mostraram que o fluido mineralizante é deficiente em H<sub>2</sub>O e consiste, predominantemente, de CO<sub>2</sub> com quantidades subordinadas de CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub> (Xavier, 1991). Esta é uma feição pouco usual quando comparado com os fluidos H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> clássicos, de salinidade baixa, geralmente atribuído à formação de depósitos aurífero filoneanos (Groves, 1993). O estudo de inclusões fluidas realizado em amostras do depósito FC indicaram que a composição química dos fluidos mineralizantes é bastante similar àqueles do depósito FMP.

Neste contexto, é razoável considerar que a matéria carbonácea possa ter contribuído com CO<sub>2</sub> para o fluido mineralizante através de reações de oxidação (C + O<sub>2</sub> ⇌ CO<sub>2</sub>) ou hidrólise (2C + 2H<sub>2</sub>O ⇌ CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>) durante o processo de maturação termal, a que foi submetida. Devido a razão CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> do fluido mineralizante ser alta, os valores de δ<sup>13</sup>C do CO<sub>2</sub> liberado da fase fluida por estas reações teriam sido similar aos valores de δ<sup>13</sup>C do CO<sub>2</sub> aprisionado como inclusões fluidas primárias em veios de quartzo mineralizados.

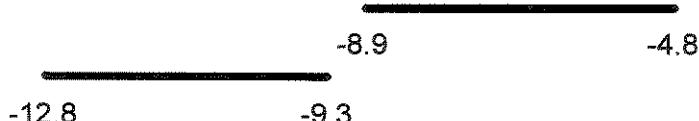
A partir das temperaturas de formação obtida para o depósito, pode-se calcular o equilíbrio isotópico entre os pares CO<sub>2</sub>-grafita, calcita-grafita e calcita-CO<sub>2</sub>. Estes cálculos objetivaram avaliar se através dos processos geológicos atuantes ocorreu troca isotópica, na qual a matéria carbonácea poderia ter contribuído ou não com CO<sub>2</sub> para o fluido hidrotermal mineralizante e, por conseguinte, para a formação de carbonatos e da mineralização.

O equilíbrio do fracionamento CO<sub>2</sub>-grafita é +15.5 ‰ e +11.6 ‰ a 320°C e a 420°C, respectivamente, que são os limites de temperatura estimados para a formação do depósito FMP (Xavier & Foster, 1997). Neste intervalo de temperatura, o CO<sub>2</sub> produzido por reações de oxidação ou hidrólise da matéria carbonácea com composição isotópica entre -23.2 ‰ e -30.8 ‰ (Tabela 5.3 - Capítulo 5) produziria valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variando de -7.7 ‰ a -19.2 ‰.

O intervalo de temperatura estimado para a formação do depósito FC, tendo como base o geotermômetro da clorita e a associação dos sulfetos (arsenopirita, pirita e pirrotita) é de 390 °C a 491 °C. Nestes limites de temperatura, o equilíbrio do fracionamento CO<sub>2</sub> - grafita varia de +12.6 ‰ a +9.7 ‰, valores próximos àqueles obtidos para o depósito FMP. Estes valores são explicados devido a uma pequena inclinação da curva de fracionamento entre o intervalo de 350 °C - 450 °C. O CO<sub>2</sub> resultante do processo de maturação termal da matéria carbonácea produziria CO<sub>2</sub> com valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre -5.9 ‰ a -11.3 ‰.

Os valores calculados são relativamente mais depletados em  $\delta^{13}\text{C}$  do que os valores obtidos a partir de CO<sub>2</sub> de inclusões fluidas em veios mineralizados, que variam de -6.0 ‰ a -10.2 ‰ para o depósito FMP e -2.8 ‰ a -4.9 ‰ para o depósito FC (Tabela 5.4 - Capítulo 5).

Os resultados obtidos mostram que a matéria carbonácea não contribuiu ou contribuiu minimamente com CO<sub>2</sub> para o fluido durante a interação fluido-carbono. Destes cálculos pode-se concluir também que a matéria carbonácea não contribuiu com CO<sub>2</sub> para a formação de carbonatos. Por outro lado, houve uma superposição entre os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  das inclusões fluidas e os valores calculados para o equilíbrio calcita-CO<sub>2</sub>, atestando isotopicamente que, os fluidos portadores de espécies contendo carbono foram os responsáveis pela formação dos carbonatos (Figura 6.1).

**- CO<sub>2</sub> - Grafita****- Calcita - Grafita****- Calcita - CO<sub>2</sub>**

**Figura 6.1.** Valores calculados para o fracionamento isotópico dos pares CO<sub>2</sub> - Grafita, Calcita - Grafita e Calcita - CO<sub>2</sub> a partir dos valores medidos em amostras do depósito de ouro Fazenda Canto.

Portanto, o processo de maturação termal da matéria carbonácea parece ter contribuído pouco para mudanças na composição química e isotópica do fluido mineralizante. Uma possibilidade de explicação é que a maturação termal da matéria carbonácea atingiu um estágio avançado bem antes de ocorrer a circulação das soluções hidrotermais transportadores de ouro. Estudos experimentais mostram que para graus de cristalinidade crescentes, a matéria carbonácea tende a tornar-se mais inerte. Desta forma, trocas isotópicas com fluidos subsequentes, mesmo sob condições de alta P-T, são pequenas (Valley & O'Neill, 1981).

Com relação à deposição do ouro, a matéria carbonácea provavelmente atuou como: (1) uma barreira química, reduzindo a  $fO_2$  do fluido mineralizante ou promovendo a imiscibilidade do fluido pela adição de pequenas quantidades de CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub> à fase fluida (Naden & Shepherd, 1989); ou (2) uma barreira física, adsorvendo ouro sobre sua superfície como carvão ativado (McDougall & Hancock, 1981).

## CONCLUSÕES

Ao final desta pesquisa, pode-se chegar as seguintes conclusões acerca da associação ouro-matéria carbonácea e implicações na gênese dos depósitos estudados:

1. Os depósitos auríferos Fazenda Canto e Fazenda Maria Preta, nos setores norte e sul, respectivamente, do *Greenstone Belt* do Rio Itapicuru, apresentam a maioria dos corpos de minério de alto teor diretamente associados com, e/ou hospedados por, rochas vulcaniclásticas altamente deformadas e ricas em matéria carbonácea.
2. A matéria carbonácea ocorre nos litotipos dos depósitos estudados, principalmente, como bandas retas a curvi-planares (tipo I) ao longo de sítios microestruturais e como estruturas estilolíticas em veios de quartzo, assim como, grãos simples (tipo II e III) dentro de bandas carbonosas nas rochas encaixantes.
3. As características do espectro Raman destes três tipos de matéria carbonácea em ambos depósitos são muito similares e correspondem à mesma forma de material grafítico microcristalino desordenado. Adicionalmente, os dados dos espectros Raman definem um *trend* de grafitização no qual a matéria carbonácea presente no depósito Fazenda Canto mostra um grau de cristalinidade mais alto do que a matéria carbonácea no depósito Fazenda Maria Preta. Este *trend* é interpretado como sendo o resultado de diferentes graus de maturação termal da matéria carbonácea, atingidos durante o metamorfismo regional e alojamento de corpos graníticos no *Greenstone Belt* do Rio Itapicuru.
4. O intervalo de temperatura obtido para a formação da mineralização no depósito Fazenda Canto, considerando-se o geotermômetro da clorita (limite inferior) e a paragênese sulfeta associada com ouro (limite superior), ficou entre 390 °C e 491 °C, com pressões estimadas da ordem de 2.4 e 4.6 kbars, respectivamente.
5. Em termos de proveniência, dados de isótopos de  $\delta^{13}\text{C}$  apontam uma origem orgânica biogênica para a matéria carbonácea, descartando a hipótese de carbono precipitado primariamente a partir de uma fase fluida. A marcante diferença entre os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  obtidos para ambos depósitos ( $\text{FMP} = -23.2\text{‰}$  a  $-30\text{‰}$  e

FC = -18.5 ‰ a -21 ‰) é, provavelmente, o resultado de um *trend* de grafitização, embora outras fontes orgânicas geneticamente distintas não possam ser descartadas.

6. Os cálculos de fracionamento isotópico demonstram que a matéria carbonácea não contribuiu ou contribuiu minimamente com CO<sub>2</sub> para o fluido hidrotermal mineralizante durante a interação fluido-carbono. Destes cálculos pode-se concluir também que a matéria carbonácea não contribuiu com CO<sub>2</sub> para a formação de carbonatos. Por outro lado, houve uma superposição entre os valores de δ<sup>13</sup>C das inclusões fluidas e os valores calculados para o equilíbrio calcita-CO<sub>2</sub>, atestando isotopicamente que, os fluidos contendo espécies de carbono foram os responsáveis pela formação dos carbonatos.

7. A natureza dos fluidos mineralizantes ricos em CO<sub>2</sub> e sua composição isotópica, obtida do estudo de inclusões fluidas, parece não ter sido causada pela maturação termal da matéria carbonácea, tendo o pico dos processos termais ocorrido anteriormente à infiltração dos fluidos mineralizantes. Ademais, a presença de matéria carbonácea pode ter sido um importante fator na deposição do ouro durante a interação fluido-carbono, atuando como um agente redutor no processo de separação de fases fluidas, ou adsorvendo ouro sobre sua superfície como carvão ativado.

8. Os locais onde a matéria carbonácea ocorre são propícios para o desenvolvimento da deformação e, consequentemente, sítios preferenciais para a percolação de fluidos hidrotermais. Deste modo, a matéria carbonácea pode funcionar como um guia indireto na prospecção de mineralizações auríferas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES DA SILVA, F.C., CHAUVET, A., FAURE, M. (1993). Early-Proterozoic orogeny (Transamazonian) and syntectonic granite emplacement in the Rio Itapicuru greenstone belt, Bahia-Brazil. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t.316, Série II, p. 1139-1146.
- ALVES DA SILVA, F.C., CHAUVET, A., FAURE, M., GUERROT, C. (1995). Structural and geochronological constraints on the paleoproterozoic evolution of the Rio Itapicuru Greenstone Belt (Bahia, Brazil): A combination between archaic (vertical) and modern-type (horizontal) tectonic styles. *Tectonics* (no prelo).
- ALVES DA SILVA, F.C., MATOS, F.M.V. (1991). Economic geology and structural controls of the orebodies from the medium Itapicuru gold district: Rio Itapicuru greenstone belt, Bahia, Brazil. In: LADEIRA, E.A. (ed.), **Proceedings of Gold'91, an International Symposium on the Geology of Gold**. Belo Horizonte, Rotterdam: Balkema, 1991, p. 629-635.
- ALVES, J. V. (1995). **Estudo das inclusões fluidas em veios de quartzo da mina de ouro de São Bento, Santa Bárbara, MG**. Belo Horizonte, 1995. 98p. Dissertação de Mestrado, UFMG (inédito).
- ANNELS, A.E., ROBERTS, D.E. (1989). Turbidite-hosted gold mineralization at the Dolaucothi gold mines, Dyfed, Wales, United Kingdom. *Economic Geology*, v. 84, p. 1293-1314.
- ANSDELL, K.M., KYSER, T. (1992). Mesothermal gold mineralization in proterozoic greenstone belt: Western Flin Flon domain, Saskatchewan, Canada. *Economic Geology*, v. 87, p. 1496-1524.
- AREHART, G.B. (1996). Characteristics and origin of sediment-hosted disseminated gold deposits: a review. *Ore Geology Reviews*, v.11, p. 383-403.
- BARLEY, M.E., GROVES, D.I. (1990). Mesothermal gold mineralization in the Yilgarn Craton, Western Australia, the result of late Archaean convergent tectonics? *Chronique de la Recherche Minière*, n. 498, p. 3-13.
- BENY-BASSEZ, C., ROUZAUD, J.N. (1985). Characterization of carbonaceous materials by correlated electron and optical microscopy and Raman microspectroscopy. *Scanning Electron Microscopy*, v. 1985/1, p. 119-132.
- BERGER, B.R. (1980). Geological and geochemical relationship at the Getchell mine and vicinity, Humboldt Country, Nevada: Society of Economic Geologists, Field conference on epithermal gold deposits, Reno, Nevada, p. 111-135.
- BIRAK, D.J. (1986). Exploration and geologic development of the jerritt Canyon gold deposits, Elko County, Nevada, U.S.A. In: MaCDONALD, A.J. (ed.), **Proceedings of Gold'86, an International Symposium on the geology of Gold**. Toronto, 1986, p. 488-496.
- BOHLKE, J.K., (1989). Comparison of metasomatic reactions between a common CO<sub>2</sub>-rich vein and diverse wall rock: Intense variables, mass transfer and Au mineralization at Alleghany, California. *Economic Geology*, v. 84, p. 291-327.
- BOTTRELL, S.H., SHEPHERD, T.J., YARDLEY, B.W.D. (1988). A fluid inclusion model for the genesis of the ores of the Dolgellau gold belt, North Wales. *Journal Geological Society of London*, v. 145, p. 139-145.
- BOWERS, T.S., HELGESON, H.C. (1983). Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl on

- phase relations in geologic systems: Equation of state for H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl fluids at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 47, p. 1247-1275.
- BRITO NEVES, B.B., CORDANI, U.G., TORQUATO, J.R.F. (1980). Evolução geocronológica do precambriano do Estado da Bahia. In: INDA, H.A.V., DUARTE, F.B., (eds.) *Geologia e Recursos Minerais do Estado da Bahia*. Textos Básicos. Salvador: SME-CPM, 1980, v. 3, p. 1-101.
- BROWN, P.E., HAGEMANN, S.G. (1994). MacFlincor: A computer program for fluid inclusions data reduction and manipulation. In: DEVIVO, B., FREZZEHI, M.L. (eds), *Fluid inclusions in minerals. methods and applications* (Short course of the working group (IMA) "Inclusions in Minerals"), Pontignano-Siena, Italy. p. 231-250.
- BURNHAM, W., HOLLOWAY, J.R., DAVIS, N.F. (1969). Thermodynamic properties of water to 1000°C and 10,000 bars. *Geological Society of America*, Special Paper, 132.
- BURROWS, D.R., SPOONER, E.T.C. (1987). Generation of a magmatic H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> fluid enriched in Mo, Au, and W within Archaean sodic granodiorite stock, Mink lake, northern Ontario. *Economic Geology*, v. 82, p. 1931-1957.
- BURROWS, D.R., WOOD, P.C., SPOONER, E.T.C. (1986). Carbon isotope evidence from Archaean gold-quartz vein ore deposits. *Nature*, v. 321, p. 109-112.
- BUSECK, P.R., BO-JUN, H. (1985). Conversion of carbonaceous material to graphite during metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 49, p. 2003-2016.
- CAMERON, E.M. (1988). Archean gold: relation to granulite formation and redox zoning in the crust. *Geology*, v. 16, p. 109-112.
- CAMERON, E.M., HATTORI, K. (1987). Archean gold mineralization and oxidized hydrothermal fluids. *Economic Geology*, v. 82, p. 1177-1191.
- CARITAT, P., HUTCHEON, I., WALSHE, J.L. (1993). Chlorite geothermometry: a review. *Clays and Clay Minerals*, v. 41, p. 219-239.
- CATHELINEAU, M. (1988). Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clays and Clay Minerals*, v. 23, p. 471-485.
- CHILDRESS, J.J. (1988). Hydrothermal vents, a case study of the biology and chemistry of a deep-sea hydrothermal vent of the Galapagos Rift, the Rose Garden in 1985: *Deep-Sea Res.*, v. 35, p. 1677-1849.
- COAD, P.R., LABINE, R.J., CARON, D. (1986). Own Creek Mine. In: PIRIE, J., DOWNES, M.J. (eds.), *Gold'86 Excursion Book*. Toronto, p. 34-36.
- COLVINE, A.C., FYON, J.A., HEATHER, K.B., et alii (1988). *Archean Iode gold deposits in Ontario*. Ontario Geological Survey Miscellaneous Paper 139, 136p.
- CUESTA, A., DHAMELINCOURT, P., LAUREYNS, J., et alii (1994). Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon*, v. 32, n. 8, p. 1523-1532.
- DAVISON, I., TEIXEIRA, J.B.G., SILVA, M.G., et alii (1988). The Rio Itapicuru greenstone belt, Bahia, Brazil: Structure and stratigraphical outline. *Precambrian Research*, v. 42, p. 1-17.
- DEMAISON, G.J., MOORE, G.T. (1980). Anoxic environments and oil bed genesis: *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, v. 64, n. 8, p. 1179-1209.
- DISNAR, J.R., SUREAU, J.F. (1989). Organic matter in ore genesis: progress and perspectives. *Organic Geochemistry*, vol. 16, n. 1-3, p. 577-599.

- DISSANAYAKE, C.B., RUPASINGHE, M.S. (1991). Gold-graphite association in granulite terrains - implications for ore genesis. **Chemical Geology**, v. 97, p. 265-272.
- DOWNES, M.J., HODGES, D.J., DERWEDUWEN, J. (1984). A free carbon- and carbonate-bearing alteration zone associated with the Hoyle Pond gold occurrence, Ontario, Canada. In: FOSTER, R.P. (ed.), **Gold'82: The geology, geochemistry and genesis of gold deposits**. Rotterdam: Balkema, p. 435-448.
- ETTER, D.C., BJORLYKKE, A., ANDERSEN, T. (1994). A fluid inclusion and stable study of the Proterozoic Bidjovagge Au-Cu deposit, Finnmark, northern Norway. **Mineralium Deposita**, v. 29, p. 16-29.
- FAURE, G. 1986. **Principles of Isotope Geology**. 2<sup>a</sup>ed., Wiley & Sons. 589p.
- FERGUSON, S.A. (1968). Geology and ore deposits of Tisdale Township. Ontario Departament of Mines Geol. Resp. 58: 177p.
- FRIEDMAN, I., O'NEIL, J.R. (1977). Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In: FLEISCHER, M. (ed.), **Data of Geochemistry**. 6 ed., (U.S. Geological Survey Professional Paper 440-K), p. KK1-KK12.
- FYFE, W.S., KERRICH, R. (1984). Gold: Natural concentration processes. In: FOSTER, R.P. (ed.), **Gold'82: The geology, geochemistry and genesis of gold deposits**. Geol. Soc. of Zimbabwe Spec. Pub. 1, Balkema: Rotterdam, p. 99-127.
- GALIMOV, E.M., KODINA, L.A., BOGACHEVA, M.P., VLASOVA, L.N. (1996). Nature of the organic matter in hydrothermal sulfide ores and sediments in the Kebrit Basin, Red Sea. **Geochemistry International**, v. 33, p. 124-138.
- GATELIER, J.P., DISNAR, J.R. (1989). Organic matter and gold-ore association in the hydrothermal deposit, France. **Applied Geochemistry**, v. 4, p. 143-149.
- GODOY, M.L.S. (1994). **Evolução tectono-metamórfica da mineralização aurífera de Raposos (MG)**. Rio Claro, 1994. 98p. Dissertação de Mestrado, UNESP (inédito).
- GOLDFARB, R.J., LEACH, D.L., ROSE, S.C., LANDIS, G.P.C. (1989). Fluid inclusion geochemistry of gold-bearing quartz vein of the Juneau gold belt, southern Alaska: Implications for ore genesis. The geology of gold deposits: the perspective in 1988. **Economic Geology**, Mon. 6, p. 363-375.
- GOLDFARB, R.J., SNEE, L.W., PICKTHORN, W.J. (1993). Orogenesis, high-T thermal events, and gold vein formation within metamorphic rocks of the Alaskan Cordillera. **Mineralogical Magazine**, v. 57, p. 375-394.
- GORZHEVSKIY, D.I. (1987). On the role of organic matter in ore formation. **International Geology Review**, v. 29, n. 2, p. 207-217.
- GRASSLE, J.F. 1985. Hydrothermal vent animals: distribution and biology. **Science**, v. 229, p. 713-717.
- GRAUCH, V.J.S., HOOVER, D.B. (1992). Locating buried conductive material along the Getchell trend, Osggod Maoutains, Nevada: Implications for gold exploration and the carbon-gold association (?). **Advances Related to U.S. and International Mineral Resources**. Cap. X, p. 237-244.
- GROVES, D. I. (1993). The crustal continuum model for late-Archaean lode-gold deposits of the Yilgarn Block, Western Australia. **Mineralium Deposita**, v. 28, p. 366-374.

- GROVES, D. I., BARLEY, M.E., HO, S.E. (1989). Nature, genesis, and tectonic setting of mesothermal gold mineralization in the Yilgarn block, Western Australia. The geology of gold deposits: the perspective in 1988. **Economic Geology**, Mon. 6, p. 71-85.
- GROVES, D. I., FOSTER, R.P. (1991). Archaean lode gold deposits. In: FOSTER, R.P. (ed.), **Gold metallogeny and exploration**. Glasgow, Blackie & Son, p. 63-103.
- GROVES, D. I., PHILLIPS, G.N. (1987). The genesis and tectonic control on Archaean gold deposits of Western Australia Shield: A metamorphic replacement model. **Ore Geology Review**, v.2, p. 287-322.
- GROVES, D. I., PHILLIPS, G.N., HO, S.E. et alii (1984). Controls and distribution of Archaean hydrothermal gold deposits in Western Australia Shield. In: FOSTER, R.P. (ed.), **Gold'82: The geology, geochemistry and genesis of gold deposits**. Geol. Soc. of Zimbabwe Spec. Pub. 1, Balkema, Rotterdam, p. 689-712.
- GROVES, D.I. et alii (1992). Sub-greenschist- to granulite-hosted Archaean lode-gold deposits of the Yilgarn craton: a depositional continuum from deep-sourced hydrothermal fluids in crustal scale plumbing systems: Perth, Univ of Western Australia, p. 325-337.
- GROVES, D.I., GOLDING, S.D., ROCK, N.M. et alii (1988). Archaean carbon reservoirs and their relevance to the fluid source for gold deposits. **Nature**, v. 331, p. 254-257.
- HAMMOND, N.Q., SHIMAZAKI, H. (1994). Geology and geochemical aspects of ore formation at the Prestea mesothermal vein gold deposit in the Birimian System of Ghana. **International Geology Review**, v. 36, p. 715-731.
- HARLEY, M., CHARLESWORTH, E.G. (1994). Structural development and controls to epigenetic, mesothermal gold mineralization in the Sabie-Pilgrim's Rest Goldfield, Eastern Transvaal, South Africa. **Exploration Mining Geology**, v. 3, p. 231-246.
- HEY, M.H. (1954). A new review of the chlorites. **Mineralogical Magazine**. v. 30, p. 277-292.
- HO, S.E., GROVES, D.I., McNAUGHTON, N.J., MIKUCKI, E.J. (1992). The source of ore fluids and solutes in Archaean lode-gold deposits of Western Australia. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 50, p. 173-196.
- HO, S.E., GROVES, D.I., PHILLIPS, G.N. (1990). Fluid inclusions in quartz veins associated with Archaean gold mineralization: clues to ore fluids and ore depositional conditions and significance to exploration. Geol. Depart., Univ. Ext., Univ. of Western Australia, publ. 23, p. 35-50.
- HOLLISTER, L.S. (1990). Enrichment of CO<sub>2</sub> in fluid inclusions in quartz by removal of H<sub>2</sub>O during crystal-plastic deformation. **Journal of Structural Geology**, v. 12, p. 895-901.
- HOLLOWAY, J.R. (1984). Graphite-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> equilibria at low-grade metamorphic condicitions. **Geology**, v. 12, p. 455-458.
- HORSCROFT, F.D. (1986). The occurrence of gold in quartz-pebble conglomerate at Jacobina, Bahia, Brazil. In: **Geocongress '86**, Extended Abstract volume, Johannesburg, p.259-262.

- ILCHIK, R.P., BRIMHALL, G.H., SCHULL, H.W. (1986). Hydrothermal maturation of indigenous organic matter at the Alligator Ridge gold deposits, Nevada. **Economic Geology**, v. 81, p. 113-130.
- IVANKIN, P.F., NAZAROVA, N.I. (1984). Carbon metasomatism and dispersed metals in sedimentary metamorphic rocks. **International Geology Review**, v. 26, n. 18, p. 976-986.
- JARDIM DE SÁ, E.F. (1982). Nota sobre o estilo estrutural e relações gnaisses vs. supracrustais no "Greenstone Belt" de Serinha (BA). **Ciências da Terra**, n. 2, p. 8-13.
- JOHNSON, E.L., HOLLISTER, L.S. (1995). Syndeformational fluid trapping in quartz: determining the pressure-temperature conditions of deformation from fluid inclusions and the formation of pure CO<sub>2</sub> fluid inclusions during grain-boundary migration. **Journal of Metamorphic Geology**, v. 13, p. 239-249.
- KERKHOF, A.M. (1990). Isochoric phase diagrams in the systems CO<sub>2</sub> – CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>: Application to fluid inclusions. **Geochemica et Cosmochimica Acta**, v. 54, p. 621-629.
- KERRICH, R. (1976). Some effects of tectonic recrystallisation on fluid inclusions in vein quartz. **Contribution to Mineralogy and Petrology**, v. 59, p. 195-202.
- KERRICH, R. (1989). Geochemical evidences on the sources of fluids and solutes for shear zone-hosted mesothermal Au deposits. In: BURSNALL, J.L. (ed.), **Mineralization and shear zones**. Geological Association of Canada, Short Course Notes, 6, p. 129-197.
- KERRICH, R. (1990). Carbon-isotope systematics of Archean Au-Ag deposits in the Superior Province. **Canadian Journal of Earth Sciences**, v. 27, p. 40-56.
- KISHIDA, A. (1979). **Caracterização geológica e geoquímica das seqüências vulcanossedimentares do Médio Rio Itapicuru, Bahia. Salvador**. Salvador, 1979. 98p. Dissertação de Mestrado, UFBA (inédito).
- KISHIDA, A. (1984). **Hydrothermal alteration zoning and gold concentration at the Kerr-Addison mine, Ontario, Canada**. Ontario, 1984. 231p. Ph.D Thesis, University of Western Ontario (inédito).
- KISHIDA, A., RICCIO, L. (1980). Chemostratigraphy of lava sequence from the Rio Itapicuru greenstone belt, Bahia, Brazil. **Precambrian Research**, v. 11, p. 161-178.
- KISHIDA, A., SENA, F.O., ALVES DA SILVA, F.C. (1991). Rio Itapicuru greenstone belt: Geology and gold mineralization. In: LADEIRA, E.A. (ed.), **Proceedings of Gold'91, an International Symposium on the Geology of Gold**. Belo Horizonte, Rotterdam: Balkema. p. 49-59.
- KRETSCHMAR, U., SCOTT, S.D. (1976). Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. **Canadian Mineralogist**, v. 14, p. 364-386.
- LEBEDE, S., HOPPE, A. (1990). Os sedimentos do greenstone belt do Rio Itapicuru (BA). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 36. 1990, Natal. **Boletim de Resumos...** Natal, SBG, 1990, p. 354.
- MAGALHÃES, L.F., LOBO, R.L.M., BOTELHO, L.C.A., PEREIRA, R.C. (1988). Depósito de ouro de Meia-Pataca, Crixás, Goiás. In: SCHOBENHAUS, C., COELHO, C.E.S. (eds.), **Principais Depósitos Minerais do Brasil**. Brasília: DNPM, 1988, v. 3, p. 499-522.

- MARQUES, C.G.M. (1979). Projeto Santa Luz. Relatório I Área Weber. Relatório Interno. DOCEGEO, 68p. (inédito).
- MASCARENHAS, J.F. (1973). A geologia do centro-leste da Bahia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 27. 1973, Aracajú, **Anais...** Aracajú, SBG, 1973, v. 2, p. 35-66.
- MASCARENHAS, J.F. (1979). Estruturas do tipo greenstone belt no leste da Bahia. In: INDA, H.A.V., DUARTE, F.B., (eds.), **Geologia e Recursos Minerais do Estado da Bahia**. Textos Básicos. Salvador: SME-CPM, 1979, v. 2, p. 23-53.
- MASTALERZ, M., BUSTIN, R.M., SINCLAIR, A.J. (1995). Carbon-rich material in the Erickson Hydrothermal System, Northern British Columbia, Canada: origin and formation mechanisms. **Economic Geology**, v. 90, p. 938-947.
- McDOUGALL, G.J., HANCOCK, R.D. (1981). Gold complexes and activated carbon: A literature review. **Gold Bulletin**, v. 14, p. 138-153.
- McKIRDY, D.M., POWELL, T.G. (1974). Metamorphic alteration of carbon isotopic composition in ancient sedimentary organic matter: new evidence from Australia and South America. **Geology**, v. 2, p. 591-595.
- MEIRELES, E.M., SILVA, R.R.B. (1988). Depósito de ouro de Serra Pelada, Marabá, Pará. In: SCHOBENHAUS, C., COELHO, C.E.S. (eds.), **Principais Depósitos Minerais do Brasil**. Brasília: DNPM, 1988, v. 3, p. 547-557.
- MILESI, J.P., LEDRU, P., FEYBESSE, J.L., et alii (1992). Early proterozoic ore deposits and tectonics of the Birimian orogenic belt, West Africa. **Precambrian Research**, v. 58, p. 305-344.
- MOSSMAN, D.J., NAGY, B., DAVIS, D.W. (1993). Hydrothermal alteration of organic matter in uranium ores, Elliot Lake, Canada: Implications for selected organic-rich deposits. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, p. 3251-3259.
- MUNIN, A.H., FLLET, M.E., LONGSTAFFE, F.J. (1996). Evolution of hydrothermal fluids in the Ashanti gold belt, Ghana: Stable isotope geochemistry of carbonates, graphite, and quartz. **Economic Geology**, v. 91, p. 135-148.
- NADEN, J., SHEPHERD, T.J. (1989). Role of methane and carbon dioxide in gold deposition. **Nature**, v. 342, p. 793-795.
- NEMANICH, R.J., SOLIN, S.A. (1979). First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. **Physics Review**, B20, p. 392-401.
- NESBITT, B.E. (1996). Applications of oxygen and hydrogen isotopes to exploration of hydrothermal mineralization. **Society of Economic Geology Newsletter**, n. 27, p. 1-13.
- NESBITT, B.E., MUROWCHICK, J.B., MAEHLENBACHS, K. (1986). Dual origin of lode gold deposits in the Canadian Cordillera. **Geology**, v. 14, p. 506-509.
- NEWTON, R.C. (1990). Fluids and shear zones in the deep crust. **Tectonophysics**, v. 182, p. 21-37.
- NISBET, E.G., KYSER, T.K. (1988). Archaean carbon and gold. **Nature**, v. 331, p. 210-211.
- NITSCH, K.H. (1970). Experimental determination of the upper stability of stilplomelane. **Fortschr. Mineral.** v. 47, p. 48-49.
- OHMOTO, H., RYE, O. (1979). Isotopes of sulfur and carbon. In: BARNES, H.L. (ed.), **Geochemistry of hydrothermal ore deposits**. 2 ed. New York: Wiley Interscience, 1979, p. 509-567.

- OHMOTO, H., KERRICK, D. (1977). Devolatilization equilibria in graphitic systems. *American Journal of Science*, v. 277, p. 1013-1044.
- OHMOTO, H. (1986). Stable isotope geochemistry of ore deposits. In: VALLEY, J.W., TAYLOR Jr., H.P., O'NEIL, J.R. (eds.), **Stable isotopes in high temperature geological processes**. Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy, v. 16, p. 491-560.
- OLIVEIRA, E.A.S., SOARES, A.S.B., SANTANA, W.R. (1991). Fazenda Maria Preta gold deposits. In: FLEISHER, R., SAD, J.H.G., FUZIKAWA, K., LADEIRA, E.A. (eds.), **Brazil Gold'91: Field and Mine Trip to Gold Mineralizations of Northeastern Bahia, Brazil**, p. 35-41.
- PARNELL, J., KUCHA, H., LANDAIS, P. (eds.) 1994. **Bitumens in ore deposits**. Society for Geology Applied to Mineral Deposits, (Special Publication, 9) Springer, 600p.
- PASTERIS, J.D., WOPENKA, B. (1991). Raman spectra of graphite as indicators of degree of metamorphism. *Canadian Mineralogist*, v. 29, p. 1-9.
- PHILLIPS, G.N. (1986). Geology and Alteration in the Golden Mile, Kalgoorlie. *Economic Geology*, v. 81, p. 779-808.
- PHILLIPS, G.N. (1993). Metamorphic fluids and gold. *Mineralogical Magazine*, v. 57, p. 365-374.
- PHILLIPS, G.N. (1996). Fluids and gold deposits. **Mesothermal gold deposits: A global overview**, Extended Abstracts, p. 104-108.
- PHILLIPS, G.N., GROVES, D.I. (1983). The nature of Archaean gold-bearing fluids as deduced from gold deposits of Western Australia. *Journal of Geological Society of Australia*, v. 30, p. 25-39.
- PHILLIPS, G.N., POWELL, R. (1993). Link between gold provinces. *Economic Geology*, v. 88, p. 1084-1098.
- PLACKZEC, G. (1934). Die Rayleigh und Raman streuung. In: MARX, E. (ed.), **Handbuch der Radiologie**. Akad. Verlagsgesellschaft, p. 209-375.
- POWELL, R., WILL, T.M., PHILLIPS, G.N. (1991). Metamorphism in archaean greenstone belts: calculated fluid compositions and implications for gold mineralization. *Journal of Metamorphic Geology*, v. 9, p. 141-150.
- RADTKE, A.S., SCHEINER, B.J. (1970). Studies of hydrothermal gold deposition (I). Carlin gold deposit, Nevada. The role of carbonaceous matter in gold deposition. *Economic Geology*, v. 65, p. 87-102.
- REINHARDT, M.C., DAVISON, I. (1989). Controle litoestrutural dos corpos auríferos da mina Fazenda Brasileiro, Bahia, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*. São Paulo: SBG, v. 19, n. 2, p. 121-131.
- REINHARDT, M.C., DAVISON, I. (1990). Structural and lithologic controls on gold deposition in the shear zone-hosted Fazenda Brasileiro mine, Bahia State, Northeast Brazil. *Economic Geology*, v. 85, p. 952-967.
- RIDLEY, J., MIKUCKI, E.J., GROVES, D.I. (1996). Archean lode-gold deposits: fluid flow and chemical evolution in vertically extensive hydrothermal systems. *Ore Geology Reviews*, v. 10, p. 279-293.
- ROBERT, F., KELLY, W.C. (1987). Ore-forming fluids in Archean gold-bearing quartz veins in the Sigma Mine, Abitibi greenstone belt, Quebec, Canada. *Economic Geology*, v. 82, p. 1464-1482.

- ROCHA NETO, M.B. (1994). Geologia e recursos minerais do greenstone belt do Rio Itapicuru, Bahia. In: PEDREIRA, A.J. (ed.), **Série Arquivos Abertos 4**, Companhia Baiana de Pesquisa Mineral, 32p.
- ROEDDER, E. (1984). **Fluid inclusions**. Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America, v. 12, 644p.
- RUMBLE III, D., DUKE, E.F., HOERING, T.L. (1986). Hydrothermal graphite in New Hampshire: evidence of carbon mobility during regional metamorphism. **Geology**, v. 14, p. 452-455.
- RYZHENKO, B.N., VOLKOV, V.P. (1971). Fugacity coefficients of some gases in a broad range of temperatures and pressures. **Geochimistry International**, v. 8, p. 468-481.
- SCHIDLOWSKI, M. (1988). A 3,800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks. **Nature**, v. 333, p. 313-318.
- SCHRANK, A., SILVA, M.G. (1993). Greenstone Belts do Cráton do São Francisco. In: DOMINGUEZ, J.M.L., MISI, A., (eds.), **O Cráton do São Francisco**. Salvador: SBG/SGM/CNPq, p. 85-118.
- SEWARD, T.M. (1984). The transport and deposition of gold in hydrothermal systems. In: FOSTER, R.P. (ed.), **Gold'82: The geology, geochemistry and genesis of gold deposits**. Geol. Soc. of Zimbabwe Spec. Pub. 1, Balkema: Rotterdam, p. 165-181.
- SEWARD, T.M. (1989). The hydrothermal chemistry of gold and its implications for ore formation: Boiling and conductive cooling as examples. In: KEAYS, R., RAMSAY, R., GROVES, D. (eds.), The geology of gold deposits: the perspective in 1988. **Economic Geology**, Mon. 6, p. 398-404.
- SEWARD, T.M. (1991). The hydrothermal geochemistry of gold. In: FOSTERRR, R.P. (ed.), **Gold Metallogeny and Exploration**. Glasgow, Blackie & Son, p. 37-62.
- SHARP, Z.D., ESSENE, E.J., KELLY, W.C. (1985). A reexamination of arsenopyrite: Pressure considerations and applications to natural assemblage. **Canadian Mineralogist**, v. 23, p. 517-534.
- SHENBERGER, D.M., BARNES, H.L. (1989). Solubility of gold in aqueous sulfide solutions from 150 to 350 °C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 53, p. 269-278.
- SILVA, G.L.P., XAVIER, R.P. (1997). The gold-carbonaceous matter association in lode deposits of the Rio Itapicuru greenstone belt, NE Brazil. **International Geology Review**, v.39, p. 688-702.
- SILVA, M.G. (1984). A seqüência vulcanossedimentar do médio Rio Itapicuru - Bahia. In: SÁ, P.V. S.V., DUARTE, F.B. (eds.), **Geologia e Recursos Minerais do Estado da Bahia**. Textos Básicos. Salvador: SME-CPM, 1984, v. 5, p. 7-42.
- SILVA, M.G. (1987). **Geochemie, petrologie und tektonische entwicklung eines Proterozoischen grunsteingurtels: Rio Itapicuru, Bahia, Brasilien**. Germany, 1987. 141p. Ph.D. thesis, University of Freiburg (inédito).
- SILVA, M.G. (1990). O greenstone belt do Rio Itapicuru: uma bacia do tipo back-arc de idade Proterozóica Inferior. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 36. 1990, Natal. **Boletim de Resumos...** Natal, SBG, 1990, p. 322-323.
- SILVA, M.G. (1991). Evidências de uma tectônica de colisão-subducção no Proterozóico Inferior no nordeste do Estado da Bahia. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA NORDESTE, 14, 1991, Recife, **Anais...** Recife, SBG/NNE, 1991, p. 216-219.

- SKETCHLEY, D.A., SINCLAIR, A.J. (1991). Carbonate alteration in basalt, Total Erickson gold mine, Cassiar, Northern British Columbia, Canada. **Economic Geology**, v. 86, n. 3, p. 570-587.
- SMITH, T.J., CLOKE, P.L., KESLER, S.E. (1984). Geochemistry of fluid inclusions from McIntyre-Holinger gold deposit, Timmins, Ontario, Canada. **Economic Geology**, v. 79, p. 1256-1285.
- SOUZA FILHO, C.R. (1991). **Metalogênese do ouro em zona de cisalhamento - Área Tinguá, "Greenstone Belt" Rio das Velhas**. Campinas/SP, 1991. 198p. Dissertação de Mestrado, UNICAMP (inédito).
- SPRINGER, J.S. (1985). Carbon in Archeans rocks of the Abitibi belt (Ontario-Quebec) and its relation to gold distribution. **Canadian Journal of Earth Sciences**, v. 22, p. 1945-1951.
- TAYLOR, G.H. (1971). Carbonaceous matter: A guide to the genesis and history of ores. **Soc. Mining Geol. Japan**, Special Issue. v. 3, p. 283-288.
- TEIXEIRA, J.B.G. (1985). Geologia e controle da mineralização aurífera em Fazenda Brasileiro, Serrinha-Bahia. In: SÁ, P.V. S.V., DUARTE, F.B., (eds.), **Geologia e Recursos Minerais do Estado da Bahia**. Textos Básicos. Salvador: SME-CPM, 1985, v. 6, p. 9-49.
- TEIXEIRA, J.B.G., KISHIDA, A., MARIMON, M.P.C. et alii (1990). The Fazenda Brasileiro gold deposit, Bahia: geology, hydrothermal alteration, and fluid inclusion studies. **Economic Geology**, v. 85, p. 990-1009.
- TEIXEIRA, W. (1993). Avaliação do acervo de dados geocronológico e isotópicos do cráton do São Francisco - implicações tectônicas. In: DOMINGUEZ, J.M.L., MISI, A., (eds.), **O Cráton do São Francisco**. Salvador: SBG/SGM/CNPq, 1993, p. 11-33.
- TEIXEIRA, W., FIGUEIREDO, M.H. (1991). An outline of Early Proterozoic crustal evolution in the São Francisco craton, Brazil: a review. **Precambrian Research**, v. 53, p. 1-22.
- VALLEY, J.W., O'NEILL, J.R. (1981).  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  exchange between calcite and graphite: a possible thermometer in Grenville marbles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 45, p. 411-419.
- VASCONCELOS, P., BECKER, T. (1993). A idade da mineralização aurífera no depósito da Fazenda Brasileiro, Bahia, Brasil. Workshop em metalogênese: Pesquisa atuais e novas tendências. UNICAMP, Boletim de Resumos, p. 29.
- VIAL, D.S. (1988). Mina de ouro de Passagem, Mariana, Minas Gerais. In: SCHOBENHAUS, C., COELHO, C.E.S. (eds.), **Principais Depósitos Minerais do Brasil**. Brasília: DNPM, 1988, v. 3, p. 421-430.
- VIEIRA, F.W.R. (1992). Geologia da Mina de Cuiabá, níveis 03 e 04. Relatório Interno da Mineração Morro Velho S.A.
- WILKINS, R. W. T., BARKAS, J. P. (1978). Fluid inclusions, deformation and recrystallization in granite tectonites. **Contribution to Mineralogy and Petrology**, v. 65, p. 293-299.
- WILSON, G.C., RUCKLIDGE, J.C. (1987). Mineralogy and microstructures of carbonaceous gold ores. **Mineralogy and Petrology**, v. 36, p. 219-239.
- WOOD, P.C., BURROWS, D.R. THOMAS, A.V., SPOONES, E.T.C. (1986). The Hollinger-McIntyre Au-quartz vein system, Timmins, Ontario, Canada: geologic characteristics, fluid properties and light stable isotope geochemistry. In:

- MaCDONALD, A.J. (ed.), **Proceedings of Gold'86, an International Symposium on the geology of Gold.** Toronto, 1986, p. 56-80.
- WOPENKA, B., PASTERIS, J.D. (1993). Structural characterization of kerogen to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy. **American Mineralogist**, v. 78, p. 533-557.
- XAVIER, R.P. (1991). **The role of microstructural and fluid processes in the genesis of gold-bearing shear zones: Fazenda Maria Preta mine, Rio Itapicuru Greenstone Belt, Bahia, Brasil.** United Kingdom, 1991. 241p. Ph.D. Thesis, University of Southampton (inédito).
- XAVIER, R.P., FOSTER, R.P. (1991). The role of carbonaceous shear bands in fluid-flow and gold-precipitation in the Fazenda Maria Preta mine, Bahia, north-east Brazil. In: LADEIRA, E.A. (ed.), **Proceedings of Gold'91, an International Symposium on the Geology of Gold.** Belo Horizonte, Rotterdam: Balkema, 1991, p. 269-277.
- XAVIER, R.P., FOSTER, R.P., FALLICK, A.E., ALDERTON, D.H. (1994). Potencial fluid reservoirs for mesothermal gold deposits in the Rio Itapicuru greenstone belt, Bahia, Brazil. **Comunicaciones**, n. 45, p. 13-22.
- YAMAOKA, W.N., ARAÚJO, E.M. (1988). Depósito de ouro "Mina III", Crixás, Goiás. In: SCHOBENHAUS, C., COELHO, C.E.S. (eds.), **Principais Depósitos Minerais do Brasil.** Brasília: DNPM, 1988, v. 3, p. 491-498.
- YUI, T.F., HUANG, E., XU, J. (1996). Raman spectrum of carbonaceous material: a possible metamorphic grade indicator for low-grade metamorphic rocks. **Journal of Metamorphic Geology**, v. 14, p. 115-124.
- ZIMMERLE, W. (1985). New aspects on the formation of hydrocarbon source rocks. **Geol. Rundsch.**, v. 74, p. 385-416.
- ZUMBERGE, J.E., SIGLEO, A.C., NAGY, B. (1978). Molecular and elemental analyses of the carboniferous matter in the gold and uranium bearing Vaal Reef carbon seams, Witwatersrand sequence. **Minerals Sci. Eng.**, v. 10, p. 223-246.