



Universidade de Brasília
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia

**FAIXA RIO PRETO: ATIVIDADE MICROBIOLÓGICA,
GRAFITA E MANGANÊS NO NEOPROTEROZOICO DO
NORDESTE BRASILEIRO**

EDUARDO SOARES DE REZENDE

Programa de Pós-Graduação em Geologia

Área de Concentração: Geologia Regional

Dissertação de Mestrado N° 471



**FAIXA RIO PRETO: ATIVIDADE MICROBIOLÓGICA,
GRAFITA E MANGANÊS NO NEOPROTEROZOICO DO
NORDESTE BRASILEIRO**

EDUARDO SOARES DE REZENDE

Dissertação apresentada junto ao Programa de Pós-Graduação em Geologia (Área de concentração em Geologia Regional), para obtenção do título de Mestre em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Elton Luiz Dantas



**FAIXA RIO PRETO: ATIVIDADE MICROBIOLÓGICA,
GRAFITA E MANGANÊS NO NEOPROTEROZOICO DO
NORDESTE BRASILEIRO**

EDUARDO SOARES DE REZENDE

Programa de Pós-Graduação em Geologia
Dissertação de Mestrado N° 471

Orientador: Prof. Dr. Elton Luiz Dantas

Comissão Examinadora:

Prof. Prof.^a Adriana Maria Coimbra Horbe -UnB

Prof. Ticiano José Saraiva dos Cantos - UNICAMP

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

RR467f Rezende, Eduardo Soares de
Faixa Rio Preto: atividade microbiológica, grafita e
manganês no Neoproterozoico do nordeste brasileiro /
Eduardo Soares de Rezende; orientador Elton Luiz Dantas. --
Brasília, 2021.
138 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Geologia) --
Universidade de Brasília, 2021.

1. manganês. 2. grafita. 3. vida pré-cambriana. I.
Dantas, Elton Luiz, orient. II. Título.

Agradecimentos

Como tudo em minha vida, agradeço primeiramente a Deus e a Nossa Senhora.

Espero que com este trabalho e esforço possa retribuir um pouco de todo investimento que foi feito a mim pela UnB, desde a graduação até a pós-graduação. Fica aqui a minha profunda gratidão por estudar ter estudado em uma universidade pública.

Agradeço ao Serviço Geológico do Brasil (CPRM) e a Câmara Técnico Científica (CTC) pelo apoio a minha dissertação

Meus agradecimentos a toda equipe do Projeto Rio Preto, que certamente foi o embrião desta dissertação. Obrigado Ciro, Renato, Emanuela, Aline, Rubens, Elisângela e Nilo.

Obrigado também pelo apoio dado pelos colegas de Goiania do Projeto Aripuanã e do Projeto Mapa do Estado do Tocantins.

Agradeço a Kotaro por operar tão bem o MEV; a Joseneusa pela “aula” que me deu de geocronologia e ao Wilian pelo apoio recebido do laboratório da SUREG-GO.

Agradeço ao LAMIN-CPRM pelas análises de Difractometria de Raios-X.

Agradeço ao Marcelo Ferreira e o Marcelo Rosa por terem conseguido as análises químicas.

Agradeço por todo suporte dado pela minha família: a minha mãe Renata, meu pai Joel, a Gabriela e a Camilla.

Agradeço ao Laboratório de Nanotecnologia do Instituto de Física da UnB, e em especial ao Doutorando em física Alexandre e ao Prof. Sebastião.

Finalmente, minha gratidão ao Professor Elton Dantas. Lembro-me ainda do seu discurso na formatura, em que disse aos formandos que comprassem uma boa bota! E assim fiz, formei e parti para conhecer esse Brasil. Obrigado pela oportunidade de ter ido ao campo comigo e poder lhe mostrar “o maior afloramento de grafita mundo”.

Obrigado por ter me ensinado a ter coragem de usar métodos que desconhecia, como por exemplo, o Raman e por ter embarcado na idéia de procurar vida no neoproterozoico. Obrigado pelo seu empenho, dedicação e paciência, obrigado por ter me orientado!

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

Resumo

O Neoproterozoico é uma era marcada principalmente pela quebra do Rodínia e formação do Gondwana, pela ocorrência de eventos glaciais, pela geração de depósitos de manganês e ferro e por um aumento na produtividade e diversidade de microorganismos. Esses fenômenos globais estão registrados na Faixa Rio Preto, localizada na Província Borborema, no nordeste do Brasil. O grupo rio preto é uma sequência metassedimentar que foi deformada durante Orógeno Brasileiro-Pan Africano no Gondwana Oeste. A deposição do Grupo Rio Preto se inicia da base para o topo por uma camada de metadiamicritos, seguindo pela por metadolomitos e por uma sequência de xistos e quartzitos. Ocorre ainda Grupo Santo Onofre, também composto por uma sequência de xistos e quartzitos. Esses dois grupos são caracterizados pela ocorrência de rochas manganíferas. O manganês é tem origem sedimentar e exalativa. Ocorre uma fácies em que predomina os óxidos e outra representado pelos gonditos e xistos onde há uma maior proporção de minerais silicatos de manganês como a esperstatita e anfibólio. Características químicas como alta razão de Al e baixa razão de Na/Mg e Pb/Zn indicam um ambiente plataformar raso. Essas rochas ainda apresentam anomalias positivas de Ce, indicativo de processos de oxidação. Sugerimos que essas rochas se formaram num contexto de ressurgência em que íons migraram de uma porção mais funda do oceano para uma porção mais rasa e distante das fumarolas. Análises de isótopos de Sm-Nd Grupo Rio Preto e o Grupo Santo Onofre indicam que ambos têm uma mesma fonte relacionada ao Orógeno Cariris Velhos e o Cráton do São Francisco e a possibilidade do Grupo Rio Preto ser uma bacia derivada de arco. Foi descrito pela primeira vez a presença de evidências de vida microbiológica no Neoproterozoico do Brasil, em rochas contendo grafita da faixa Rio Preto, uma sequência metassedimentar deformada durante a Orogenese Brasileira-Panafricana no Oeste do Gondwana. Em nosso estudo foi possível identificar supostas estruturas de origem orgânica, como filamentos que sugerem a morfologia de cianobactérias, discos de grafita que remetem a seres eucariontes e estruturas de agulhas de óxidos de ferro que podem ser produtos de atividade celular, Análises de isótopos de C13 indicaram valores em torno de $-25 \delta^{13}\text{C}\text{‰}$. compatíveis com uma assinatura orgânica. A espectroscopia Raman permitiu calcular um pico de temperatura em torno de 501°C confirmando o metamorfismo regional em fácies anfibolito. A combinação de análises de Raman e FTIR identificou a presença de material orgânico e inclusive de hidrocarbonetos e outros grupos funcionais marcados pela presença de ligações, O-H, C-O e dissulfetos. Finalmente, a atividade microbiológica na bacia precursora do Grupo Rio Preto teria tido papel importante na precipitação dos óxidos de manganês e ferro presentes na região, seja fornecendo O pela fotossíntese ou alterando a acidez do meio por meio da liberação de H^+ .

Palavras-chaves: manganês, grafita, vida pré-cambriana.

Neoproterozoic is an era marked mainly by the breakdown of Rodinia and formation of Gondwana, by the occurrence of glacial events, by the generation of deposits of manganese and iron and by an increase in the productivity and diversity of microorganisms. These global phenomena are registered in the Rio Preto Belt, located in the Borborema Province, in the northeast of Brazil. The Rio Preto Group is a metasedimentary sequence deformed during the Brasiliana-Panafricana Orogenesis in Western Gondwana. The deposition of the Rio Preto Group starts from the bottom to the top by a layer of metadiamicrites, followed by the deposition of metadolomites and a sequence of metashales and quartzites. There is also the Santo Onofre Group, which is a sequence of quartzites and schists. There is occurrence of manganese with exhalative sedimentary origin in both groups. Manganese has one facies in which oxides predominate and another one represented by gondites and shales. There is a higher proportion of manganese silicate minerals such as spersatite and amphibole. Chemical characteristics such as high Al ratio and low Na / Mg and Pb / Zn ratio indicate a shallow platform environment. These rocks still have positive Ce anomalies, indicative of oxidation processes. We suggest that these rocks were formed in a context of upwelling, in which ions migrated from a deeper portion of the ocean to a shallower and more distant portion of the fumaroles. Analyses of Sm-Nd isotopes from Santo Onofre and Rio Preto groups indicate that both have the same source, which must be related to the Orógeno Cariris-Velhos and the São Francisco Craton. There is possibility of the Rio Preto Group be an arc-derived basin. For the first time was described in Brazil evidence of microbiolyc life in the Neoproterozoic in the graphitic rocks from Rio Preto Group. In our study, it was possible to identify supposed structures of organic origin, such as filaments that resembled the morphology of cyanobacteria, graphite discs that refer to eukaryotic life and structures of iron oxide needles that can be products of cellular activity. The C13 isotope analysis indicated values around -25 δ13C ‰, which are compatible with an organic signature. Raman spectroscopy made it possible to calculate a peak temperature around 501 °C, confirming the regional metamorphism in amphibolite facies. The combination of Raman and FTIR analyses identified the presence of organic material and even hydrocarbons and other functional groups marked by the presence of O-H, C-O and disulfides. Finally, the microbiological activity in the precursor basin of the Rio Preto Group could have played an important role in the precipitation of the manganese and iron oxides present in the region, either by supplying O₂ through photosynthesis or by changing the acidity of the medium by releasing H⁺.

Key-words: manganese, graphite, precambrian life.

Sumário	Página
Resumo	VI
Abstract	VII
Lista de Figuras	XI
1- Introdução e Justificativa	15
1.1- Geologia da área de estudo	
	17
2- O Manganês no Neoproterozoico	19
2.1- Aspectos Gerais	
	19
2.2 - Paragênese dos minerais de Manganês	
	20
2.3 Características do Manganês no Tempo Geológico	
	22
3- A Grafita no Neoproterozoico	26
3.1 – Introdução	
	26
3.2 -Características da grafita no Neoproterozoico	
	27
3.3- Exemplos de deposição de manganês associado à matéria orgânica no Neoproterozoico	
	28

4- Métodos e estrutura da dissertação	30
5- Artigo 1) As ocorrências de manganês, a ambientação sedimentar e a tectônica do Grupo Rio Preto, Neoproterozoico, nordeste brasileiro.	32
5.1-Introdução	
	32
5.2-Contexto Geológico Regional	
	34
5.3 –Metodologia	
	40
5.4-Resultados	
	41
5.5- Discussão dos Resultados	
	59
5.6-Conclusão	
	71
5.7-Referencias Bibliográficas	
	72
6- Artigo 2) Em busca de evidências de vida pré-cambriana no Neoproterozoico do Oeste Gonwana: Faixa Rio Preto, Nordeste do Brasil	84
6.1-Introdução	
	84
6.2-Contexto Geológico Regional	
	85
6.3 –Metodologia	
	90
6.4-Resultados	
	93

6.5- Discussão dos Resultados	105
6.6-Conclusão	109
6.7- Referências Bibliográficas	110
6 Conclusões Gerais	116
Referências Bibliográficas	118
Anexo I	131
Anexo II	135
Anexo III	136

Lista de Figuras

Figura 1- Mapa mostrando a localização do Cráton do São Francisco (B), o contexto geológico regional da área de estudo (B) e a área de estudo (C).	16
Figura 2 - Reconstrução das bacias dos Grupos Rio Preto e Santo Onofre durante o neoproterozoico (Carvalho et al., 2018; Caxito et al., 2014)	18
Figura 3 - Histograma contendo a distribuição de minério de manganês (em milhões de toneladas) pelo tempo geológico	23
Figura 4 Distribuição de P em rochas manganíferas pelo tempo Geológico. (Maynard, 2010)	23
Figura 5 - Distribuição de Ba em minérios de manganês pelo tempo geológico (Maynard, 2010).	24
Figura 6 - Composição de V em minérios de manganês ao longo do tempo geológico (Maynard, 2010)	25
Figura 7 - Anomalia de Cério em minérios de manganês no tempo geológico. As linhas verticais marcam o Proterozoico.	25
Artigo 1)	
Figura 1 –(A) Localização da área de estudo em relação ao Cráton do São Francisco e América do Sul. (B) Contexto geológico da área de estudo, contendo o Cráton do São Francisco e as suas faixas móveis. (C) Mapa geológico da área de estudo, mostrando as ocorrências minerais de ferro, manganês, grafita e titânio das unidades supracrustais da Faixa Rio Preto, os grupos Rio Preto e Santo Onofre. Mapa adaptado de Carvalho et al., (2017).	35
Figura 2 –Primeira Derivada Vertical do Campo magnético Anômalo na região da Faixa Rio Preto e a localização das cidades da região. O Grupo Rio Preto forma uma sigmoide com orientação NE-SW, localizado abaixo da Serra da Tabatinga e se estende desde Sebastião Barros até Júlio Borges. O Grupo Santo Onofre ocorre numa de Cisalhamento N-S nas proximidades do município de Mansidão. (adaptado de Souza et al., 2017 e Carvalho et al., 2019)	42
Figura 3 –(A) Pedreira de Júlio Borges, contado do diamictito (baixo) com o mármore (alto). (B) Contado entre o mármore (baixo) com o xisto (alto). (C) Aspecto do diamictito onde é possível ver o mal-selecionamento. (D) Clasto em formato “ferro de engomar”. (E) Afloramento contendo clasto em formato de “ferro de engomar” e marcas de estria. No canto superior direito há um seixo pingado. (F) Aspecto da matriz do diamictito, fina e bem selecionada.	44
Figura 4 –(A) Pedreira de Júlio Borges, observa-se o mármore (B) Mármore contendo pirita (C) Xisto do Grupo Rio Preto, litotipo mais comum da unidade, notar a deformação (D) Turmalina em xisto crenulado do Grupo Rio Preto. (E) Detalhe da crenulação do xisto (F) Porção quartzítica do Grupo Rio Preto.	4
Figura 5 –(A) Morro de xisto-grafitoso, localizado próximo ao município de Mansidão, representa uma camada guia na região. (B) Detalhe do afloramento de xisto em que os níveis grafitosos estão intercalados com níveis de limonita.	48
Figura 6 –(A) Formação manganífera do depósito de Carlão, Grupo Santo	50

Onofre. (B) Afloramento de Xisto manganêsífero do Grupo Rio Pretoafloramento (C) xisto manganêsífero. (C) Amostra de gondito. (D) Aspecto de algumas rochas onde é precebe-se a intercalação entre níveis quartzosos e granadíferos. (E) Gondito, mostrando a intercalação de granada e quartzo. (F) Rocha manganêsífera (H) Alforamento de xisto ferruginosos.	
Figura 7 –Difratograma da amostra de formação manganêsífera (RP-13)	51
Figura 8 –Difratograma da amostra de xisto manganêsífero (RP-41)	51
Figura 9 –Difratograma da amostra de xisto manganêsífero (RP-67)	52
Figura 10 –Difratograma da amostra de xisto manganêsífero intemperizado (RP-173) .	53
Figura 11 –Difratograma da amostra de gondito (RP-413).	53
Figura 12 –A) Gondito em microscópio óptico (Amostra RP 279) B) Mesma rocha em MEV, onde foi identificou-se a granada como sendo esperssatita. Ocorre ainda outro silicato de manganês, a braunita. Na rocha ocorre óxidos de manganês, provavelmente criptomelano e romanechita, que apesar de não ser um silicato, contém silício dentro de sua estrutura.C) Mesma amostra das figuras anteriores, mostrando a granada esperssatita, a textura mostra que o mineral está parcialmente alterado para óxidos de manganês. D) Micrografia de xisto manganêsífero, onde se observa uma composição modal bem distinta dos gonditos, com maior proporção de minerais micáceos (amostra RP-41). E) Mesma amostra anterior, porém imagem em menor escala onde nota-se a presença de óxido de manganês bordejando as paletas de mica e envolvendo os cristais de quartzo. F) Cristal de ilmenita em rocha manganêsífera, notar a presença de filossilicato de manganês, bannisterita (Amostra RP-320). Abreviações: QTZ: quartzo; MSC: muscovita; ESP: esperssatita; BRA: braunita; ROM: romanechita; BAN: bannisterita; ILM; ilmenita; Mn-OXI: óxido de manganês, provavelmente criptomelano; Fe-OXI; óxido de ferro.	56
Figura 13 –A) Rocha manganêsífera contendo estrutura de intercrescimento em volta de um grão (Amostra RP-406) B) Mesma seção em maior detalhe. Nota-se a presença de mateiral fibroso, acicular, possivelmente torodokita. C) Micrografia do núcleo de uma concreção, há a presença de minerais aciculares, provavelmente todorokita. No centro da estrutura ocorre mineral não identificado contendo mais de 10% de Ce (Amostra RP-409). D) Estrutura semelhante a da imagem anterior, com minerais aciculares de manganês, porém o material do centro é rico em Y. E) Porção externa de concreção, alternância entre níveis ricos em manganês e ferro. Nas porções mais ferrosas pode ocorrer grafita (Amostra RP-425). F) Estrutura semelhante a anterior, porém aqui também há presença de filossilicatos nos níveis mais ricos em ferro. Abreviações: QTZ: quartzo; MSC: muscovita; GR: grafita; PHI: filossilicato; Mn-OXI: óxido de manganês; Fe-OXI; óxido de ferro; Ce-mineral: mineral não identificado rico em cério; Y-mineral –mineral não identificado rico ítrio; P: fósforo.	58
Figura 14–Diagramas de discriminação de gêneses de rochas manganêsíferas. A) B) e C) Diagramas modificados de Nicholson (1992) em quem mostra uma contribuição de água doce no ambiente das ocorrências de manganês. D) Diagrama binário baseado em Bostrom, 1983, mostra uma origem hidrotermal para o manganês. E) Diagrama baseado em Toth, 1980; Nath et al., (1997). Pontos próximos à origem podem ser resultados da ativade hidrotermal. F) Diagrama de Murray (1994), há uma tendência dos pontos estarem mais	62

relacionados a um ambiente de plataforma, sobretudo a alta razão de Al.

Figura 15 –Aranhagrama de elementos terras raras normalizados pelo pelito, Paas, McLennan, 1985. 64

Figura 16 –Comaparação do teor de elementos terras raras totais em nódulos polimetálicos atuais com as rochas do Grupo Rio Preto. 65

Figura 17 –(A) Modelo adaptado de Schobenhau (1996) e Caxito (2010). B) A fim de testar o modelo, foi feito um mapa regional do Cráton do São Francisco e suas faixas marginais contendo uma compilação dos registros de ocorrências de ferro, manganês e grafita (referências no texto). C) Região da Faixa Rio Preto em maior detalhe, é constante a ocorrência de grafita, manganês e ferro nos Grupos Rio Preto, Santo Onofre e Macaúbas cujas idades máximas de sedimentação são semelhantes. Este mapa atesta o modelo de que essas bacias seriam cogenéticas e conectadas. 68

Figura 18 –Neste gráfico pode-se observar que todas as análises de Sm-Nd para os granitos de idade toniana estão plotadas dentro ou próximo do campo do Orógeno Cariris Velhos, contém dados de Caxito et al., (2014) e Aquino (2011) . Este gráfico demonstra a possibilidade de que as bacias pretéritas dos Grupos Rio Preto e Santo Onofre recebam fontes de sedimentos mistas, vindas tanto do Cráton do São Francisco como do Orógeno Cariris Velhos. 69

Artigo 2)

Figura 1 –(A) Localização da área de estudo em relação ao Cráton do São Francisco e América do Sul. (B) Contexto Geológico Regional, o Cráton do São Francisco e as suas faixas móveis. (C) Mapa Geológico da área de estudo (Adaptado de Carvalho et al., 2019), contendo as ocorrências minerais de ferro, manganês, grafita e titânio das unidades supracrustais da Faixa Rio Preto, grupos Rio Preto e Santo Onofre. Localização dos polígonos de áreas mapeadas em escala 1:50.000 Carvalho et al., (2017) e Rezende et al., (2017). 87

Figura 2 –Primeira Derivada Vertical do Campo magnético Anômalo na região da Faixa Rio Preto e a localização das cidades da região. O Grupo Rio Preto forma uma sigmoide (correspondente a feição geomorfológica Serra da Tabatinga) o que mostra a deformação característica da região com orientação NE-SW (adaptado de Souza et al., 2017 e Carvalho et al., 2019). 88

Figura 3 –Mapa Geológico em detalhe da Região de Sebastião Barros. Presença de uma camada espessa de grafita, em laranja, que constitui o principal nível grafitoso da região. 94

Figura 4 –Mapa Geológico em detalhe da Região de Morrinhos. Presença de uma camada espessa de grafita, em laranja, que constitui o principal nível grafitoso da região. 95

Figura 5 –(A) Morrote de xisto grafitoso na Área Mapeada B que representa o principal nível grafitoso da região e compoem uma camada-guia de grafita dentro do Grupo Rio Preto. (B) Detalhe do onde se vê no xisto os níveis grafitosos intercalados com níveis de óxido de ferro. 97

Figura 6 –Estruturas observadas em rochas grafitosas: (A) Exemplo de comum ocorrência de cristal de grafita na forma de flake, estrutura típica oriunda do metamorfismo e da deformação, sem nenhuma conotação orgânica. (RP-132).(B): Xisto grafitoso apresentando material em formato esférico e estruturas 98

em formato de agulhas, indicado pelas setas (amostra RP-M-32). (D): Rocha contendo óxido de ferro e material carbonoso exibindo formas esféricas e filamentos, a mesma lâmina é vista com maior aumento (E) e (F), sendo nesta última os filamentos estão indicados por setas (amostra RP-304). Este tipo de estrutura pode ser resquício de atividade bacteriológica. A coloração avermelhada indica a presença de óxidos de ferro. (G) e (H): Discos de grafita, amostras RP-129 e RP-10 respectivamente, estruturas que podem representar fragmentos residuais de protistas (Ancritarcas).

Figura 7: (a) Espectrômetria de Raman média e normalizada pela área de amostras de grafita RP-11 (i), RP-S21 (ii) e RP-418 (iii) na região de primeira ordem. (b) Posição média ou centro, das três amostras e suas respectivas bandas D1 (i), G (ii) e D2 (iii) em função da temperatura. (c) Ponto médio do pico (FWHM) das três amostras e suas respectivas bandas D2 (i), G (ii) e D1 (iii) em função da temperatura. d Razão de área das bandas D2 /D1 (i) e D1/G (ii) em função da temperatura das três amostras. 102

Figura 8 –Espectro das análises por FTIR dos xistos grafitosos do Grupo Rio Preto. Pode-se observar a presença de grupos funcionais orgânicos (metileno, dissulfeto, hidroxila) e o pico em torno de 1075 cm⁻¹ típico de ligações C-O presente em ácidos carboxílicos, éteres e ésteres. 104

Figura 9 -Relação das amostras do Grupo Rio Preto (traço vermelho) com os valores de isótopo de carbono presente nos diferentes tipos de matéria orgânica (Schidlowski, 2000 e Konhauser, 2007). 108

Figura 10-Nas rochas do Grupo Rio Preto foram encontradas estruturas que remetem a microorganismos como a presença óxidos de ferro e manganês juntamente com as ocorrências de grafita (foto). Os microorganismos podem ter liberado oxigênio no meio aquoso por meio da fotossíntese, o que juntamente com o processo de desprotonação pode favorecer a oxidação e precipitação de metais. O processo de desprotonação ocorre devido a liberação de H⁺ pelos compostos orgânicos o que faz com que o meio se torne mais ácido, afetando as condições de Ph-eH do ambiente (Konhauser, 2007). 109

1- INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

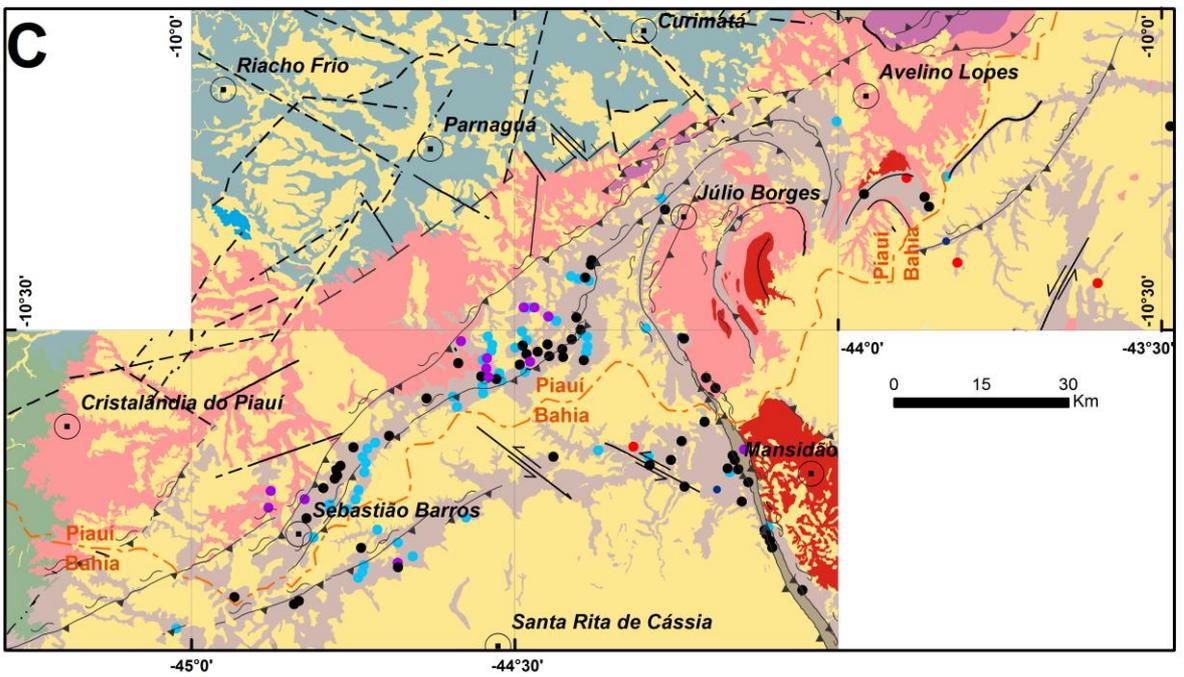
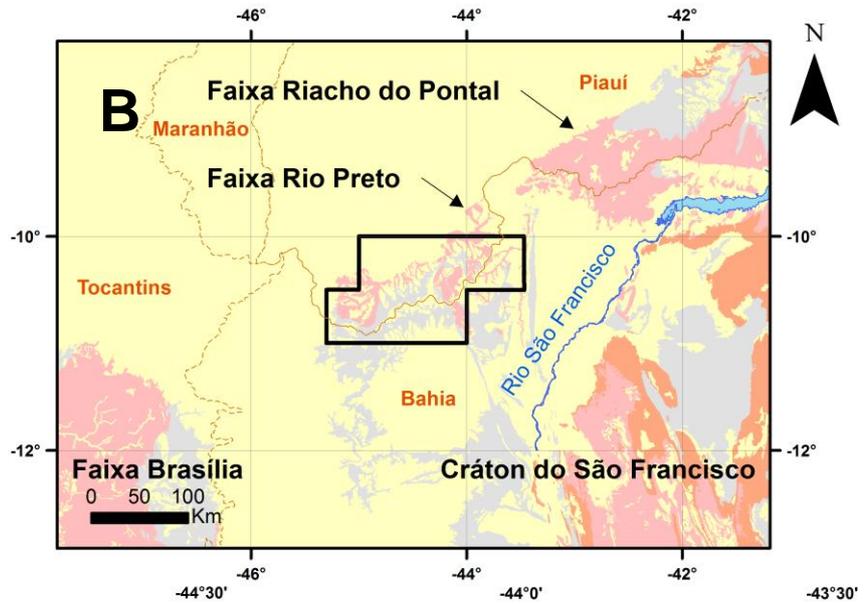
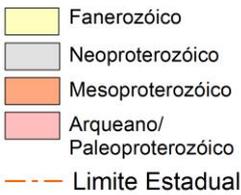
No ano de 2015 teve início a execução do Projeto Projeto Faixa Rio Preto da CPRM-Serviço Geológico do Brasil (Carvalho et al., 2019) em que foram identificadas mais de 110 novas ocorrências de recursos minerais na Faixa Rio Preto, localizada na borda norte do Cráton do São Francisco, no limite nortenoeste do Estado da Bahia com o sul do Estado do Piauí (**Figura 1**).

As ocorrências minerais, em sua maioria de ferro, manganês e grafita, estavam relacionadas às rochas supracrustias, sobretudo os Grupos Rio Preto e Santo Onofre. O Projeto também gerou mais de cinco mapas na região, o que permitiu que fossem feitas novas interpretações a respeito da evolução do cinturão móvel. Os xistos grafitosos do Grupo Rio Preto tem um comportamento notadamente de rocha metassedimentar.

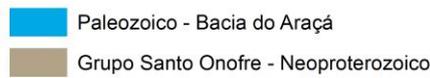
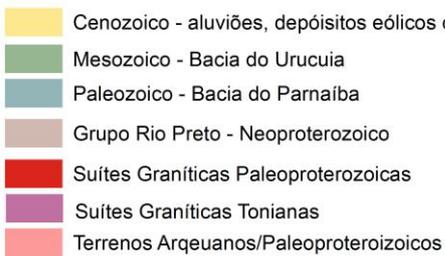
O presente trabalho tem como foco o Grupo Rio Preto, importante não só pelos seus variados tipos de ocorrências minerais, mas principalmente pelo potencial de possuir evidências de vida pré-cambriana.

Assim, torna-se a grafita e o manganês objetos de estudos complementares para o entendimento da evolução do grupo. A grafita permite estudar a vida pré-cambriana, enquanto que as rochas manganesíferas indicariam o tipo de ambiente em que se estabeleceu a bacia precursora do Grupo Rio Preto.

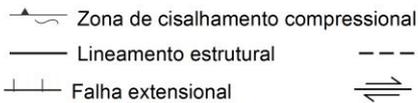
Localização do Crátão do São Francisco e de suas faixas marginais



Litotipos



Estruturas



Ocorrências Minerais



Cidades

Limite Estadual

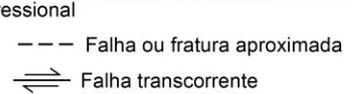


Figura 1- Mapa mostrando a localização do Crátão do São Francisco (B), o contexto geológico regional da área de estudo (B) e a área de estudo (C).

1.1- Geologia da área de estudo

A Faixa Rio Preto é uma unidade tectônica da Província Borborema e está localizado na borda norte do Cráton do São Francisco.

O Cráton do São Francisco é entendido como uma porção mais interior e estável de uma placa continental que durante o final do Neoproterozoico esteve envolvido nas colisões continentais que culminaram na formação da porção ocidental do Pelaocontinente Gondwana (Almeida 1977, Trompette 1994, Alkimin et al., 2001, Alkimin 2004). O Cráton do São Francisco é limitado nas bordas por cinturões orogênicos os quais representam bacias extencionais que teriam se invertido e metamorfoseado durante o Ciclo Brasileiro. (Uhlein et al., 2004, Caxito et al., 2012).

A Província Borborema, está localizada na porção nordeste da Plataforma Sul-americana e provavelmente ocupava a porção central do Paleocoincidente Gondwana Oeste, existindo inclusive unidades correlatas que afloram na Nigéria, Camarões e Benin. (Brito Neves, 1975; Trompette, 1994; Van Schmus et al., 2008).

É interpretada como uma entidade crustal que estava situada entre o Cráton do São Francisco-Congo e o Cráton do Oeste Africano e representa um complexo sistema orogênico afetado por episódios de deformação, metamorfismo e magmatismo durante o ciclo Brasileiro-Pan-Africano (650-500 Ma) e é caracterizado por uma série de zonas de cisalhamento de direção NE-SW e E-W. (Almeida et. al., 1981;; Van Schmus et. al., 1995, 2003;, 2000; Silva Filho et. al., 2002; et. al., 2010, Santos et al. 2010).

A Província Borborema segundo critérios estruturais, geofísicos e geocronológicos pode ser dividida em três subprovíncias: Domínio Setentrional, Domínio Central e Domínio Meridional (Van Schmus et al. 1995; 2011, Delgado et al. 2003). As subprovíncias representam uma série de terrenos que foram aglutinados durante a Orogenia Brasileira-Pan Africana e a convergência entre os crátons Amazônia-São Luis-Oeste da África e São Francisco-Congo (Brito Neves et al. 2000; 2014).

A Subprovíncia Domínio Setentrional inclui os domínios Médios Coreau, Ceará Central e Rio Grande do Norte .A Subprovíncia Domínio Central, também chamado de Zona Transversal, está localizada entre os lineamentos E-W de Patos e Pernambuco e inclui os domínios Rio Capibaribe, Alto Moxotó, Alto Pajeú, Riacho Gravatá, Piancó-Alto Brígida, São José do Caiano e Domínio São Pedro. A subprovíncia Domínio Meridional, situada entre a Subprovíncia Central e o Cráton do

São Francisco é composta pelo Maciço Alagoas- Pernambuco, Faixa Sergipana e a Faixa Riacho do Pontal.

As feições relacionadas ao Orógeno Brasileiro-Pan Africano ocorrem de maneira generalizada por toda a Província Borborema, porém também são descritos principalmente na porção sudeste da província ortognaisses, sequências vulcânicas e metassedimentares oriundas de um retrabalhamento crustal Toniano (920-1000 Ga) denominado de Orógeno Cariris-Velhos (Brito Neves et al. 1995, Hassui et al. 2014).

O embasamento dessa faixa é dado pelas rochas do Bloco Cristalândia do Piauí e o Complexo Júlio Borges, enquanto as supracrustais são relacionadas aos Grupos Rio Preto e Santo Onofre. Percebe-se que as descrições das rochas do Grupo Santo Onofre por Carvalho et al., (2019), Sousa et al., 2016) e Aquino e Batista (2011) se assemelham muito com parte das descrições do Grupo Rio Preto (Figura 2). Contudo, a relação entre estas duas sequências sedimentares ainda não são bem estabelecidas.

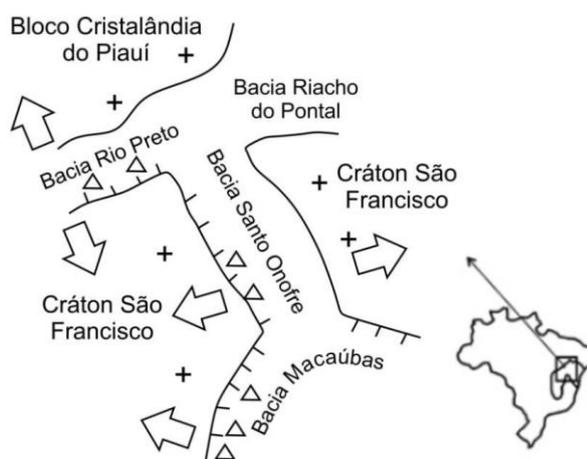


Figura 2 - Reconstrução das bacias dos Grupos Rio Preto e Santo Onofre durante o neoproterozoico (Carvalho et al., 2018; Caxito et al., 2014)

O Grupo Rio Preto é uma das unidades mais importantes da faixa móvel por conta de suas várias ocorrências de manganês, ferro, titânio, cobalto e grafita. É composto por uma ampla variedade de rochas metassedimentares como muscovita xistos, grafita xistos, quartzitos, metassilexitos, formações ferríferas e formações manganésíferas (Sousa et al., 2016; Aquino e Batista, 2011).

Silva, (1987) sugeriu que o Grupo Rio Preto teria se depositado numa bacia rifte e ainda obteve uma idade de deposição de 840 Ma pelo método de K/Ar. Todavia, Caxito (2010, 2012) argumentou que a nomenclatura “Grupo Rio Preto”

deveria ser substituída pelo termo “Formação Formosa” e considerou ainda que a mesma era oriunda de uma bacia de arco magmático com idade máxima de deposição de 1,9 Ma.

Entretanto Alcântara et al. (2017) considerou como parte do Grupo Rio Preto a Formação Canabravinha, com idade de 912 Ma, e novamente a Formação a Formosa, sendo que esta agora seria a base do grupo e teria idade em torno de 965 Ma. Ambas as formações seriam parte de uma mesma bacia extencional.

Por sua vez o Grupo Santo Onofre faz parte do Supergrupo Espinhaço e teria origem num pulso de reativação da subsidência no rifte do Aulacógeno do Paramirim, feição morfotectônica localizada no norte do Cráton São Francisco (Schobbenhous, 1996; Danderfer, 2000). Segundo Arcanjo et al., (2001) e Carvalho et al., (2018) compõem os metassedimentos do Grupo Santo Onofre quartzitos, metassiltitos manganésíferos, metassiltitos ferruginosos e granada-xistos.

Finalmente, Bitencourt et al., (2017) identificou que o espectro dos dados de zircão detríticos Grupo Santo Onofre é muito semelhante ao do Grupo Macaúbas.

2- O Manganês no Neoproterozoico

2.1- Aspectos Gerais

O manganês é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre e possui diversas aplicações. O primeiro uso do manganês se deu ainda na pré-história, em que era utilizado como pigmento (Chalmin et al., 2006a). Enquanto que na antiguidade, vidreiros egípcios e romanos utilizavam o elemento para remover a cor de vidros (Chalmin et al., 2006b). Já no século XIX, notou-se que o manganês poderia ser adicionado a ligas de aço, tornando-as mais duras sem ficarem mais quebradiças. Atualmente, o manganês é usado principalmente na indústria siderúrgica em ligas de aço e de alumínio, na produção de baterias e pilhas alcalinas, na indústria de vidros, oxidantes de limpeza, vernizes, suplementos veterinários e na produção de fertilizantes. (Maynard, 2010, CETEM, 2018).

Os minerais de manganês apresentam uma complexidade química e mineralógica, resultando em cerca de 748 minerais conhecidos (www.webmineral.com, 2018), sendo a maioria óxidos, hidróxidos de manganês, carbonatos e silicatos (Tabela 1). Esta variedade de minerais ocorre principalmente pelo fato do manganês poder ser encontrado em vários estados de oxidação, variando do +2 ao +7 (CETEM, 2018). O manganês possui também características geoquímicas parecidas com o ferro, isto ocorre, pois ambos possuem estado de oxidação +2 e +3 com raios iônicos semelhantes (Li, 2000). Por conta disso, é

comum que minerais de Fe e Mn ocorram em paragênese, e até uma mesma localidade conter jazidas de ambos os elementos, como por exemplo, em Morro do Urucum, Corumbá-MS e no Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais (Damasceno, 2007 e Guimarães, 2011).

Rodocrosita	32.0%
Braunita	24.3%
Criptomelano	8.7%
Manganita	7.8%
Pyrolusita	4.9%
Hausmannita	2.9%
Psilomelano	3.9%
Óxidos amorfos	1.9%
Kutnahorita	1.9%
Mangano-calcita	1.9%
Todorokita	1.9%
Outros (óxidos) 7.8	7.8%

Devido ao alto potencial de redução do Mn, os depósitos manganésíferos podem refletir antigas condições paleoambientais, como a disponibilidade de oxigênio, composição da água da marinha, tectonismo, vulcanismo e até mesmo ser indício de atividade biológica (Maynard et al., 2010; Johnson et al., 2016).

Os depósitos de manganês podem ser classificados quanto ao tipo de rocha hospedeira do minério, podendo ser a do tipo vulcânico ou sedimentar, sendo que dentre os depósitos sedimentares ainda existem os do tipo cárstico. Estima-se que 66% dos depósitos estão hospedados em rochas sedimentares, e que este tipo compõem 93% do total das reservas de manganês e que (Maynard, 2010)

Os depósitos de manganês também podem ser classificados quanto à origem da mineralização, podendo ser categorizados como hidrotermal sedimentar e supergênicos.

2.1.1 – Depósitos Hidrotermais

Estima-se que a maioria dos depósitos de manganês é de fonte hidrotermal (Maynard, 2010). Este tipo de depósito está envolvido em processos hidrotermais propriamente ditos como também na formação de crosta oceânica, nos nódulos polimetálicos e nas crostas manganésíferas de fundo oceânico (Guimarães, 2011).

São depósitos cuja mineralização está relacionada a um ambiente com alto fluxo de calor, como cadeias meso-oceânicas, vulcões submarinos e falhas em limites de placas tectônicas. Em comum, são processos em que as águas oceânicas adentram nas fissuras do substrato marinho, e acabam por se enriquecer em metais, o qual é expelido pelo calor e precipitando nas redondezas, levando a assim a formação de fumarolas.

Entre as estruturas relacionadas a este tipo de processo estão os nódulos polimetálicos, concreções de óxido de ferro e manganês que ocorrem no fundo do mar e que geralmente contém teores mais elevados de níquel, cobre e cobalto. Os nódulos podem apresentar estrutura interna na forma de finas camadas concêntricas de manganês e ferro. Acredita-se que são formados em ambientes oxidantes com baixa taxa de sedimentação, em meio a sedimentos inconsolidados e subaquosos (Morgan, 2000). Palma & Peçanha (2000) acrescentam ainda a importância de seres planctônicos que extraem os metais da água no mar e depois os reconcentram e liberam na forma de pelotas fecais ou de organismos mortos. Na Bacia do Peru, por exemplo, uma alta taxa de crescimento de nódulos está relacionada à concentração de carbono orgânico em sedimentos.

Já as crostas de ferro e manganês são formadas pela precipitação de metais contidos na água do mar e desenvolvem-se nos flancos de montes submarinos, em cadeias meso-oceânicas e, mais raramente, no topo de platôs oceânicos. Podem apresentar uma espessura considerável, que chega a atingir vários centímetros. Essas crostas são mais empobrecidas em cobre e níquel, porém são mais enriquecidas em cobalto quando comparadas aos nódulos polimetálicos (Robb, 2005; Guimarães 2011).

2.1.2 – Depósitos Sedimentares

Os processos hidrotermais e o intemperismo são muitas vezes as fontes primárias de manganês, logo, os depósitos sedimentares são formados a partir do transporte, deposição e concentração desse manganês através de processos diagenéticos. Este tipo de depósito ocorre hospedado em ampla variedade de rochas, principalmente sedimentares, sendo raras as vulcânicas associadas, e geralmente se destaca em relação aos outros tipos de depósitos por conta do tamanho e de sua ampla distribuição espacial e temporal (Roy, 1997).

2.1.2 – Depósitos Supergênicos

Este tipo de depósito é formado pelo intemperismo, gerando solo e crostas lateríticas ricas em manganês.

O clima tropical úmido e chuvoso com alternância de períodos secos, associado a uma vegetação e geomorfologia adequadas são cruciais para o intemperismo. A decomposição da vegetação e a consequente formação de ácidos orgânicos, águas subterrâneas de PH ácido desempenham papel importante para acelerar o processo de intemperismo de uma rocha mãe.

As rochas mais suscetíveis ao intemperismo e a concentração supergênica são carbonatos de manganês e rochas constituídas por silicato-carbonato de manganês (Roy, 1997).

2.2 - Paragênese dos minerais de Manganês

Um modelo de paragênese mineral para o manganês foi proposto por Johnson et al. (2016), observando vários tipos de depósitos de manganês, desde o paleoproterozoico até depósitos modernos, como no sul do Pacífico, onde estão sendo gerados atualmente depósitos no fundo oceânico.

O modelo de Johnson et al., (2016) começa com a oxidação e deposição de minerais óxidos contendo Mn^{+4} , podendo inclusive ocasionar a diagênese de sedimentos de carbonatos de manganês como kutnohorita e rodocrosita, com a potencial estabilização em ambientes com baixo fluxo de sedimentação de matéria orgânica para assembleias minerais como a braunita, contendo Mn^{+3} .

O metamorfismo então promove a redução Mn, para minerais contendo Mn^{+2} , podendo formar inclusive silicatos de manganês. Finalmente, a exumação destes depósitos de manganês e a sua exposição ao intemperismo e a fluidos ricos em oxigênio, promove a reoxidação desses minerais para óxidos e hidróxidos de Mn^{+4} .

2.3 – Características do Manganês no Tempo Geológico

A **Figura 3** ilustra um gráfico de distribuição dos minérios de manganês no decorrer do tempo geológico (Maynard, 2010). É possível notar os intervalos de formação de depósitos de manganês, como o intervalo entre 2300 e 1800 Ma no Paleoproterozoico em que se depositaram vários depósitos devido às mudanças atmosféricas. Percebe-se também que a geração de rochas manganíferas no Mesoproterozoico foi consideravelmente menor.

Já no Neoproterozoico há novamente uma maior deposição de minérios de manganês. É nesta era, por exemplo, que surge o depósito de Urucum, Mato Grosso do Sul, atualmente o maior depósito de manganês do mundo. Estima-se que Urucum

e seu o depósito correlato Mutum, localizado na Bolívia, correspondem a 91% das reservas de minério de manganês formadas no Neoproterozoico (Maynard, 2010).

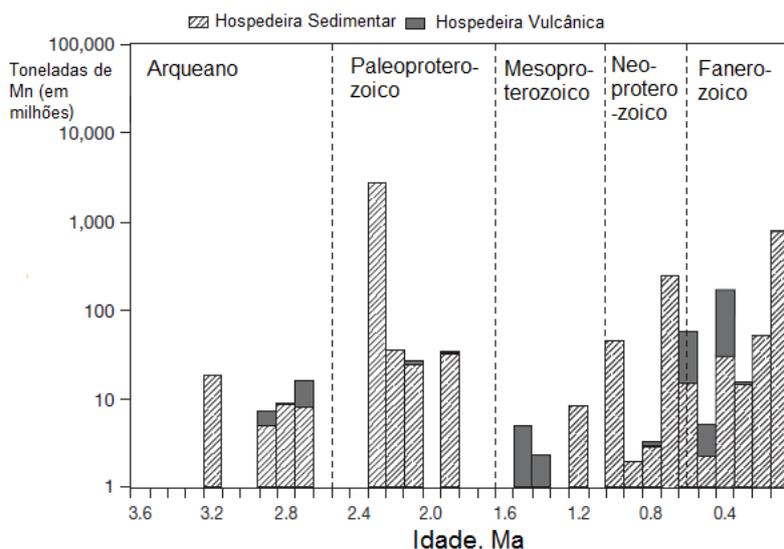


Figura 3 - Histograma contendo a distribuição de minério de manganês (em milhões de toneladas) pelo tempo geológico

Maynard, 2010 também analisou as composições de rochas manganésíferas no decorrer do tempo geológico. No Neoproterozoico há um aumento gradual de P_2O_5 (**Figura 4**), fator que parece estar relacionado a um aumento da produtividade de matéria orgânica em águas superficiais. Essa maior produtividade teria gerado condições mais redutoras nos oceanos, causando a mobilização do manganês de águas profundas para ambientes de sedimentação mais rasos e ricos em matéria orgânica (Calvert e Pedersen, 1996).

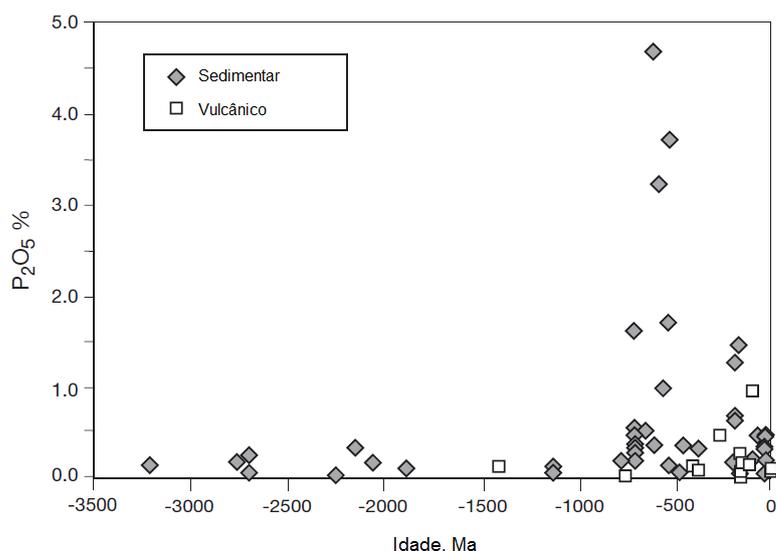


Figura 4 - Distribuição de P em rochas manganésíferas pelo tempo Geológico. (Maynard, 2010)

Há uma forte correlação entre Ba e Mn no registro de rochas sedimentares (**Figura 5**), e assim como ocorre com P_2O_5 , nota-se que a partir do Neoproterozoico

há um aumento gradual da concentração de Ba no tempo geológico (Maynard, 2010).

O Ba pode também ser um indicador de paleoproductividade em sedimentos mais antigos (Dymond et al., 1992). O Ba, assim como Mn, também possui mobilidade de migrar de ambientes mais profundos para águas mais rasas. Em ambientes de sedimentação modernos, o cátion Ba^{+2} é incorporado a deposição de matéria orgânica, o que ocasiona uma correlação entre bário e carbono orgânico.

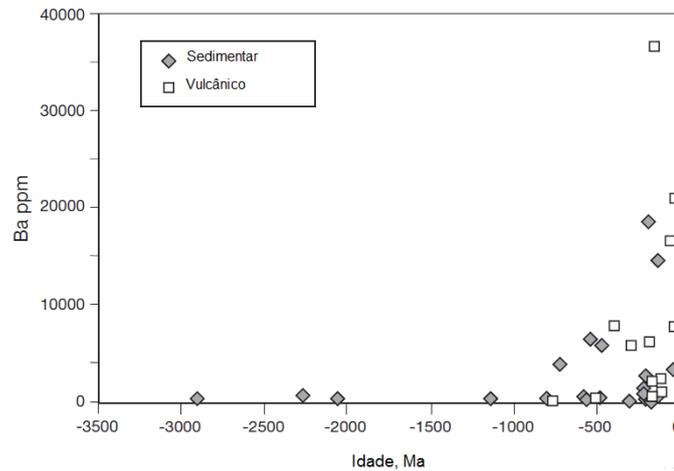


Figura 5 - Distribuição de Ba em minérios de manganês pelo tempo geológico (Maynard, 2010).

O vanádio, assim como o bário, também é incorporado aos sedimentos pela reação da matéria orgânica, o que torna registro desses dois elementos em minérios de manganês similares (**Figura 6**). Nota-se um aumento gradual V no Paleoproterozoico, relativo a aparição de oxigênio na atmosfera e seu efeito na solubilidade de V^{+5} em águas marinhas. Há um hiato no Mesoproterozoico e novamente um aumento gradual no Neoproterozoico.

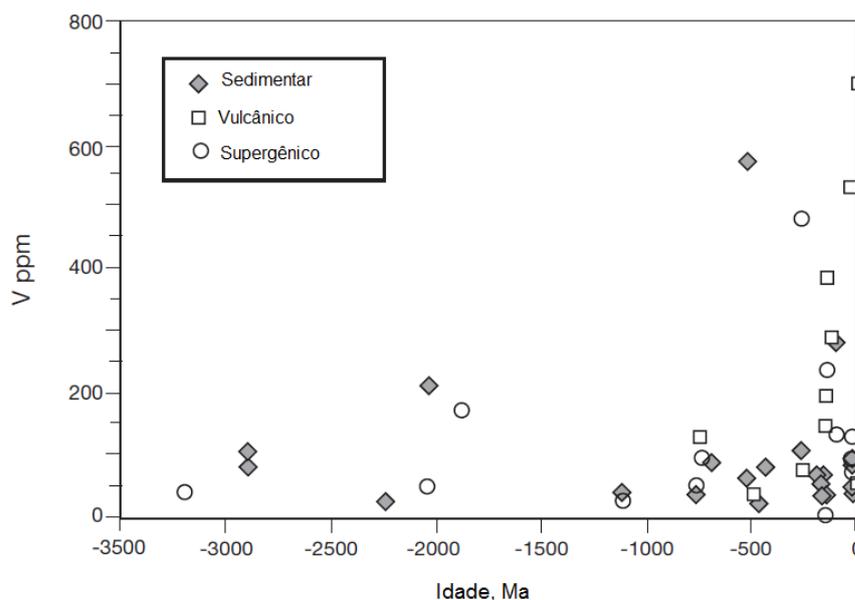


Figura 6 - Composição de V em minérios de manganês ao longo do tempo geológico (Maynard, 2010)

Observando o gráfico da **Figura 7**, as rochas manganíferas do Neoproterozoico mostram uma maior variedade de valores de anomalia de cério, apresentando tanto valores muito baixo como muito altos. Ainda segundo Maynard, (2010), a relação entre as disparidades de anomalias de cério e o comportamento de elementos como bário, vanádio e fosfato em rochas manganíferas são os efeitos de um aumento na variedade de ambientes de sedimentação no Neoproterozoico. Essa maior quantidade de tipos de ambiente poderia ainda ser ainda um reflexo da diversificação de novas formas de vida.

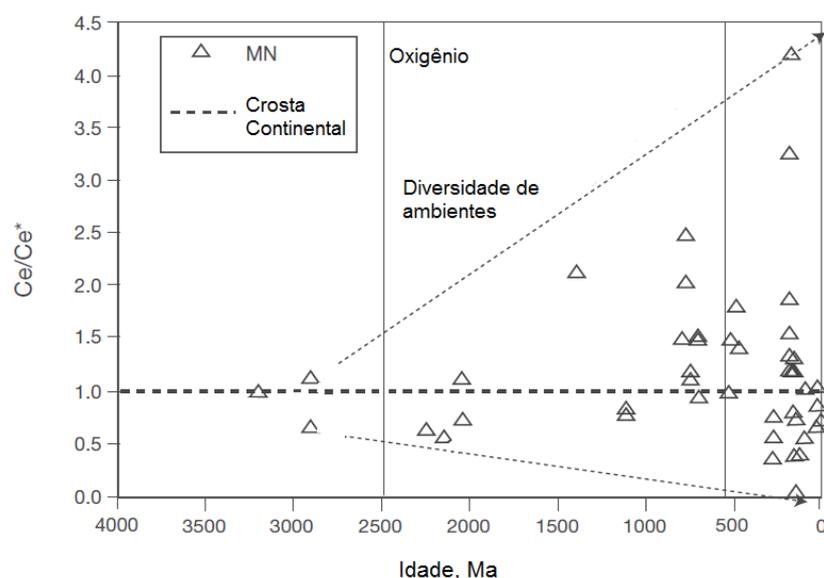


Figura 7 - Anomalia de Cério em minérios de manganês no tempo geológico. As linhas verticais marcam o Proterozoico.

O fato do Neoproterozoico representar uma era metalogenética para manganês e ferro tem feito vários autores relacionarem essas ocorrências a eventos de glaciação que teriam alterado o Ph-Eh da água dos oceanos possibilitando a precipitação desses dois elementos (Maynard et al., 2010; Urban et al., 2002; Trompette et al., 1998; Wade & Hagemann, 2007, Gorjan et al., 2000).

Segundo o modelo *Snowball Earth*, uma capa de gelo teria se formado sobre os oceanos, isolando-os da atmosfera e provocando a anoxia nas águas marinhas. Outro efeito da glaciação seria ter reduzido o aporte sedimentar de sulfatos aos oceanos vindo dos rios, gerando fluídos hidrotermais com alta razão Fe/H₂S (Krump e Seyfried, 2005).

No entanto, existe ainda uma outra teoria (Baldwin et al., 2012) em que não necessariamente todo ambiente marinho teria ficado encoberto pelo gelo e com condições anóxicas. Nesse modelo poderia ocorrer que apenas algumas partes do oceano ficassem cobertas resultando em zonas de anoxia. Essa interpretação se baseia principalmente na natureza restritiva das ocorrências de ferro e manganês em muitas das bacias neoproterozoicas.

3- A Grafita no Neoproterozoico

3.1 – Introdução

A grafita, assim como o manganês é utilizada pelo homem desde os tempos pré-históricos para desenhar em cavernas. Porém, foi somente no século XVIII, que se descobriu que a grafita era composta por carbono puro, o que abriu novas possibilidades de uso. Atualmente, a grafita é um mineral muito importante para indústria devido as suas propriedades físicas: refratário, ótimo condutor de calor e eletricidade, baixa densidade e inércia química e excelente maleabilidade (CETEM,2018). Por conta dessas características, o mineral possui diversas aplicações, entre elas estão na produção de aços na siderurgia, materiais esportivos, na fabricação de anticorrosivos, medicamentos, tintas, lubrificantes, baterias, indústria de autopeças e dispositivos eletrônicos, como por exemplo, smartphones (Cui et al., 2017).

Quanto à mineralizações de grafita, estas podem estar agrupadas em três grupos: metamorfismo de contato, metamorfismo regional e hidrotermal. (Cui et al., 2017). As grafitas geradas por metamorfismo de contato são o tipo mais comum de mineralização. Ocorrem em regiões de faixas móveis metamorfizadas em fácies anfíbolito ou granulito. Geralmente quanto maior o grau metamórfico, maior o grau de cristalinidade e maior valor econômico desse tipo de grafita.

O minério e por consequência os cristais de grafita também podem ser classificados comercialmente de acordo com a sua morfologia em três categorias: floco, veio cristalino ou amorfo (Sampaio et al., 2008; Cui et al., 2017).

A grafita em floco, também conhecida pelo termo *flake*, como o próprio nome diz, possui morfologia de floco. Ocorre associado ao metamorfismo regional ou de contato em rochas cujos protólitos são carbonatos e folhelhos negros. Os flocos podem ocorrer disseminados em toda a rocha hospedeira ou estar restrito a lentes. O tamanho dos cristais variam de 1 mm a 25 mm, geralmente quanto maior o tamanho mais valioso é o minério. Os teores de carbono grafítico em minérios costumam variar entre 5 a 40%.

A grafita em veio, também conhecida como *lump*, é altamente cristalina e geralmente são as que possuem maior valor agregado. Ocorrem em veios cristalinos bem definidos, acumulada em pacotes de hornfels ao longo de contatos entre pegmatitos e carbonatos. Seus cristais geralmente apresentam formato acicular, orientados perpendicularmente a rocha encaixante.

Apesar do nome, a grafita do tipo amorfa possui na verdade uma estrutura microcristalina, sendo, portanto, o termo “amorfo” impreciso. Esse tipo minério apresenta geralmente uma aparência terrosa e passa uma sensação de maciez ao tato. É geralmente originado pelo metamorfismo de contato, porém pode ocorrer como produto do metamorfismo regional ou até mesmo de hidrotermalismo. Costuma ser economicamente viável quando possui teores acima de 8% de carbono grafítico. O tamanho dos cristais variam desde 5 μ m à 75 mm.

Existe ainda outra forma de categorizar as ocorrências de grafita, em que se leva em conta a origem orgânica ou inorgânica do mineral. O objetivo é descobrir a origem do C contido no mineral, se o elemento foi originado através de processos hidrotermais e vulcanogênicos ou pelo metamorfismo da matéria orgânica.

Para se descobrir o tipo fonte do carbono, pode-se utilizar o método desenvolvido por Weis et al. (1981), em que é preciso calcular o valor de δC^{13} . Para valores de δC^{13} entre -27‰ e -16‰, a grafita apresenta fonte biogênica, derivada de matéria orgânica sedimentar. Valores entre -17‰ a -6‰ a fonte é epigenética ou hidrotermal.

3.2 – Características da grafita no Neoproterozoico

A China é o maior produtor de grafita, comercializando cerca de 66% de todo o minério do mundo. Mais de 50% dos depósitos chineses estão relacionados a

rochas grafitosas de origem orgânica localizadas em cinturões móveis neoproterozoicos (Cui et al., 2017).

Grande parte das ocorrências de grafita de origem orgânica neoproterozoica tem sido associada à inversão de bacias relacionadas às colisões continentais e geossuturas que culminaram na formação do Paleocontinente Gondwana (Cui et al., 2017; Dissanayake et al., 2000). Nesse contexto, merece destaque no Brasil as ocorrências de grafita presentes em rochas metassedimentares que foram afetadas pelo Orógeno Brasileiro, são exemplos desse tipo as ocorrências as faixas Paraguai, Rio Preto e Ribeira (Manoel et al., 2018; Carvalho et al., 2018; Guimarães, 2011).

Nesse sentido, a procura por biomarcadores em rochas grafitosas é muito importante para o entendimento das primeiras formas de vida do planeta, principalmente pelo fato de que o metamorfismo obliterou a maior parte das evidências diretas de seres vivos no pré-cambriano. Tazaki et al. (1992) já demonstrou que o processo gradual de grafitização de células de bactérias produz cristais cilíndricos e euédricos de grafita. As rochas grafitosas são, portanto, importantes indicadores da atividade biológica e podem ainda conter elementos traços de metais que estão associados a atividades biogênicas, como Mo, V, Cu e Zn (Van Zuellin et al., 1999).

De maneira geral, as condições para que uma bacia acumule sedimentos ricos em matéria orgânica são: uma bacia em ambiente marinho aberto e quiescente; lenta circulação oceânica; prevalência de condições anóxicas; sedimentação lenta, permitindo a concentração de matéria orgânica; soterramento rápido e com imediato início da diagênese. Geralmente, as bacias do tipo rifte e do tipo antepaís são as que melhor reúnem essas condições (Dissanayake et al., 2000).

Segundo Benning et al. (2000) e Cox et al. (2013) quando a razão de H_2S/Fe^{2+} de um determinado oceano for menor que 2, então o ambiente anóxico é ferruginoso, propício ao desenvolvimento de formações ferríferas, porém se esta razão for maior que 2 o mar é anóxico e euxínico, que favorece mais a precipitação de pirita em folhelhos negros.

Existe ainda uma estreita relação entre bioprodutividade e as condições oxidantes do ambiente. Krump, et al. (1993) relaciona a atividade bacteriológica como causadora da precipitação de ferro no Arqueano e Proterozoico.

3.3- Exemplos de deposição de manganês associado a matéria orgânica no Neoproterozoico

É comum a deposição de matéria orgânica junto à depósitos de manganês e ferro relativos aos eventos de glaciação no neoproterozoico (Liu, 1988, 1990). Segue abaixo uma breve descrição de dois exemplos de ocorrências conjuntas manganês e sedimentos carbonosos no Neoproterozoico.

3.3.1- Depósito de Urucum

O depósito de manganês de Urucum, Mato Grosso do Sul, está relacionado às rochas do Grupo Jacadigo. Este grupo por sua vez é composto pela Formação Urucum e a Formação Santa Cruz. O Grupo Jacadigo é cercado pelo Grupo Corumbá, composto por rochas carbonáticas (Biondi e Lopez, 2017). Os dois grupos são correlatos, e um das melhores estimativas de idade desses grupos é a presença dos fósseis edicarianos *Corumbella weneri* e *Cloudina lucianoi* no Grupo Corumbá (Hahn et al., 1982; Zaine e Fairchild, 1985; Walde et al., 2015).

A Formação Urucum consiste de arenitos arcoseanos e conglomerados, os quais podem conter lentes de arenitos ferruginosos, além de fraturas preenchidas por jaspe. Ocorrem ainda em menor proporção folhelhos negros e dolomitos.

Posicionada acima da Formação Urucum, a Formação Santa Cruz é composta por formações ferríferas bandadas, jasperitos e arenitos arcoseanos ferruginosos. Intercalados entre as formações ferríferas e ao jasperitos, ocorrem quatro corpos de formações manganíferas (Urban et al., 1992). Alguns autores relacionam a deposição dessas camadas a eventos de glaciação num ambiente de rifte (Trompette et al., 1998; Wade & Hagemann, 2007). Biondi e Lopes (2017) descrevem a presença estruturas biogênicas em rochas manganíferas e destaca que microorganismos neoproterozoicos tiveram um papel importante na diagênese durante a deposição das camadas de manganês.

3.3.2- Faixa Khondalítica Marangatu

A Faixa Khondalítica Marangatu está localizada na Faixa Ribeira, entre a região dos municípios de minerios de Volta Grande e Pirapetinga até a porção NW do Estado do Rio de Janeiro. A faixa khondalítica foi proposta por Guimarães (2011) e engloba as rochas granulíticas do Complexo Juiz de Fora e os gnaisses aluminosos da Megassequência Andrelândia.

A Faixa Ribeira é um cinturão móvel neoproterozoico que se formou durante o Orógeno Brasileiro (640-540 Ma) na porção meridional Cráton do São Francisco. O Complexo Juiz de Fora é o embasamento da região com idade superior a 1.67 Ga, sendo composto por ortogranulitos de composição variando de tonalitos, gabros, dioritos a granodioritos (Guimarães, 2011).

O Complexo Juiz de Fora é coberto pelos metassedimentos neoproterozoicos da Megassequência Andrelândia, de idade entre 1.0 a 0,79 Ga e metamorfismo em fácies granulito. A Megassequência Andrelândia é composta principalmente por uma sucessão de paragneisses aluminosos intercalados por anfibolitos. Localmente podem ocorrer ainda rocha metacalcilicática e metaultramafito.

A grafita pode ocorrer na região como mineral acessório nos gnaisses e em alguns locais a mineralização é tão intensa que se formam grafita-gnaisses.

Os cristais de grafita ocorrem na forma de flocos de até 2 mm de comprimento (Pereira e Guimarães, 2012). Os valores obtidos δC^{13} é de aproximadamente -18 por mil, o que indica que a grafita é de origem orgânica (Guimarães, 2011).

Em meio aos metassedimentos também há ocorrências de gonditos, ferro-exalitos e lentes de manganês grafitoso. Segundo Guimarães (2011) a associação de ferro-exalitos, gonditos, gnaisses grafitosos, cherts e diopsidito permitiu interpretar a região como um conjunto remanescente de crosta-oceânica. As ocorrências de grafita provavelmente representam um limite de bacias sedimentares antigas, uma sutura, resultada de uma colisão continental.

4- Métodos e estrutura da dissertação

Foram feitas análises nas rochas manganíferas e grafitosas que poderão revelar as características da bacia que deu origem as supracrustais do Grupo Rio Preto e se há indícios de vida nessas rochas. Este trabalho iniciou-se a partir das amostras coletadas durante o *Projeto Faixa Rio Preto* da CRPM.

- 1- O uso de isótopos de Nd aplicados as rochas sedimentares para fornecer informações sobre a proveniência dos sedimentos e evolução da bacia.
- 2- Além do uso de petrografia óptica, foi feito também análises em difratometria de raios-x e microscopia de varredura com EDS (energy dispersive spectrometry) nas rochas do Grupo Rio Preto e Santo Onofre a fim de compará-los e melhor determinar o processo de gênese das ocorrências de manganês.
- 3- Análises litoquímicas de rochas manganíferas em elementos maiores e elementos traços. As nove amostras foram analisadas pelo Laboratório Comercial ALS, com sede em Vancouver, Canadá. Os elementos maiores foram analisados por espectrometria por emissão (ICP-ES) enquanto que os elementos menores, traços e terras-raras foram determinados por espectrometria de massa (ICP-MS).

- 4- Análises de espectrometria Raman, segundo a metodologia de Bayssac et al., (2002), para determinar o grau de cristalinidade da grafita dos xistos do Grupo Rio Preto, e assim calcular a temperatura do pico de metamorfismo das rochas da região. **Este é o ponto chave da dissertação, uma vez que a metodologia já previa a ocorrência de matéria orgânica entre os planos cristalinos da grafita, e é justamente essa matéria orgânica que influenciaria o grau de cristalinidade e que seria identificada pelas análises de infravermelho.**
- 5- Análises em Infravermelho por Transformada de Fourier, a fim de detectar e indentificar a presença de moléculas de microorganismos precambrianos.
- 6- Executou-se também algumas análises de $\delta^{13}\text{C}$ dos grafita xistos do Grupo Rio Preto a fim de determinar a origem do carbono nessas rochas.

As metodologias serão descritas em maior detalhe nos dois artigos que compõem a dissertação, sendo o primeiro tratando da origem do manganês do Grupo Rio Preto e o segundo sobre a origem da grafita.

Artigo 1) As ocorrências de manganês e a ambientação sedimentar e tectônica do Grupo Rio Preto, Neoproterozoico, nordeste brasileiro.

Artigo 2) Em busca de evidências de vida pré-cambriana no Neoproterozoico do Oeste Gondwana: Faixa Rio Preto, Nordeste do Brasil

5- Artigo 1

As ocorrências de manganês, a ambientação sedimentar e a tectônica do Grupo Rio Preto, Neoproterozoico, nordeste brasileiro.

O Neoproterozoico é marcado principalmente pela quebra do Rodínia e formação do Gondwana, pela ocorrência de eventos glaciais, pela geração de depósitos de manganês e ferro e por um aumento na produtividade e diversidade de microorganismos. Esses fenômenos globais estão registrados na Faixa Rio Preto, localizada na Província Borborema, no nordeste do Brasil. A deposição do Grupo Rio Preto se inicia da base para o topo por uma camada de metadiamicítitos, seguido por metadolomitos e por uma sequência de xistos e quartzitos. Ocorre ainda Grupo Santo Onofre, também composto por uma sequência de xistos e quartzitos. Esses dois grupos são caracterizados pela ocorrência de rochas manganíferas de origem sedimentar e exalativa. Ocorre nas rochas manganíferas uma fácies em que predomina os minerais de óxidos e outra, representado pelos gonditos e xistos, onde há uma maior proporção de minerais silicatos de manganês como a esperssatita e anfibólio. Características químicas como alta razão de Al e baixa razão de Na/Mg e Pb/Zn indicam um ambiente plataformal raso. Essas rochas ainda apresentam anomalias positivas de Ce, indicativo de processos de oxidação. Sugerimos que essas rochas se formaram num contexto de ressurgência em que íons migraram de uma porção mais funda do oceano para uma porção mais rasa e distante das fumarolas. Análises de isótopos de Sm-Nd do Grupo Rio Preto e o do Grupo Santo Onofre indicam que ambos tenham uma mesma fonte relacionada ao Orógeno Cariris Velhos e ao Cráton do São Francisco. Seria o Grupo Rio Preto uma bacia derivada de arco?

1- INTRODUÇÃO

Devido ao seu alto potencial de redução, os minerais de manganês podem refletir antigas condições paleoambientais, como a disponibilidade de oxigênio, composição da água do mar, tectonismo, vulcanismo, indício de atividade biológica, processos intempéricos, entre outros (Maynard et al., 2010; Johnson et al., 2016; Bau et al., 2014; Viehmann et al., 2016; Zarasvandi et al., 2016; Kuleshov, 2017). Os óxidos de manganês também absorvem outros metais em sua estrutura, como por exemplo, Ni, Co, Cu, Pb, Zn e Ba, o que possibilita que esses elementos registrem a influência de processos hidrotermais e digenéticos, assim como, condições de paleoambiente (Bonatti et al., 1972; Kuleshov, 2017). A ocorrência de depósitos hidrotermais, por exemplo, pode ser um processo indicativo de formação de crosta oceânica e assim como a presença de nódulos polimetálicos, crostas ferruginosas e manganíferas podem indicar um ambiente de fundo oceânico (Robb, 2013).

Assim uma das questões básicas sobre depósitos de manganês, é determinar qual a sua origem vulcânica ou sedimentar, como eles se desenvolveram quanto ao

tipo de rocha hospedeira do minério e quais os processos sedimentar, hidrotermal e supergênicos podem ainda ser reconhecidos (Maynard et al., 2010).

Quanto à deposição de manganês e ferro no Neoproterozoico, vários autores relacionam esses tipos de ocorrências minerais a eventos de glaciação que teriam alterado o PH-Eh da água dos oceanos (Maynard et al., 2010; Trompette et al., 1998; Walde & Hagemann, 2007, Gorjan et al., 2000). No caso, a formação de uma capa de gelo sobre a superfície do mar poderia ao longo do tempo tornar o ambiente marinho mais anóxico, isolando a lâmina de água da atmosfera oxidante e proporcionando a acumulação de cátions em solução. O fim da glaciação traria o aporte de águas mais oxigenadas que resultariam na deposição de óxidos de ferro e manganês. É muito comum ocorrer esses dois tipos de depósitos numa mesma região, uma vez que tanto o manganês e ferro possuem estados de oxidação +2 e +3, com raios iônicos semelhantes o que propicia que os dois elementos ocorram em paragênese (Li, 2000). Outro efeito da glaciação seria a redução do aporte de sulfatos em solução vindo dos rios, gerando fluídos hidrotermais com alta razão Fe/H₂S (Kump e Seyfried, 2005). Alguns autores admitem a possibilidade de que não necessariamente todo ambiente marinho tenha ficado encoberto pelo gelo e com condições anóxicas, mas apenas algumas partes do oceano cobertas resultando em zonas de anoxia (Baldwin et al., 2012, Cox et al., 2013).

A ocorrência de manganês, ferro e grafita num mesmo contexto geológico também não deve ser entendida como mera coincidência (Shuguang et al., 1984; Tazaki, 1992, Yu et al., 2019), há autores que propõem influência de processos biológicos na formação de depósitos de manganês (Ostwald 1981, Konhauser, 2007, Robb, 2013, Kuleschov, 2017). No caso, o aumento da oxigenação de águas marinhas permitiria uma maior bioprodutividade, e os microorganismos teriam o papel de desempenhar reações químicas durante o processo de precipitação de óxidos e na deposição da matéria orgânica junto a depósitos de ferro e manganês. Maynard (2010) na posse de dados de vários depósitos de manganês notou que a partir do Neoproterozoico há uma disparidade no comportamento de elementos como cério, bário, vanádio e fosfato. Elementos que, segundo esse autor, costumam ser incorporados aos sedimentos por meio de processos biológicos e por isso poderia gerar essas anomalias.

O presente trabalho estudou as ocorrências de grafita e manganês dos grupos Rio Preto e Santo Onofre, localizados na Faixa Rio Preto, Nordeste do Brasil. Sabe-se que esses grupos teriam sido depositados durante a quebra do Rondina e foram

posteriormente deformados pelo orógeno Brasileiro-Pan-Africano (Almeida 1977, Trompette 1994, Alkimin et al., 2001, Alkimin 2004, Egydio-Silva (1982), Caxito et al., 2012, Alcantara et al., 2017). Por meio de um estudo das rochas grafitosas e manganésíferas, e empregando-se de técnicas de Raman, geologia isotópica e litoquímica de elementos maiores e traços foi indicado os diferentes processos e variações ambientais que ocorreram nesses grupos durante o Neoproterozoico.

2- CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

A Faixa Rio Preto está geograficamente posicionada no nordeste brasileiro, entre o limite dos estados da Bahia e do Piauí (**Figura 1**). Corresponde a uma entidade geotectônica distinta, formada durante o Orógeno Brasileiro (Almeida, 1977), relativamente alongada de direção NE-SW. É limitada ao sul pela margem noroeste do Cráton do São Francisco e à oeste pela Faixa Riacho do Pontal, sendo esta parte do Domínio Meridional da Província Borborema. A Faixa Rio Preto tem sua porção oeste e norte coberta, respectivamente, pelas bacias Sanfranciscana e do Paranaíba.

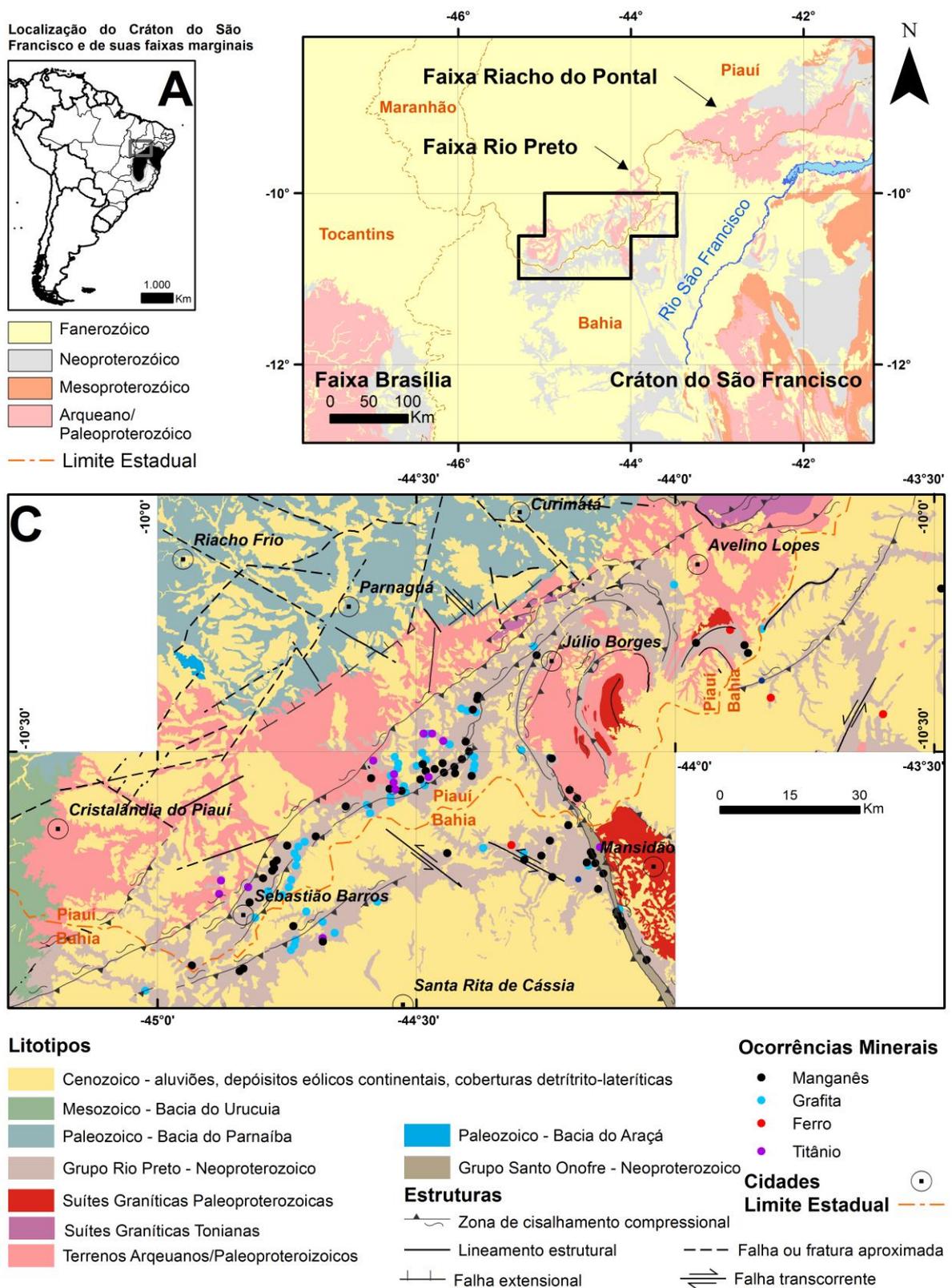


Figura 1 – (A) Localização da área de estudo em relação ao Cráton do São Francisco e América do Sul. (B) Contexto geológico da área de estudo, contendo o Cráton do São Francisco e as suas faixas móveis. (C) Mapa geológico da área de estudo, mostrando as ocorrências minerais de ferro,

manganês, grafita e titânio das unidades supracrustais da Faixa Rio Preto, os grupos Rio Preto e Santo Onofre. Mapa adaptado de Carvalho et al., (2017).

O Cráton do São Francisco apresenta embasamento de idade arqueana à paleoproterozoica, coberto por diversas sequências sedimentares proterozoicas. O Cráton do São Francisco é compreendido como uma porção mais interior e estável de uma placa continental que esteve envolvida em diversas colisões que culminaram na formação da porção ocidental do Gondwana, no final do Neoproterozoico. (Almeida 1977, Trompette 1994, Alkimin et al., 2001, Alkimin 2004). É limitado nas bordas pelas faixas móveis Araçuaí Brasília, Rio Preto, Riacho do Pontal e Sergipana, as quais representam bacias extencionais que teriam se invertido e metamorfoseado durante o Ciclo Brasileiro. (Uhlein et al., 2004, Caxito et al., 2012).

A Província Borborema, está localizada na porção nordeste da Plataforma Sul-americana e provavelmente ocupava a porção central do Paleocontinente Gondwana Oeste, há inclusive unidades correlatas que afloram na Nigéria, Camarões e Benin. (Brito Neves, 1975; Trompette, 1994; Van Schmus et al., 2008). É interpretada como uma entidade crustal que estava situada entre o Cráton do São Francisco-Congo e o Cráton do Oeste Africano e representa um complexo sistema orogênico afetado por múltiplos episódios de deformação, metamorfismo e magmatismo durante o ciclo Brasileiro-Pan-Africano (650-500 Ma) (Almeida et. al., 1981; Sial, 1986; Jardim de Sá, 1994; Van Schmus et. al., 1995, 2003; Brito Neves et. al., 1984, 2000; Santos et al. 2010).

A Província Borborema segundo critérios estruturais, geofísicos e geocronológicos é dividida em três subprovíncias: Domínio Setentrional, Domínio Central e Domínio Meridional (Van Schmus et al. 1995; 2011, Delgado et al. 2003). As subprovíncias representam uma série de terrenos que foram aglutinados durante a Orogenia Brasileira-Pan Africana e a convergência entre os crátons Amazônia-São Luis-Oeste da África e São Francisco-Congo (Brito Neves et al. 2000; 2014).

As feições relacionadas ao Orógeno Brasileiro-Pan Africano ocorrem de maneira generalizada por toda a Província Borborema, porém também são descritos principalmente na porção sudeste da província ortognaisses, sequências vulcânicas e metassedimentares oriundas de um retrabalhamento crustal Toniano (920-1000 Ga) denominado de Orógeno Cariris-Velhos (Brito Neves et al. 1995).

O embasamento da Faixa Rio Preto é formado por uma associação de rochas metaultramáficas, metamáficas, ortognaisses, e paragnaisses de idade arqueana à paleoproterozoica, que compõem o bloco Cristalândia do Piauí e o Complexo Júlio

Borges, suítes tonalíticas-granodioríticas pré a sin-orogênicas (Granitóides Volta Grande e Mansidão) e por plútons pós-orogênicos riacianos-orosirianos (Granitóides Mulungu e Serra do Meio) (Leite et al. 1987, , Plá Cid, 1994, Leite, 1997, Plá Cid et al. 2000, Arcanjo et al. 2001, Aquino e Batista 2012, Carvalho et al. 2019, Barros et al., 2020). Ocorrem ainda intrusões graníticas anorogênicas de idade Toniana, representados pelas Suítes Serra da Pintada e Algodões (Aquino e batista, 2012; Aquino, 2014). O embasamento é coberto por sequências de rochas metassedimentares, representadas pelos grupos Rio Preto e Santo Onofre.

Segundo Carvalho et al (2019), as rochas do embasamento representam uma crosta arqueana de idade 2,52 Ga que teria se desenvolvido durante o Riaciano e o Orosiriano. Compõem esse embasamento, o Bloco Cristalândia do Piauí, Complexo Júlio Borges, Granitóides Volta Grande, Mansidão e Jacu. Segundo Carvalho et al., (2017), os granitoides Volta Grande e Júlio Borges, localizados na porção central da área, apresentam anomalias negativas para fósforo, titânio, tântalo e nióbio, elementos HFSE's (high field strength elements – elementos de forças de campos altos) são descritos por Pearce (1982) como características de rochas graníticas geradas em ambientes de subducção.

O Grupo Rio Preto é composto por ampla variedade de rochas metassedimentares, tais como muscovita xistos, xistos grafitosos, quartzitos, turmalina- quartzitos, metasilexitos, gonditos e formações ferro-manganesíferas. As rochas da unidade foram primeiramente citadas por Moraes Rego (1926 apud Souza et al. 2017), nos quais foram descritos os quartzitos e filitos do vale do Rio Preto. Barbosa & Batista (1971) caracterizam uma sequência de rochas metamórficas de orientação NE-SW, agrupando gnaisses, xistos e filitos numa única unidade denominada de Grupo Rio Preto.

Existem diversas proposições de estratigrafia para as rochas supracrustais da Faixa Rio Preto, as quais estão apresentadas de maneira resumida na Tabela 1. Egydio-Silva (1987) sugeriu que o Grupo Rio Preto teria se depositado numa bacia rifte e sugeriu que o grupo depositado num ambiente de rifte durante o Mesoproterozoico, como correlato do Grupo Chapada Diamantina . O mesmo autor também propõe a Formação Canabrinha, composta por metadiacmitos, metacarbonatos, metarritmitos, metapelitos e metagrauvacas, como base do Grupo Bambuí.

Caxito et al. (2012a, 2014) considera o Grupo Rio Preto como uma unidade indivisa e recomenda a substituição “Grupo Rio Preto” pelo “Formação Formosa, descrita por Caxito (2010) como uma sequência metassedimentar composta por granada-mica xistos, quartzitos micáceos, metarritimitos, metagrauvas, metacherts ferromagnesianos podendo conter intercalações de rochas metamáficas. Considerou ainda que a mesma era oriunda de uma bacia de arco magmático com idade máxima de deposição de 1,9 Ma, (Caxito 2012a).

Alcântara et al. (2017) propõem um modelo em que também considera como parte do Grupo Rio Preto a Formação Canabrinha, com idade de 912 Ma, e novamente a Formação a Formosa, sendo que esta seria a base do grupo e teria idade em torno de 965 Ma.

Por sua vez, o Grupo Santo Onofre teria origem num pulso de reativação da subsidência no rifte do Aulacógeno do Paramirim, feição morfotectônica localizada no norte do Cráton São Francisco (Schobbenhaus, 1996; Danderfer, 2000). Bitencourt et al. (2017) encontrou uma idade máxima de sedimentação de 899 Ma para o Grupo Santo Onofre e identificou que o espectro dos dados de zircão detríticos é muito semelhante ao do Grupo Macaúbas, localizado na Faixa Araçua, correlação esta também proposta por Schobbenhaus (1996), Dandfer Filho (2000), Uhlein et al. (2007).

Schobbenhaus (1996), Caxito et al. (2014) e Alcantra et al. (2017) concordam que provavelmente o Grupo Rio Preto e o Grupo Santo Onofre são unidades correlatas, que teriam se desenvolvido em um sistema de rifte Toniano (Figura 3). Caxito et al. (2014) e Alcantra et al. (2017) levantam a hipótese de que o Grupo Rio Preto e o Grupo Santo Onofre seriam correlatos as unidades da porção pré-glacial do Grupo Macaúbas.

A região já recebeu diversas interpretações estratigráficas devido à evolução do conhecimento geológico e geocronológico. A **Tabela 1** apresenta de maneira resumida as diferentes propostas de estratigrafia para as rochas metassedimentares da Faixa Rio Preto. Egydio-Silva (1987) descreve Formação Canabrinha, composta por metadiacmitos, metacarbonatos, metarritimitos, metapelitos e metagrauvas. Caxito et al (2012a, 2014) colocam a Formação Canabrinha como correlata a outras unidades portadoras de diamictito presentes no Cráton do São Francisco e nos cinturões móveis que o circundam como por exemplo a formação Macaúbas, localizada na Faixa Araçuaí e as Formações Bebedouro e Jequitai , situadas na porção cratonica. Finalmente, Alcântara et al. (2017) reconhece a

Formação Canabrinha como parte do Grupo Rio Preto, com uma idade máxima de 912 Ma.

Os trabalhos recentes como os de Carvalho et al., (2019) e Barros et al., (2020) descrevem o Grupo Rio Preto como uma unidade indivisa, englobando inclusive os metadiamicritos da Formação Canabrinha e interpretam a Formação Formosa descrita por Caxito (2010) como paleoproterozoica, distinta do Grupo Rio Preto.

Esta última proposta estratigráfica é a que será utilizada neste trabalho, por individualizar a Formação Formosa como uma unidade paleoproterozoica separada do Grupo Rio Preto, ao mesmo tempo em que coloca este grupo como correlato ao Grupo Santo Onofre, de fato, Caxito et al. (2014) e Alcantra et al. (2017) também já propuseram a correlação entre essas unidades.

Tabela 1 Propostas de estratigrafia para os grupos Rio Preto e Santo Onofre

	Arqueano/ Paleoproterozoico	Mesoproterozoico	Neoproterozoico	
Egydio-Silva et al. (1987)		Grupo Rio Preto Grupo Santo Onofre	Grupo Bambuí	Formação Canabrinha
Caxito (2010)			Grupo Rio Preto	Formação Canabrinha Formação Formosa
Caxito et al. (2012)	Formação Formosa/ Grupo Rio Preto		Formação Canabrinha	
Alcântara et al. (2017)			Grupo Rio Preto Formação Canabrinha Formação Formosa	Grupo Santo Onofre
Carvalho et al (2019) Barros et al (2020)	Formação Formosa		Grupo Rio Preto	Grupo Santo Onofre

Quanto aos recursos minerais, Barbosa (1982) e Barbosa (1990) foram os primeiros trabalhos a descrever ocorrências de manganês laterítico na região. O mesmo autor atribui esse tipo de ocorrência ao processo de intemperismo das rochas do Grupo Rio Preto em gonditos, metassiltitos e meta-argilitos manganésíferos. Egydio-Silva (1987) e Andrade Filho et al., (1994) também identificam a ocorrência de itabiritos na região.

Gonçalves Dias e Mendes (2008) no uso de estudos em microscopia de varredura e litogeoquímica identificam a ocorrência de metasherts no Grupo Rio Preto e classificam as ocorrências de ferro e manganês em três tipos: precipitação por sílica coloidal com Fe e Mn em suspensão, remobilização metamórfica e

hidrotermal durante a orogêneses Brasileira e enriquecimento supergênico através de aplainamentos cenozoicos.

Os trabalhos mais recentes de Sousa et al., (2017) e Carvalho et al., (2019) descreveram quantidade significativa de novas ocorrências minerais nos grupos Rio Preto e Santo Onofre, onde há rochas manganésíferas com 24% e 55% de MnO, além de rochas com teores de Fe₂O₃ entre 48% a 75%. No Município de Mansidão há ainda os depósitos de manganês de Porteira e Carlão, ambos localizados no Grupo Santo Onofre. Carvalho et al., (2019) também analisou xistos no Grupo Rio Preto, cuja composição pode variar entre 1% e até quase 5% de carbono grafítico.

Carvalho et al., (2019) também identificou ocorrência de lateritas com enriquecimento supergênico de manganês e cobaltos, cujos teores variam entre 30% a 75% de Mn e 0,1% e 0,6% de Co.

Esses trabalhos tiveram importância na identificação de novas ocorrências na região, porém ainda não constam na bibliografia da Faixa Rio Preto trabalhos cujo foco seja na identificação das condições ambientais em que se formaram as rochas manganésíferas da região.

3 – Metodologia

Após o reconhecimento da região, a descrição de várias ocorrências e litotipos, foram escolhidas amostras para microscopia óptica e de Microscopia Eletrônica de Varredura assim como algumas amostras de rochas manganésíferas para litoquímica.

Também foram selecionadas amostras para difratometria de raios-x, datações de Sm-Nd em rocha total e litoquímica. Todas análises isotópicas foram realizadas pelo Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília.

3.1 – Difratometria por Raios-X

As análises de difratometria de raios-x foram realizadas no Laboratório de Análises Minerais (Lamin) da CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Foi utilizado o difratômetro de raios-x modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta), tubo de raios-x cerâmico de anodo de Cu (K α 1 1,5406 Å), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv e detector do tipo RT MS, X'Celerator. Essas foram as condições de análise: Voltage (kV): 40; Current (mA): 40; Scan range (° 2 θ): 5-70; Step size (° 2 θ): 0,02; Scan mode: Continuous; Counting time (s): 50; Divergence slit: Slit Fixed 1/4°; Mask Fixed 10

mm; Anti-scatter slit Name: 5,7mm;

Foi utilizado o software X'Pert Data Collector, versão 2.1ª para a aquisição dos dados, os quais foram e a seguir tratados com o software X'Pert HighScore versão 3.0d, também da PANalytical. Para a identificação dos minerais foi utilizado para efeito de comparação os difratogramas obtidos com padrões do banco de dados do ICDD-PDF (International Center for Diffraction Data – Powder Diffraction File).

3.2 – Isótopos de Sm-Nd

As análises isotópicas Sm- Nd seguiram a metodologia descrita por Gioia & Pimentel (2000). As amostras foram pulverizadas em um moinho de panela. Aproximadamente 50mg de pó de cada rocha foram misturado com uma solução traço de ^{149}Sm e ^{150}Nd . e dissolvida em cápsulas Savillex, por meio de sucessivos ataques de HF , HNO_3 e HCl . A solução é extraída através de técnicas convencionais de trocas catiônicas feitas com colunas de Teflon e ontendo resina LN-Spec. Os sais de Sm e Nd são depositados em filamentos de rênio com ácido nítrico e evaporadas e analisadas em modo estático num espectrometro de massa de multicoletores, modelo Finnigan MAT 262. A razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ foi normalizada em função da razão $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ igual a 0,7219. Os valores de TDM foram calculados utilizando o modelo DePaolo (1981).

3.2 – Litoquímica

As análises químicas de rocha total foram feitas no Laboratório ALS, sediado em Vancouver no Canadá . O processo de decomposição da amostra é feito a partir da fusão de 0,2 g de amostra por metaborato/tetraborato de lítio e sua digestão em água régia. Os elementos maiores foram analisados por ICP-ES (espectrometria por emissão) enquanto que a determinação dos elementos terras-raras, menores e traços foram executadas por ICP-MS (espectrometria de massa).

4- Resultados

4.1- Geologia dos Grupos Rio Preto e Santo Onofre e Difratotrometria de Raios-X

A Faixa do Rio Preto é um cinturão de direção NE-SW que ocorre desde a porção oeste no município de Júlio Borges e se estende na direção NNW-SSE

quando se aproxima do município de Mansidão. O arcabouço tectônico caracterizado pela formação de um leque assimétrico descrito por Egydio-Silva et al. (1987), que constitui diversas zonas de cisalhamento transpresiva, com uma morfologia de um sigmoide destal. Essas estruturas podem ser observadas na imagem da **Figura 2**. O metamorfismo no Grupo Rio Preto aumenta no sentido sul-norte, é relativamente mais baixo ao sul, no sentido do município de Santa Rita de Cássia (**Figura 2**.) Nota-se na imagem geofísica que grande parte do grupo está inserido sobre uma anomalia em formato de sigmoide, que corresponde a feição geomorfológica da Serra da Tabatinga **Figura 2**

O Grupo Santo Onofre por sua vez ocorre com sentido NNW-SSE, cortando os municípios de Santa Rita de Cássia, Mansidão e Júlio Borges, e corresponde a feição geomorfológica denominada Serra do Cercado.

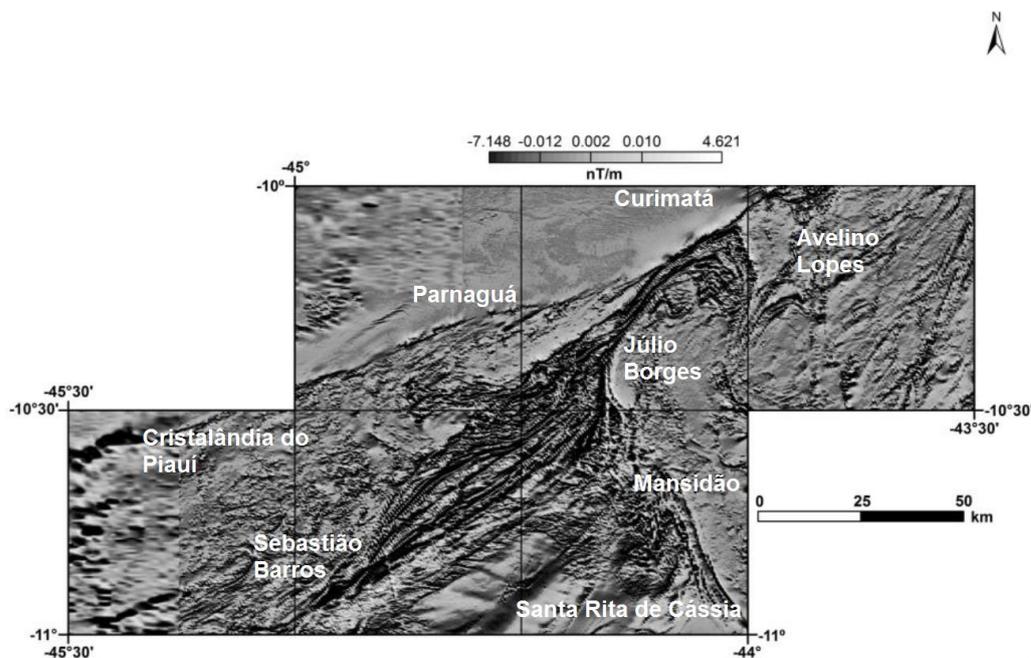


Figura 2 – Primeira Derivada Vertical do Campo magnético Anômalo na região da Faixa Rio Preto e a localização das cidades da região. O Grupo Rio Preto forma uma sigmoide com orientação NE-SW, localizado abaixo da Serra da Tabatinga e se estende desde Sebastião Barros até Júlio Borges. O Grupo Santo Onofre ocorre numa de Cisalhamento N-S nas proximidades do município de Mansidão. (adaptado de Souza et al ., 2017 e Carvalho et al., 2019)

O empilhamento estratigráfico do grupo é problemático, uma vez que há na região uma intensa deformação que resulta numa sobreposição de foliações e

dobramentos, principalmente na forma de dobras recumbentes. Porém, novos dados obtidos neste trabalho, permitem sugerir uma nova proposta estratigráfica para o Grupo Rio Preto.

A área com a melhor exposição das rochas do Grupo Rio Preto é a Pedreira Cincal, localizada no município de Júlio Borges e próxima ao Povoado Barra do Riacho. Observa-se da base para o topo a presença de metadiamicitio, mármore dolomítico, xisto e xisto grafitoso (**Figura 3 A e B**). Acima desse pacote ocorre uma sucessão de muscovita xistos, xistos manganésíferos, gonditos, muscovita quartzo-xistos e quartzitos finos contendo lentes de rochas ferro-manganésíferas. Essa sequência de litologias são observáveis ao longo de toda a Serra da Tabatinga.

Para um maior detalhe sobre a mineralogia das rochas que compõem o Grupo Rio Preto, a **Tabela A do anexo 1** contém a composição modal de alguns litotipos da região analisados em microscópio óptico.

O metadiamicitio é polimítico, contendo desde seixos centimétricos à matações com mais de 6 m de comprimento. Os clastos são facetados, estriados, alguns com formato de “ferro de engomar” (*bullet shaped clasts*), compostos principalmente por mármore calcítico e dolomítico, xistos e gnaisses **Figura 3 C,D e E**. O diamicitio contém ainda seixos pingados (dropstones) e isolados. A matriz é composta por cristais finos de quartzo e minerais micáceos e argilosos, e também pode estar cimentada por material ferruginoso (**Figura 3F**).

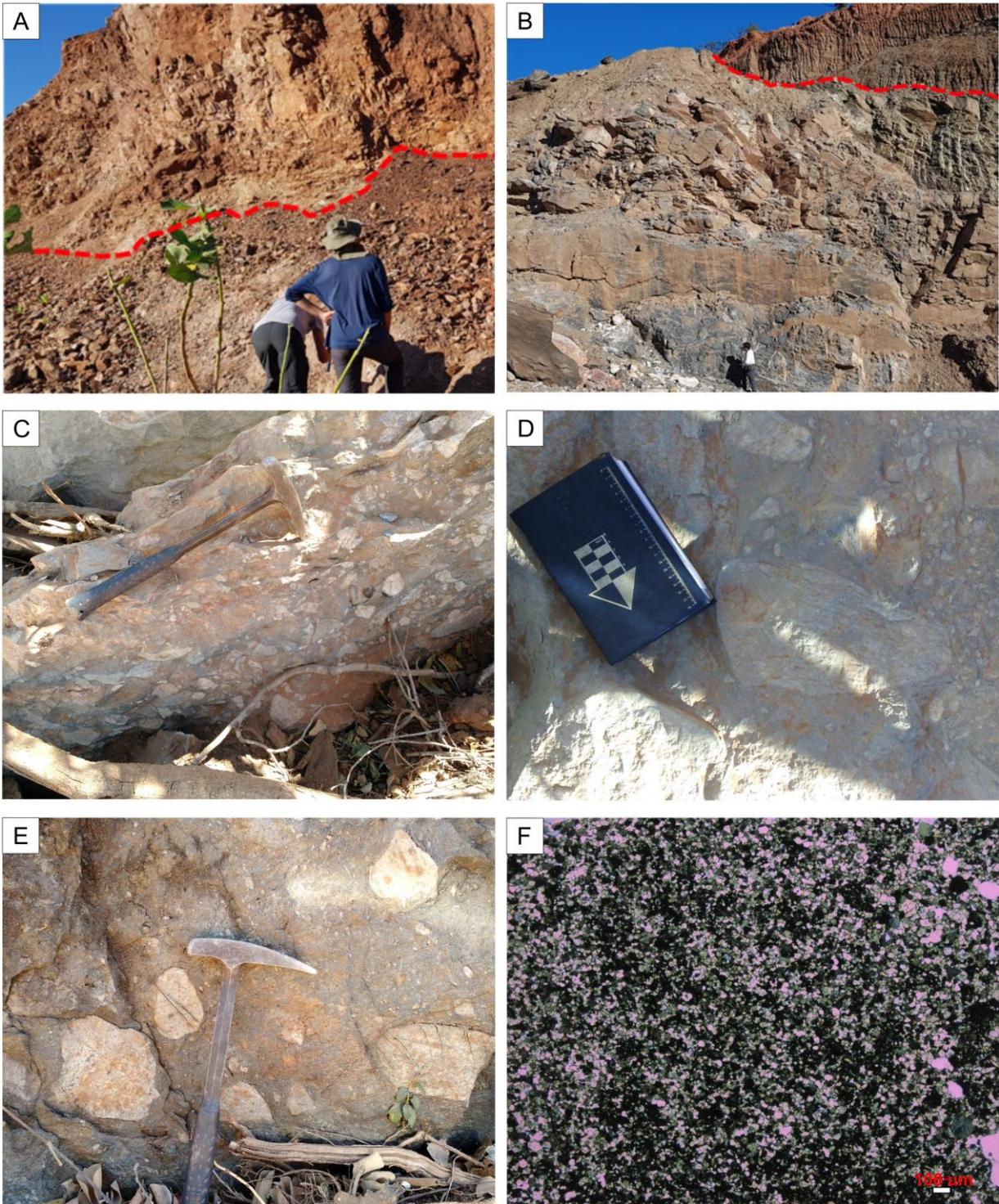


Figura 3 – (A) Pedreira de Júlio Borges, contado do diamictito (baixo) com o mármore (alto). (B) Contado entre o mármore (baixo) com o xisto (alto). (C) Aspecto do diamictito onde é possível ver o mal-selecionamento. (D) Clasto em formato “ferro de engomar”. (E) Afloramento contendo clasto em formato de “ferro de engomar” e marcas de estria. No canto superior direito há um seixo pingado. (F) Aspecto da matrzi do diamictito, fina e bem selecionada.

A camada de mármore que ocorre sobre o diamictito (**Figura 4 A**) tem composição predominantemente dolomítica com intercalações métricas e submétricas de mármore calcítico. Esse pacote de rochas possui contêm ainda uma considerável quantidade de porfiroclastos de pirita euhedricos e pré-cinemáticos **Figura 4B**.

Sobre o pacote de rochas carbonáticas está um pacote xistoso relacionado ao Grupo Rio Preto, o qual é porção com maior domínio geográfico da região (**Figura 4C**). É composta predominantemente por muscovita-xisto e quartzo-muscovita-xistos finos, com textura lepidoblástica e coloração cinza prateado. Além de quartzo e muscovita podem ocorrer como minerais acessórios ainda clorita, granada, rutilo, ilmenita, biotita, turmalina e limonita (**Figura 4D**). Os xistos contêm duas superfícies de crenulação (**Figura 4E**). Uma delas forma microdobramentos apertados e fechados. Essa crenulação mais antiga é cortada por outra crenulação mais nova composta por microdobras suaves e abertas. Essas estruturas mostram um metamorfismo em fácies anfíbolito seguido por um retrometamorfismo em fácies xisto verde.

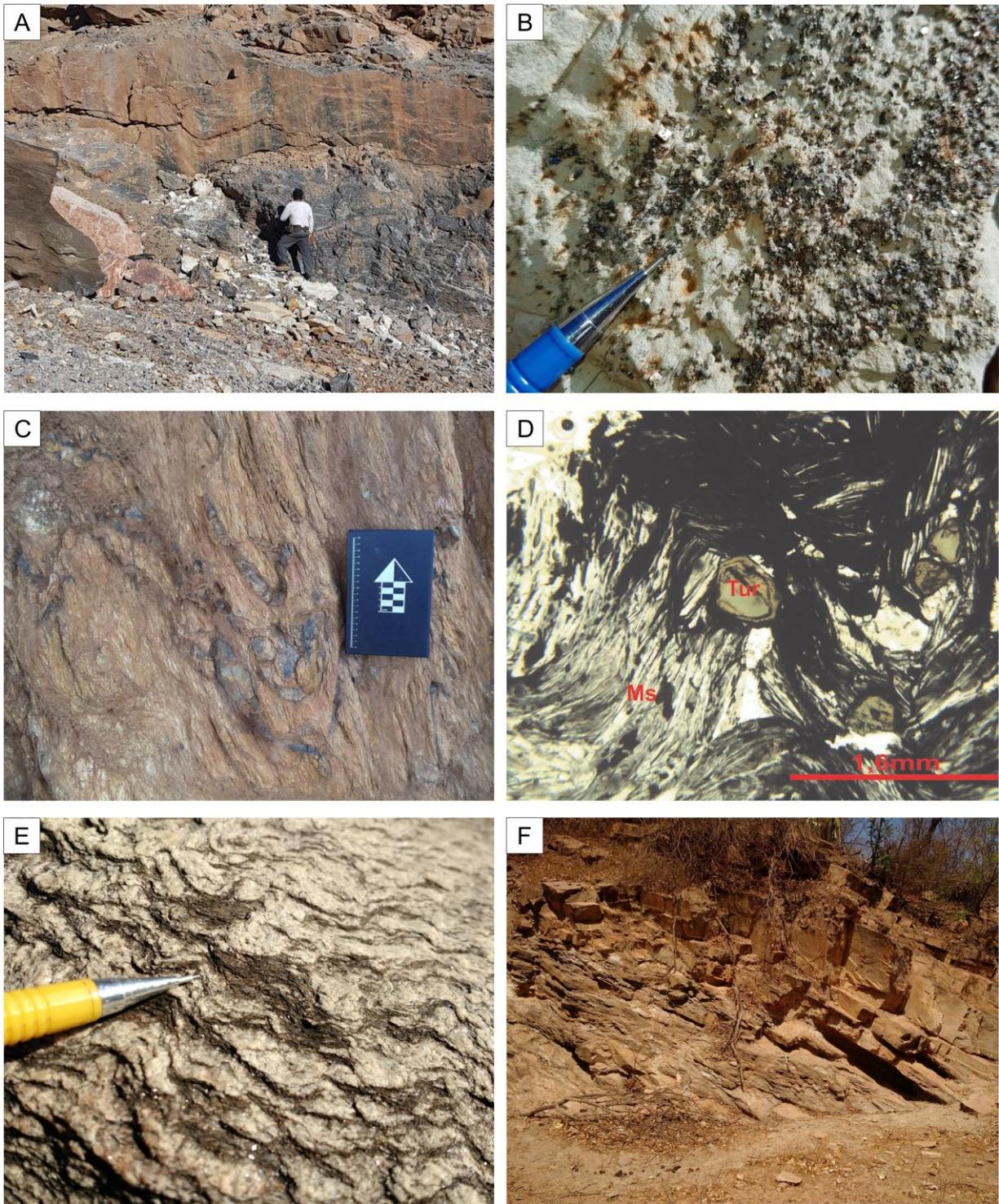


Figura 4 – (A) Pedreira de Júlio Borges, observa-se o mármore (B) Mármore contendo pirita (C) Xisto do Grupo Rio Preto, litotipo mais comum da unidade, notar a deformação (D) Turmalina em xisto crenulado do Grupo Rio Preto. (E) Detalhe da crenulação do xisto (F) Porção quartzítica do Grupo Rio Preto.

Além da unidade xistosa, o Grupo Rio Preto contém, em menor proporção, lentes de metadolomitos, xistos ferruginosos, xistos-grafitosos, quartzitos,

metasilexitos, gonditos, formações ferríferas e formação manganésíferas. Nessas rochas também conter turmalina, rutilo, ilmenita como acessórios.

A unidade quartzítica do Grupo Rio Preto (**Figura 4F**), aflora da porção oeste a central da área de estudo, sendo inclusive as rochas que sustentam o platô da Serra da Tabatinga, feição localizada na divisa dos estados do Piauí e Bahia. A unidade é formada principalmente por quartzitos puros e muscovita-quartzito finos intercalados com camadas de xistos. Alguns desses quartzitos podem ter uma composição mais arcoseana. Ocorrem como acessórios nos quartzitos zircão, rutilo, ilmenita, hematita, magnetita, óxidos de manganês e turmalina.

Os quartzitos da unidade apresentam uma gradação, ocorrendo alternância de acamamentos mais finos e mais grossos. Em meio a esses quartzitos podem ocorrer em menor proporção intercalações de metasilexito, metadolomito, sericita-xistos, grafita-muscovita-xistos, gonditos, quartzitos ferríferos, xistos ferríferos e manganésíferos.

O Grupo Santo Onofre ocorre de maneira mais restrita na região, aflorando apenas nos morros de direção N-S na porção central da área, sendo a mais proeminente a Serra do Cercado, localizada próxima ao município de Mansidão. No geral observa-se uma semelhança muito grande entre essas rochas e a unidade quartzítica do Grupo Rio Preto.

O Grupo Santo Onofre é composto predominantemente por quartzitos e muscovita quartzitos finos com variação gradacional, inclusive com a presença de intercalações de xistos. Assim como no Grupo Rio Preto, também contém algumas porções de composição mais arcoseana e é recorrente ainda a ocorrência de turmalina e de rutilo nesses quartzitos.

4.2- As ocorrências de grafita

Diferentemente do manganês, todas as ocorrências de grafita descritas na área (**Figura 5**) estão localizadas somente no Grupo Rio Preto. As lentes de rochas grafitosas com maiores continuidades laterais ocorrem na porção xistosa do grupo, alguns desses corpos são tão extensos que foram cartografados por Sousa (2014), Rezende et al., (2017) e Carvalho (2017a). Um desses pacotes ocorre de maneira recorrente em quase toda área e representa uma camada guia (**Figura 5**) indo da

região de Sebastião Barros até Morrinhos. As lentes de grafita são marcadas principalmente pela alternância de níveis mais quartzosos com níveis mais micáceos e mais ricos em grafita.

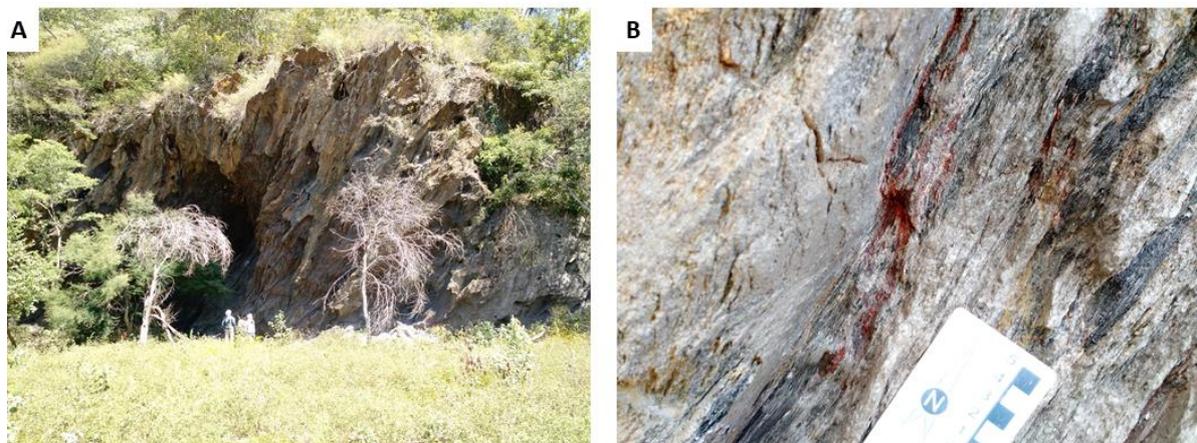


Figura 5 – (A) Morro de xisto-grafitoso, localizado próximo ao município de Mansidão, representa uma camada guia na região. (B) Detalhe do afloramento de xisto em que os níveis grafitosos estão intercalados com níveis de limonita.

Petrograficamente essas rochas são de coloração cinza escuro e apresentam aspecto sedoso ao tato, de granulação fina, textura lepidoblástica e por vezes milonítica, classificadas petrograficamente como grafita-muscovita-xistos e grafita-quartzo-muscovita-xistos. A **Tabela B** contém a composição modal de alguns litotipos da região analisado em microscópio óptico. É recorrente ainda a ocorrência de granada, biotita, rutilo, zircão, allanita e ocasionalmente clorita. Minerais opacos podem representar cerca 40% de sua composição modal. Entre os minerais opacos, além da grafita destaca-se a presença de limonita. Embora menos comum, a pirita também pode ocorrer nos xistos grafitosos, porém é muito difícil encontra-la sem estar intemperizada.

4.2- As ocorrências de manganês

Primeiramente é importante ressaltar que o manganês ocorre de três formas distintas na Faixa Rio Preto. Existem as ocorrências relacionadas a enriquecimento supergênico e a formação de crostas lateríticas, as quais foram estudadas por Barbosa (1982, 1990). Há ainda a ocorrência de minerais de manganês relacionados a veios e preenchimentos de fraturas rúpteis. Por último, as ocorrências de manganês que seriam primárias, presentes desde a mineralogia original dessas rochas, relacionadas a deposição sedimentar e que foram visivelmente afetadas pela

deformação brasileira, não sendo portanto parte de um evento rúptil posterior. Esse último tipo de ocorrência é que será o foco deste trabalho e serão descritas a seguir.

No Grupo Santo Onofre há os depósitos de Porteiro e Carlão, todos localizados no Município de Mansidão (**Figura 6A**). Nota-se que nesse grupo o manganês ocorre de forma mais regular na Serra do Cercado, de direção NNW-SSE, encaixada entre os quartzitos que sustentam o relevo.

No Grupo Rio Preto a maioria das ocorrências estão localizadas próximas a cidade de Sebastião Barros-PI, na Serra da Tabatinga (**Figuras 6B e 6C**) e na porção noroeste da mesma serra, à sudeste da cidade de Parnaguá-PI. Ocorrem de maneira mais expressiva e constante ao redor da Serra da Tabatinga (feição com aparência de sigmoide na geofísica **Figura 2**), inserido dentro da unidade xistosa do Grupo Rio Preto. Rochas manganêsíferas também podem ocorrer de forma mais esporádica dentro de corpos lenticulares na porção quartzítica deste grupo.

No geral, as ocorrências do Grupo Rio Preto são muito semelhantes as que ocorrem no Grupo Santo Onofre, tanto que apresentam os mesmos litotipos como formações manganêsíferas, xistos manganêsíferos, e gonditos (**Figura 6D**) e por isso tem sido correlacionadas por Alcântara et al., (2017) e Carvalho et al., (2019) ao Grupo Rio Preto.

O manganês da região ocorre de três maneiras: formações manganêsíferas, essas compostas quase que exclusivamente por óxidos e quartzo, como xistos manganêsíferos, que são ricos em mica e tem granulação fina; e como gonditos, rochas de granulação média-grossa composta por granada, quartzo e óxidos podendo apresentar também micas e anfibólios.

Cinco amostras de rocha manganêsíferas foram enviadas para análises por difratometria de raios-x. A amostra RP-13 (**Figura 7**) possui textura granoblástica e é típica de uma formação manganêsífera e segundo os resultados é composta basicamente por pirolusita, criptomelano e quartzo.



Figura 6 – (A) Formação manganésifera do depósito de Carlão, Grupo Santo Onofre. (B) Afloramento de Xisto manganésifero do Grupo Rio Pretoafloramento (C) xisto manganésifero. (C) Amostra de gondito. (D) Aspecto de algumas rochas onde é precebe-se a intercalação entre níveis quartzosos e granadíferos. (E) Gondito, mostrando a intercalação de granada e quartzo. (F) Rocha manganésifera (H) Alforamento de xisto ferruginosos.

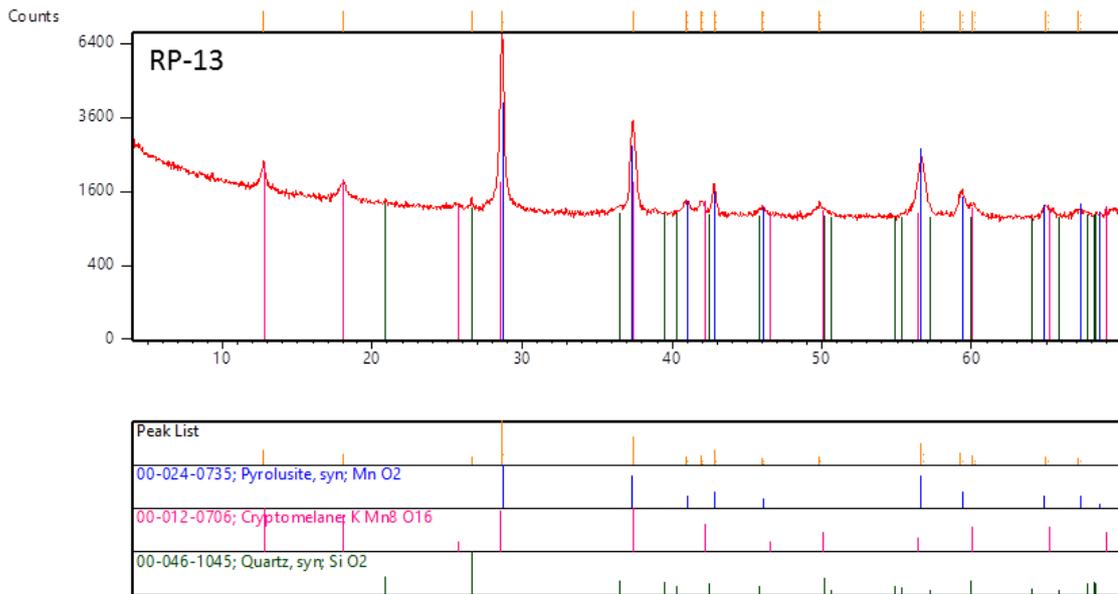


Figura 7 – Difratoograma da amostra de formação manganésifera (RP-13)

As amostras RP-41 e RP-67 (**Figuras 8 e 9**) são oriundas de xistos manganésiferos, os quais são caracterizados por uma textura grano-lepidoblástica dada pelos minerais micáceos e por isso seus difratogramas são semelhantes. As análises de raios-x detectaram os seguintes minerais: pirolusita, criptomelano, quartzo e muscovita. Especificamente a RP-67 ainda teve picos de efesita, uma mica de composição mais aluminosa.

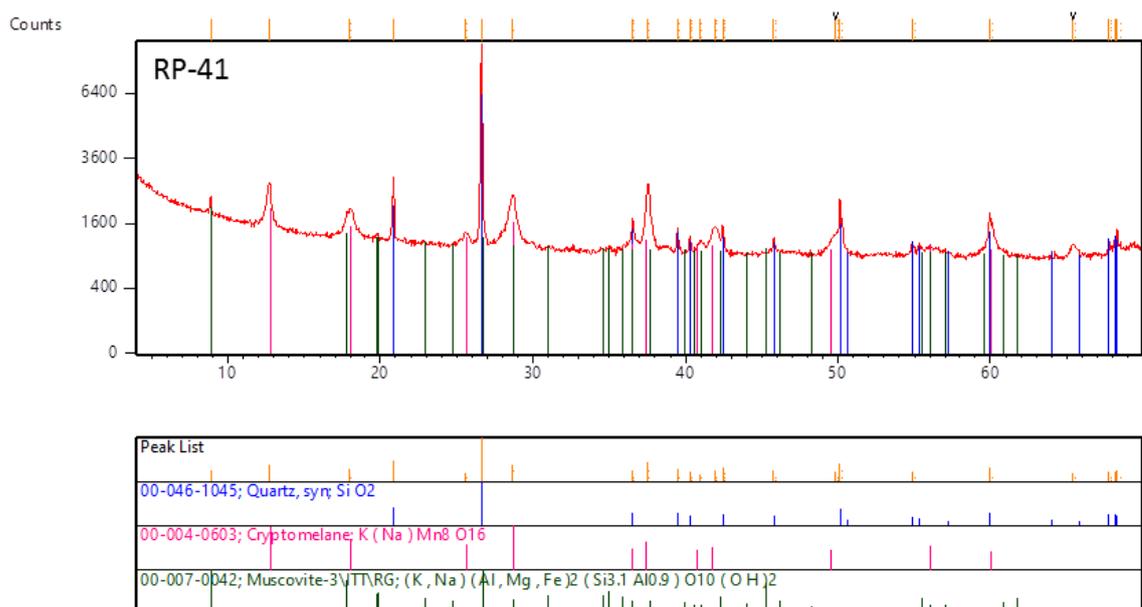


Figura 8 – Difratoograma da amostra de xisto manganésifero (RP-41)

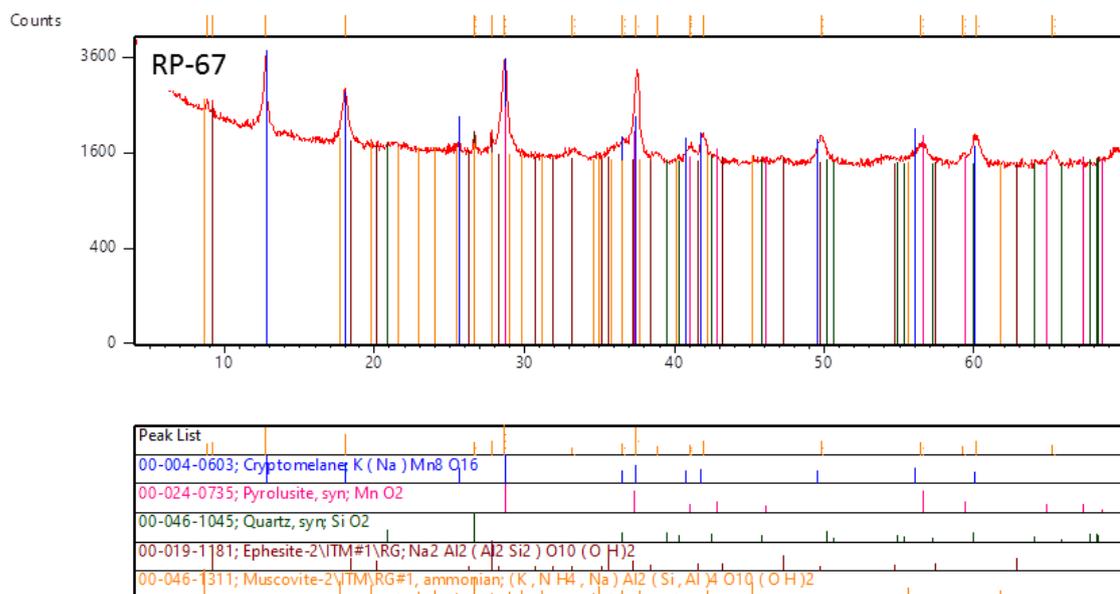


Figura 9 – Difratoograma da amostra de xisto manganésífero (RP-67)

A amostra RP-173 (**Figura 10**) foi coletada de uma rocha já parcialmente intemperizada a fim de se verificar alguma diferença mineralógica. As análises também apresentaram os minerais de quartzo, muscovita, pirolusita e criptomelano, porém há nessa amostra uma maior variedade de minerais que podem ser resultados do intemperismo: pirocroita, asbolano e clinocloro. Destaque para o asbolano, mineral de manganês que pode conter cobalto e ser responsável pela formação de crostas lateritas ricas nesse elemento descritas na região por Carvalho et al., (2019).

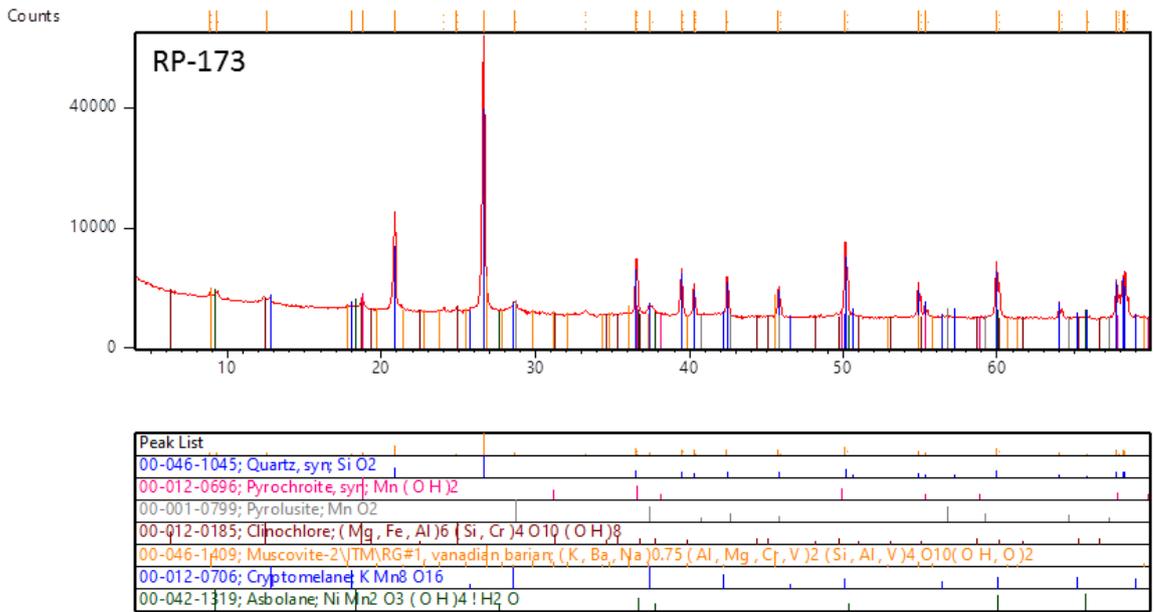


Figura 10 – Difratoograma da amostra de xisto manganífero intemperizado (RP-173)

Por último foi analisada a amostra RP-413 (**Figura 11**), um gondito e que representa as rochas manganíferas de composição mais siliciclásticas da área. Nessa amostra foi detectada a presença de esperssatita, quartzo, torodokita, e ribequita, um anfibólio.

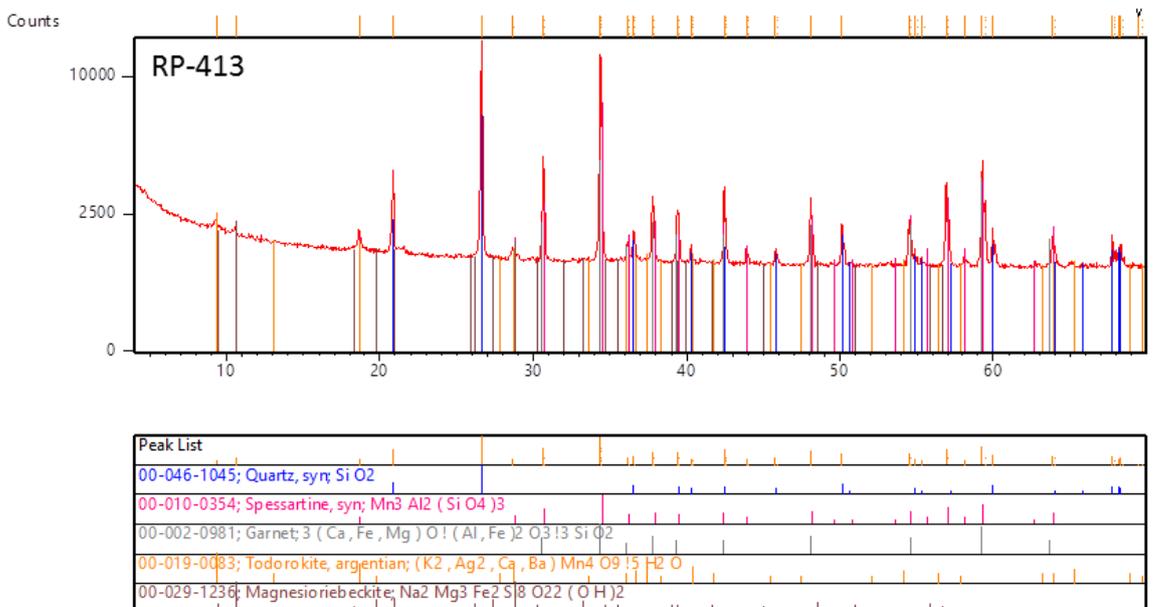


Figura 11 – Difratoograma da amostra de gondito (RP-413)

Na **Tabela C do Anexo I** estão relacionadas a composição modal de algumas das amostras que foram descritas em microscopia óptica. As rochas manganíferas são compostas principalmente por óxidos, quartzo e muscovita e rutilo, ilmenita e turmalina como acessórios. Porém, nas fácies que contém silicatos de manganês como os gonditos e xistos, há uma maior diversidade de minerais como granada esperssatita, braunita, anfibólio de manganês (manganocummingtonita) e até um filossilicato de manganês, bannisterita, estes identificados pelo MEV-EDS (Energy dispersive spectrometry)(**Figura 8E**).

Nessas análises de MEV-EDS, notou-se entre os óxidos a presença de criptomelano e romanechita, mineral que apesar de não ser um silicato pode conter bário e uma considerável quantidade de silício dentro de sua estrutura cristalina, aproximadamente 0,5% (**Figuras 12A e 12B**). Isso tem respaldo na química, pois há a presença de bário nessas rochas, porém não existe barita.

Os xistos manganíferos tem uma proporção maior de filossilicatos (mais de 10%), óxidos (mais de 25%), e uma menor quantidade de granadas (menos de 5%) o que os distingue bastante dos gonditos, compostos por mais de 40% de granada (**Figura 12D**).

Os xistos formam uma trama onde ocorrem domínios compostos majoritadamente por muscovita e óxidos, principalmente criptomelano e pirolusita. Os xistos formam junto duas superfícies de crenulação assim como os demais xistos do Grupo Rio Preto, e domínios onde há um predomínio de cordões de quartzo com finas paletas de muscovita. Nesses xistos pode ocorrer turmalina.

Nos gonditos a muscovita é bem fina e nota-se a ocorrência de óxido de manganês principalmente englobando as paletas de mica (**Figura 12E, 12F**). Ocorrem ainda níveis mais ricos em quartzo, onde esse mineral parece estar imerso numa matriz de óxidos de manganês. Assim como nos xistos foi identificado à presença de rutilo e ilmenita (**Figura 12G**).

É muito comum também observar fraturas preenchidas por óxidos e calcedônia. Em alguns locais há algumas fraturas que ocorrem cortando a foliação pré-existente. Ocorrem ainda na região rochas brechadas ou cataclasadas (**Figura 8G**) com teores significativos de manganês. Essas estruturas cortam a deformação brasileira, que é formada por minerais de manganês, quartzo, muscovita que juntos compõem uma textura grano-lepidoblástica. Observa-se, portanto que a maior parte dos minerais manganíferos se formou anteriormente a esse evento rúptil.

Nas formações manganíferas há o predomínio de óxidos e quartzo. As formações manganíferas que contém menos de 5% de granda e menos de 10% de micas. Nessas rochas os minerais de manganês também são majoritariamente óxidos, sobretudo criptomelano e pirolusita.

Outra feição que ocorre nas rochas manganíferas é presença de concreções, que seriam estruturas originais, sin-sedimentares. Nota-se presença estruturas concêntricas em torno de um determinado mineral ou grão nas análises feitas por MEV. Essas camadas concêntricas denotam intercrescimento químico e podem ser pequenos nódulos polimetálicos. Os minerais presentes nessas estruturas contém ainda teores anômalos de V, Ti e Ba. No centro dessas concreções há estruturas filamentosas junto com óxidos de manganês de hábito acicular, cujas análises de MEV-EDS sugerem ser de todorokita (**Figuras 13A, 13B, 13C e 13D**).

As análises de MEV-EDS também permitiram identificar no núcleo das concreções em que há minerais com mais de 10% de elementos terras raras, como por exemplo, Y (**Figura 13 C**). Em outro grão também foi encontrado um núcleo com enriquecimento Ce (**Figura 13 D**). Não foi possível identificar o nome dos minerais que apresentam esses teores altos para terras raras.

Na porção mais exterior dessas concreções nota-se normalmente uma alternância de entre níveis mais concentrados em óxido de ferro com óxidos manganês (**Figura 13E e 13F**). As porções mais ricas em ferro também podem ser anômalas em potássil, contendo até 2% desse elemento, além da ocorrência de filossilicatos, provavelmente ferroestilpnomelano, e grafita.

A propósito, rochas mineralizadas em Fe contendo mais de 50% de óxidos de ferro em composição modal são muito comuns na região, ocorrendo além de formações ferríferas, principalmente xistos, quartiztos ferruginosos (**Figura 6H**). Essas ocorrências de ferro ocorrem na mesma região que as manganêsíferas, o que mostra comportamento químico semelhante desses elementos.

As rochas ferruginosas podem ocorrer com ou sem bandamento gradacional, coloração variando de vermelho a cinza escura, com granulação fina à média. É muito comum a ocorrências de minerais micáceos, óxidos de titânio e turmalinas nessas rochas.

A Tabela D do Anexo1 contém a composição modal de algumas rochas ferruginosas da região.

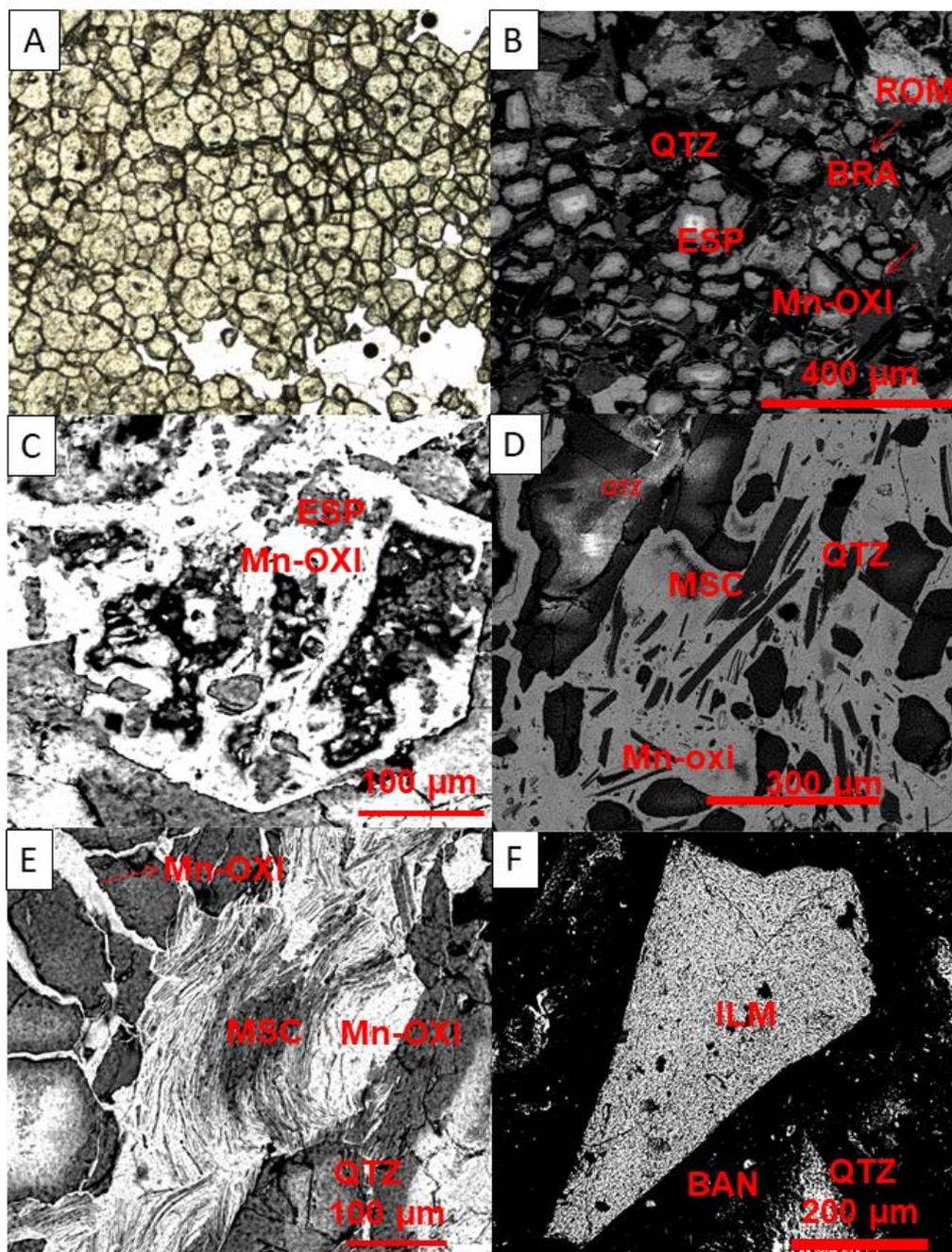


Figura 12 – A) Gondito em microscópio óptico (Amostra RP 279) B) Mesma rocha em MEV, onde foi identificou-se a granada como sendo esperssatita. Ocorre ainda outro silicato de manganês, a braunita. Na rocha ocorre óxidos de manganês, provavelmente criptomelano e romanechita, que apesar de não ser um silicato, contém silício dentro de sua estrutura.C) Mesma amostra das

figuras anteriores, mostrando a granada esperssatita, a textura mostra que o mineral está parcialmente alterado para óxidos de manganês. D) Micrografia de xisto manganêsífero, onde se observa uma composição modal bem distinta dos gonditos, com maior proporção de minerais micáceos (amostraRP-41). E) Mesma amostra anterior, porém imagem em menor escala onde nota-se a presença de óxido de manganês bordejando as paletas de mica e envolvendo os cristais de quartzo. F) Cristal de ilmenita em rocha manganésifera, notar a presença de filossilicato de manganês, bannisterita (Amostra RP-320).
Abreviações: QTZ: quartzo; MSC: muscvita; ESP: esperssatita; BRA: braunita; ROM: romanechita; BAN: bannisterita; ILM; ilmenita; Mn-OXI: óxido de manganês, provavelmente criptomelano; Fe-OXI; óxido de ferro.

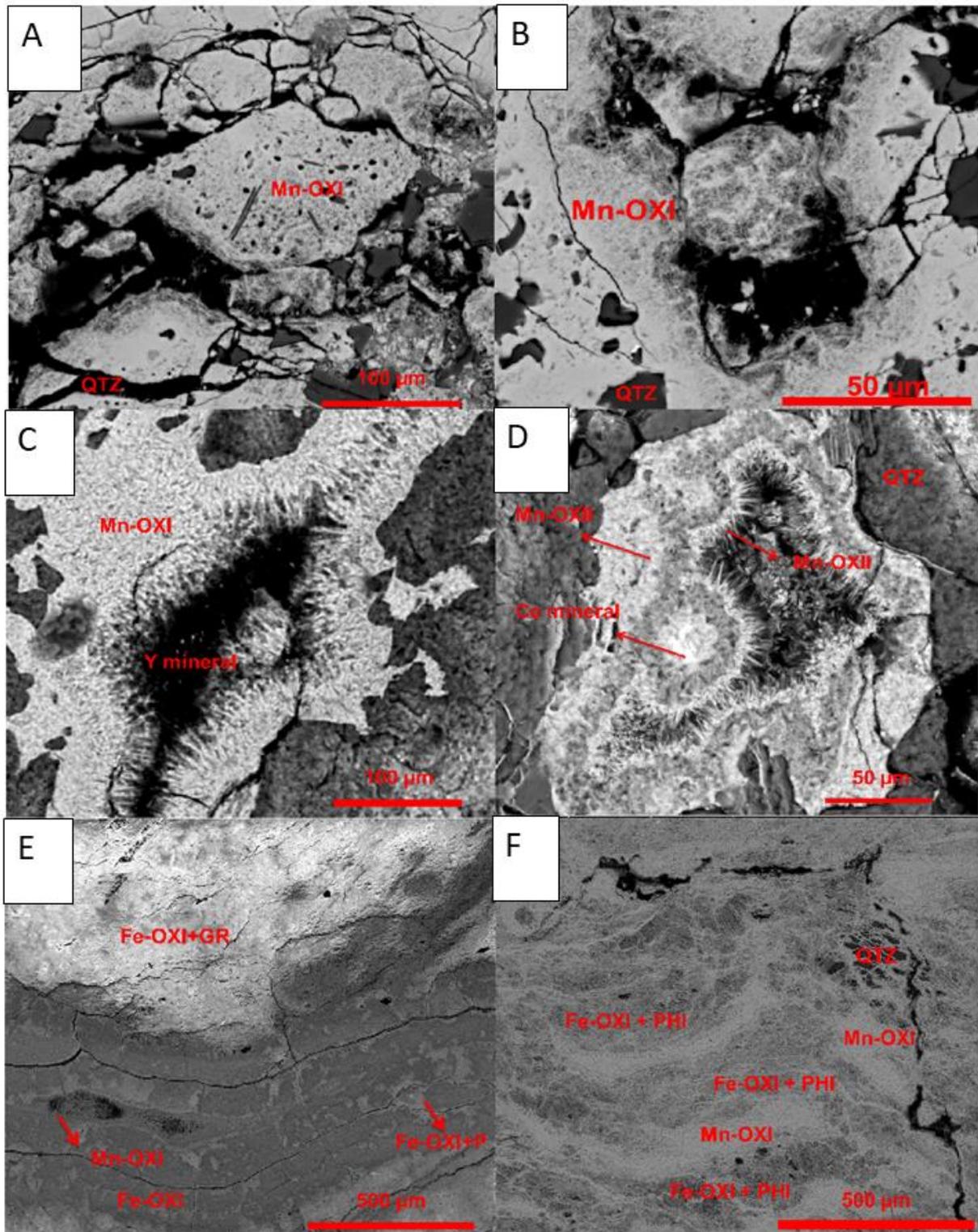


Figura 13 – A) Rocha manganésifera contendo estrutura de intercrescimento em volta de um grão (Amostra RP-406) B) Mesma seção em maior detalhe. Nota-se a presença de material fibroso, acicular, possivelmente torodokita. C) Micrografia do núcleo de uma concreção, há a presença de minerais aciculares, provavelmente todorokita. No centro da estrutura ocorre mineral não identificado contendo mais de 10% de Ce (Amostra RP-409). D) Estrutura

semelhante a da imagem anterior, com minerais aciculares de manganês, porém o material do centro é rico em Y. E) Porção externa de concreção, alternância entre níveis ricos em manganês e ferro. Nas porções mais ferrosas pode ocorrer grafita (Amostra RP-425). F) Estrutura semelhante a anterior, porém aqui também há presença de filossilicatos nos níveis mais ricos em ferro. Abreviações: QTZ: quartzo; MSC: muscovita; GR: grafita; PHI: filossilicato; Mn-OXI: óxido de manganês; Fe-OXI: óxido de ferro; Ce-mineral: mineral não identificado rico em cério; Y-mineral – mineral não identificado rico ítrio; P: fósforo.

4.2 - Isótopos de Sm-Nd

Os dados das análises de Sm-Nd estão apresentados na **Tabela A do Anexo II**, e mostram também os parâmetros ϵ_{Nd} calculados de acordo com a idade real (U-Pb) de cada unidade de origem ígnea, ou idade brasileira inferida (~ 600 Ma) para a inversão e processos tectono-metamórficos que atuaram na Faixa Rio Preto.

4.3 – Litoquímica

O resultado das análises litoquímicas de elementos maiores, terras raras e traços estão dispostos nas **Tabelas A, B e C do Anexo III**

5– Discussão dos resultados.

Condições ambientais da geração do Mn

A sequência de rochas metassedimentar que compõem a Faixa Rio Preto apresenta uma associação de metassedimentos químicos de manganês e ferro, *metacherts*, gonditos, turmalina quartzitos e xistos grafitosos sulfetados. Esses litotipos sugerem um contexto de ambiente com contribuição exalativo-hidrotermal.

Os diagramas de Nicholson (1992) (**Figura 14A, 14B e 14C**) relacionam a deposições das rochas manganíferas a um ambiente de água doce, com algumas amostras do diagrama **14C** num ambiente transicional para água marinha rasa.

A maioria das amostras (**Figura 14B, 14D**) cai nos campos de mineralização hidrotermal, ou seja, relacionado a um ambiente contendo fumarolas. Coerente com os modelos de Cox et al., (2013) que sugerem nas rochas metassedimentares do neoproterozoico um enriquecimento em Fe, Mn e Si, os quais são componentes

típicos de fluídos hidrotermais de alta e baixa temperatura e ao mesmo tempo um enriquecimento em Al, Ti, Na e K, elementos geralmente oriundos de material detrítico

No diagrama La/Ce (**Figura 14E**) as amostras estão posicionadas junto a origem do gráfico, num padrão distinto de sedimentos hidrógenos, o que também sugere que a rocha foi afetada pela ação de fluídos termais (Nath et al., 1997 e Gao et al., 2018)

O que explicaria a presença de água doce indicada pelo litoquímica dos diagramas Nicholson (1992)?

Em certas amostras, a composição está posicionada no campo de água doce com contribuição terrígena como indicado no diagrama da **Figura 14 F (Murray, 1994)**. A deposição dessas rochas teria ocorrido num ambiente marinho raso, transicional, com contribuição de água doce proveniente de algum paleocanal de rio. Um ambiente marinho raso pode estar ligado ao fenômeno da ressurgência que causaria a mobilização do manganês de águas profundas, anóxicas e ricas em íons de manganês e ferro para ambientes de sedimentação mais rasos, oxidantes e ricos em matéria orgânica (Calvert e Pedersen, 1996).

Nesse sentido é possível que bacia precursora do Grupo Rio Preto tivesse uma configuração semelhante a do Mar Negro, onde as águas apresentam uma estratificação vertical com pouca circulação, o que além de criar zonas anóxicas, permite que a água doce vinda dos canias fluviais ao norte flutue sobre as águas salgadas oriundas do mar mediterrâneo. Essa última hipótese é plausível, considerando que o Mar Negro, assim como o Grupo Rio Preto, é uma bacia restrita onde também ocorre à deposição de matéria orgânica e de óxido de manganês associado à sedimentação siliciclástica. Esse tipo de sedimentação é representada no grupo Rio Preto pelos goniditos, xistos manganésíferos contendo silicatos de bannisterita, esperssatita e manganocummintonita.

Tomando mais uma vez o Mar Negro como exemplo, Force e Maynard (1991) demonstraram que a paragênese de minerais de ferro e manganês possuem estreita relação com níveis de PH-Eh da água, e conseqüentemente com a profundidade. No Mar Negro, a ausência de carbonatos manganês e deposição de óxidos de manganês e ferro são típicas de ambiente raso. Este é possivelmente o ambiente de formação das mineralizações do manganês.

Primeiramente teriam se depositado os óxidos de manganês e ferro num

ambiente raso com contribuição de corrente o que ocasionou o acamamento gradacional dessas unidades, assim como a deposição de óxidos juntos com sedimentos siliciclásticos. Os processos de metamorfismo teriam produzido nas porções mais quartzosas e siliciclásticas assembleias ricas em silicatos de manganês como, por exemplo, os gonditos. Nas porções mais finas e com maior presença de material argiloso teria resultado na formação dos xistos manganésíferos, mais ricos em micas.

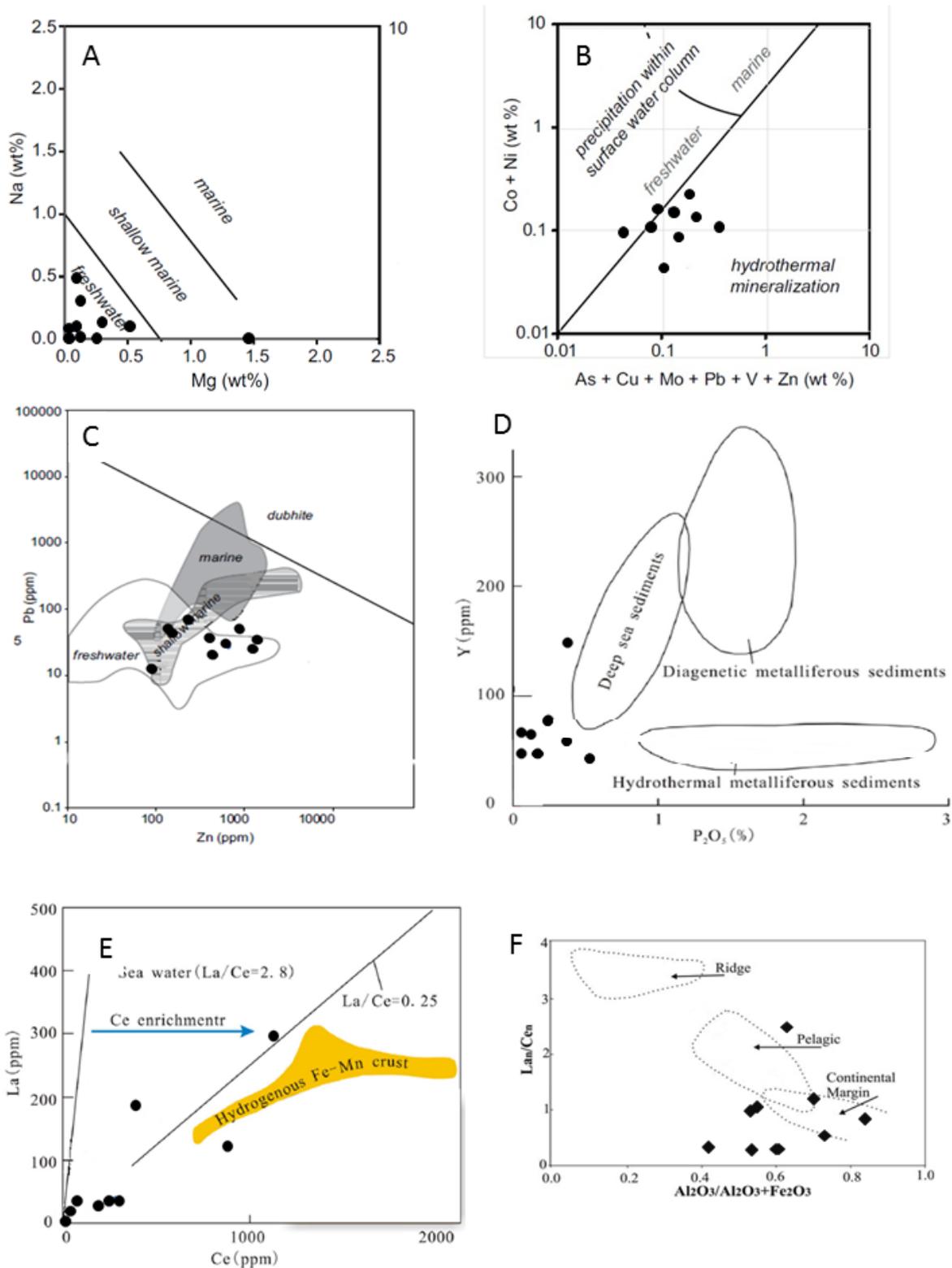


Figura 14– Diagramas de discriminação de gêneses de rochas manganêsíferas. A) B) e C) Diagramas modificados de Nicholson (1992) em quem mostra uma contribuição de água doce no ambiente das ocorrências de manganês. D) Diagrama binário baseado em Bostrom, 1983, mostra uma origem hidrotermal para o manganês. E) Diagrama baseado em Toth, 1980; Nath et al., (1997). Pontos próximos à origem podem ser resultados da atividade hidrotermal. F) Diagrama de Murray (1994), há uma tendência dos pontos estarem mais relacionados a um ambiente de plataforma, sobretudo a alta

razão de Al.

Os xistos grafitosos estão encaixados como lentes de rochas metassedimentares no Grupo Rio Preto, representando inclusive uma camada guia dentro da porção mais pelítica do grupo. O protólito dos xistos grafitosos seria um folhelho negro, o que reflete condições de águas calmas, e um ambiente de águas rasas certamente mais propício a uma alta bioprodutividade.

Um cenário onde rochas portadoras de manganês ocorrem juntamente com rochas grafitosas/carbonadas não seria coincidência. Há nas ocorrências manganíferas um enriquecimento de elementos terras raras, sobretudo uma anomalia positiva de Ce, gráfico **da Figura 15**. Feng (2010) tem associado anomalias positivas de Ce em rochas manganíferas à precipitação de nanopartículas de fosfatos de Ce associados a oxidação microbiana do manganês, de fato vários autores também tem relacionado à ocorrência de nódulos a atividade orgânica (Cronan, 1980, Robb, 2007).

As amostras de formação manganífera também apresentaram teores relativamente elevados de Ba, algumas apresentando teores maiores que 1,5%. O bário é um elemento que é incorporado durante deposição da matéria orgânica em águas superficiais. (Dymond et al., 1992).

Nota-se que apesar das rochas apresentarem um enriquecimento em bário, não há o registro de barita das rochas na região, sendo que as análises em MeV-EDS mostraram que esse elemento está presente apenas dentro estrutura cristalina dos minerais de manganês. Ainda que a barita possa ser um mineral típico de ambiente hidrotermal, sulfatos não costumam precipitar em ambientes de água rasa (Maynard et al., 2010), o que reforça a hipótese de um ambiente de águas mais superficiais.

Nas imagens de MEV-EDS pode-se ver estruturas concêntricas de óxidos e hidróxidos de manganês. Os núcleos dessas estruturas são enriquecidos em Ba e V, elementos caracterizados como biófitos, ou seja, cujo enriquecimento pode ser relacionado a atividade orgânica, (Van Zuellin et al., 1999). Tanto os nódulos quanto os folhelhos negros estão associados a sua deposição a um ambiente com baixa taxa de sedimentação e alta produtividade orgânica. É provável que essas estruturas concêntricas observadas no MEV realmente se tratem de nódulos polimetálicos de manganês.

Comparando-se as rochas da Faixa Rio Preto com análises de nódulos polimetálicos de manganês atuais (Zhang et al., 2012), nota-se que as amostras deste trabalho apresentam teores semelhantes em alguns casos até maiores (**Figura 16**), o que também abre o potencial da Faixa Rio Preto para a prospecção de elementos terras raras.

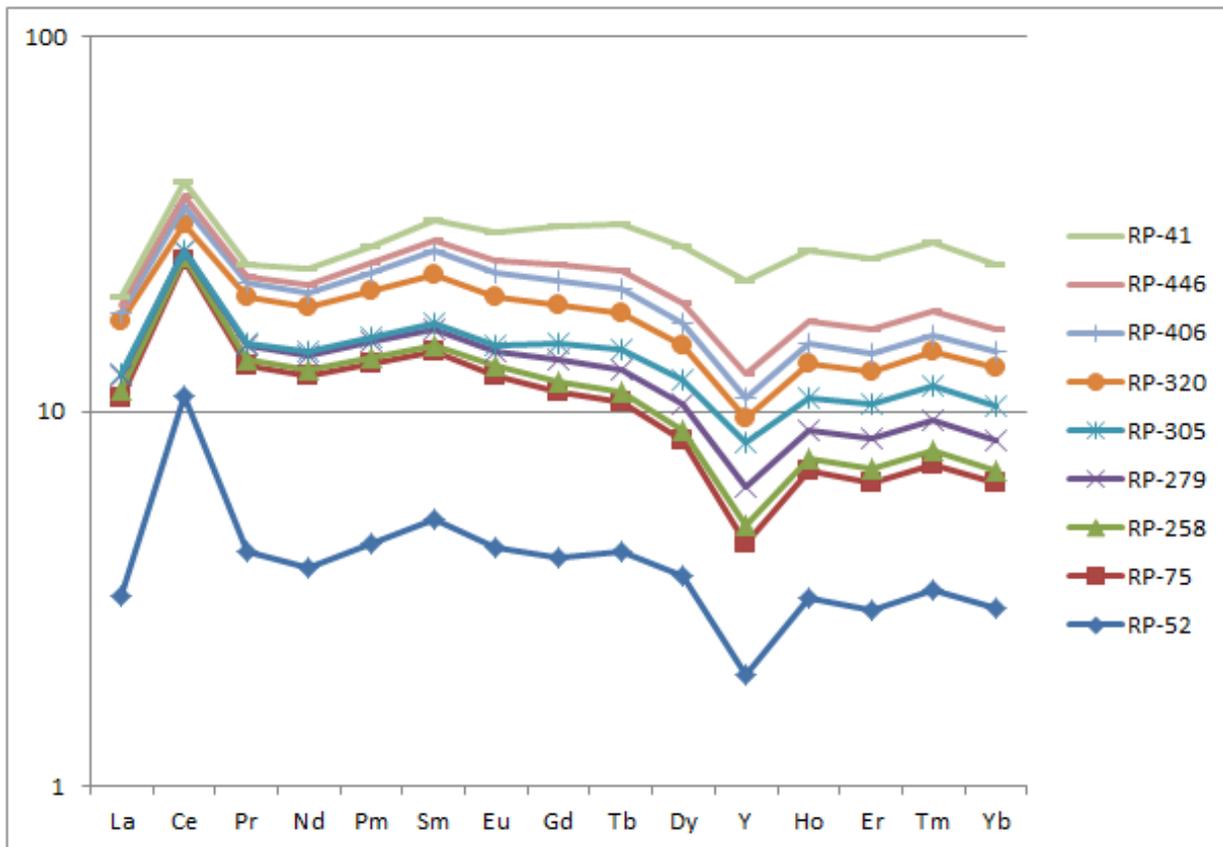


Figura 15 – Aranhograma de elementos terras raras normalizados pelo pelito, Paas, McLennan, 1985.

Nódulos polimetálicos de manganês são comuns em ambientes marinhos profundos. Entretanto a ocorrência de deles não é fator exclusivo de zonas pelágicas, há exceções, por exemplo, na costa da Califórnia, onde ocorrem nódulos em um ambiente de plataforma continental (Conrad et al., 2017).

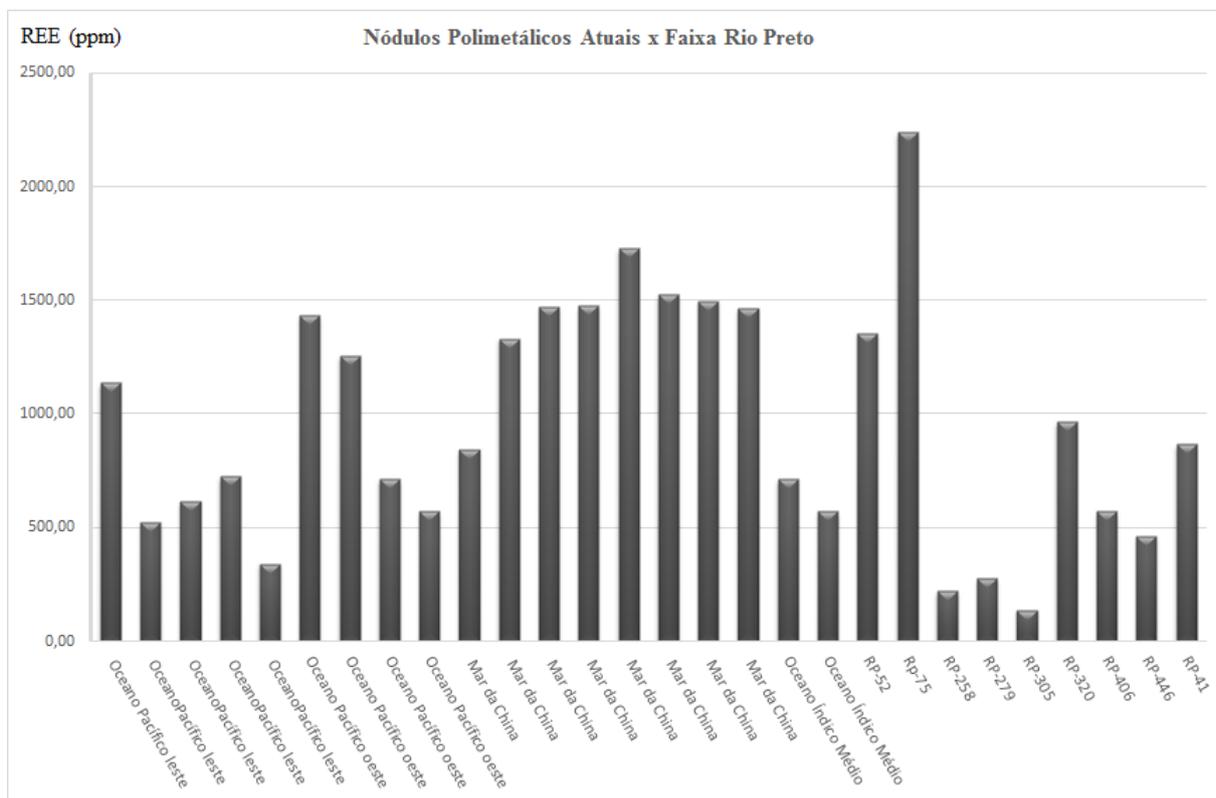


Figura 16 – Comparação do teor de elementos terras raras totais em nódulos polimetálicos atuais com as rochas do Grupo Rio Preto.

4.3 - Um Evento Glacial ?

O Grupo Rio Preto e a Formação Canabrinha já foram correlacionados a outras unidades glaciogênicas presentes no Cráton São Francisco e nas suas Faixas Marginais (Schobbenhaus, 1996; Dandfer Filho, 2000; Uhlein et al., 2007; Caxito et al., 2014; Alcantra et al., 2017; e Bitencourt et al., 2017)

A base do grupo Rio Preto são provavelmente os diamictitos os quais estão localizados ao sudeste da área, próximo do contato com o embasamento. O diamictito apresenta algumas características de ambiente glacial como mal selecionamento, matações imersos em uma matriz fina e a diversidade de rochas presentes nos clastos, desde mármore, xistos até rochas graníticas e máficas. Esses clastos também apresentam estrias, seixos pingados e “formato de ferro de engomar”, típicos de ambiente glacial.

Um desses clastos foi analisado por Caxito (2012) que indicou a presença de carbonato pré-glacial nos sedimentos desse metadiamicictito. Outros trabalhos também têm indicado a esses diamictitos um caráter turbidítico (Egydio-Silva et al., 1987; Caxito, 2012; Alcantara et al., 2017), inclusive marcado pela presença de sequências de Bouma (1962) e diferenças texturais e composicionais; com fácies

mais grossas dominando a porção sul da faixa, com as porções relativamente mais finas ao norte, o que pode indicar a possibilidade de um ambiente marinho com influencia glacial. Santos et al., (2000) sugere ainda uma idade entre 700 Ma e 800Ma para a glaciação que afetou toda a região do cráton, tendo como base estudos isotópicos de Sr, C e O em carbonatos.

Sobre os metadiamicctitos do Grupo Rio Preto, ocorre ainda uma camada contendo mármore piritosos. A presença de pirita junto ao carbonato pode marcar um aumento do nível eustático, uma transgressão, associado ao início do degelo e um ambiente marinho mais raso com aporte de águas com temperatura mais mornas e oxidantes que favoreceriam a precipitação do sulfeto (Gorjan et al., 2000).

Segundo Benning et al. (2000) e Cox et al. (2013) quando a razão de H_2S/Fe^{2+} de do meio aquático for menor que 2, então o ambiente anóxico é ferruginoso, propício ao desenvolvimento de formações ferríferas, porém se esta razão for menor que 2 o mar é anóxico e euxínico, que favorece mais a precipitação de pirita em folhelhos negros.

A intercalação de mais de um nível grafitico com sedimentos psamíticos e químicos poderia representar as inconstâncias geoambientais geradas da movimentação tectônica, relacionado principalmente ao degelo e a variação de massa na plataforma continental, característica comum a ambientes glaciais (Boulton, 1990; Assine e Vesely, 2008) Essa movimentação poderia gerar variações do nível do mar (glacio-isostasia) e um maior aporte de sedimentação terrígena.

Implicações Regionais e Ambiente tectônico

O manganês do grupo Rio Preto e Santo Onofre seria de origem exalativo-hidrotermal, o que indica a existência de atividade vulcânica na época.

As rochas metassedimentares da Faixa Rio Preto teriam se depositado numa porção mais distal em relação às fumarolas, algo que já foi descrito em outros locais do mundo como, por exemplo, nos depósitos de Kalahari, Úrkút e Urucum (Cornell & Schutte, 1995, Beukes & Gutzmer 1996, Lantos et al., 2003, Walde & Hagemann, 2007, Maynard et al., 2010). Devido à correnteza e o fenômeno da ressurgência o manganês poderia ter migrado de uma porção profunda do mar para uma porção mais costeira e distante dessas fumarolas.

Recentemente, Bitencourt et al. (2017) encontrou uma idade máxima de sedimentação de 899 Ma para o Grupo Santo Onofre e identifica que o espectro dos

dados de zircão detríticos é muito semelhante ao do Grupo Macaúbas, localizado na Faixa Araçuaí.

Alcantra et al. (2017) encontra uma idade máxima de sedimentação de 971 Ma para o Grupo Santo Onofre e de 921 Ma para o Grupo Rio Preto, e sugere assim como Caxito et al (2014) a possibilidade dos os grupos Rio Preto e Santo Onofre serem correlatos ao Grupo Macaúbas. Este grupo por sua vez, teria se formado na mesma bacia do Grupo Congoniano do Oeste, presente Faixa do Congo Oeste (Babinski et al., 2012).

Essas novas idades são compatíveis com modelo de Schobenhau (1996) (**Figura 17 A**), o qual sugere que as bacias referentes ao Grupo Santo Onofre e as faixas Riacho do Pontal e Rio Preto estarem conectadas por meio de uma mesmo sistema de rifte e ao modelo de Debelmas & Mascle (1991) onde o Grupo Santo Onofre estaria conectado à essas outras bacias numa configuração semelhante à do mar vermelho.

A fim de testar essas hipóteses foi feito um levantamento contendo os dados de mapeamento geológico e ocorrências minerais que ocorrem no Cráton do São Francisco e suas faixas marginais registrados nos trabalhos de Vasconcelos et al. (2004), Souza et al. (2004), Heineck et al., (2004), Leite et al., (2004), Kosin et al., (2004), Souza et al., (2004), Leite et al., (2004), Silva et al (2004), Souza et al., (2003), Santos et al ., (1998), Gómez et al., (2019), Uchõa Filho et al., (2019), Sousa et al., (2017) e Guimarães et al., (2019) o que proporcionou gerar o mapa da **Figura 17**, cuja a localização se encontra na **Figura17B**.

Nota-se no mapa que existe uma sequência, um alinhamento de ocorrências de grafita, manganês e ferro que se estende da Faixa Rio Preto, passa pelo Aulacógeno do Paramirim, pelos Grupos Santo Onofre e estende até o Grupo Macaúbas. A figura mostra que é constante a ocorrência de manganês e grafita nos grupos Rio Preto e Santo Onofre, além de ambos terem idades máximas de sedimentação em torno de 900 Ma. Esses dados reforçam a idéia de que todas essas bacias seriam cogenéticas e conectadas como já previsto por Schobenhau (1996), modelo que inclui além do Grupo Rio Preto e Santo Onofre, o Grupo Macaúbas.

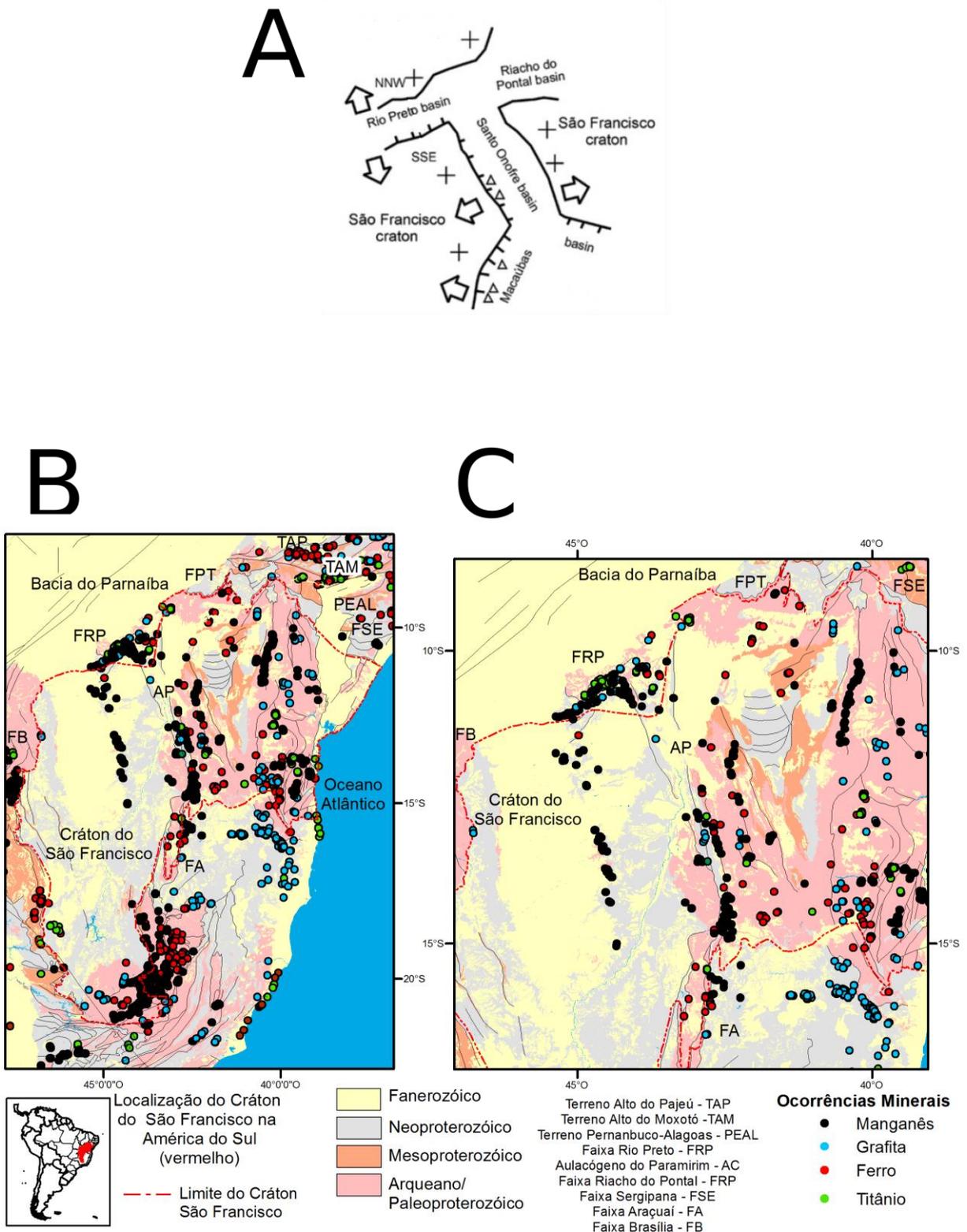


Figura 17 –A) Modelo adaptado de Schobenhau (1996) e Caxito (2010). B) A fim de testar o modelo, foi feito um mapa regional do Cráton do São Francisco e suas faixas marginais contendo uma compilação dos registros de ocorrências de ferro, manganês e grafita (referências no texto). C) Região da Faixa Rio Preto em maior detalhe, é constante a ocorrência de grafita, manganês e ferro nos Grupos Rio Preto,

Santo Onofre e Macaúbas cujas idades máximas de sedimentação são semelhantes. Este mapa atesta o modelo de que essas bacias seriam cogenéticas e conectadas.

Para a análise dos dados de Sm-Nd, os resultados foram plotados num gráfico de dispersão que compara os resultados com as fontes de Cráton São Francisco e do Orógeno Cariris-Velhos. Os campos dos gráficos são os mesmos utilizados por Caxito et al., (2014), e os resultados foram plotados juntos os trabalhos de Caxito et al., (2014) e Aquino (2011) a fim de se ter um melhor espaço amostral (**Figura 18**) As idades TDM refletem a diversidade de rochas com fontes distintas que contribuíram para o preenchimento da bacia precursora da Faixa Rio Preto. Observa-se que não há uma diferença na distribuição das idades TDM do Grupo Santo Onofre e do Grupo Rio Preto o que pode é mais uma evidência de que as duas bacias estavam conectadas.

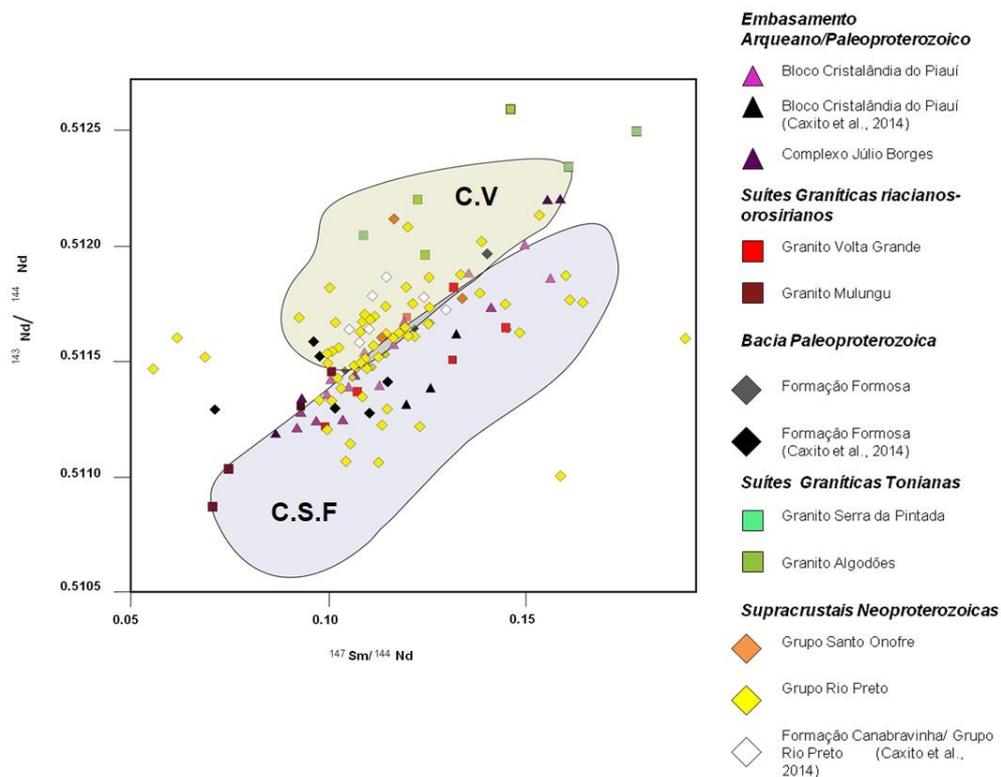


Figura 18 - Neste gráfico pode-se observar que todas as análises de Sm-Nd para os granitos de idade toniana estão plotadas dentro ou próximo do campo do Orógeno Cariris Velhos, contém dados de Caxito et al., (2014) e Aquino (2011) . Este gráfico demonstra a possibilidade de que as bacias pretéritas dos Grupos Rio Preto e Santo Onofre recebiam fontes de sedimentos mistas, vindas tanto do Cráton do São Francisco como do Orógeno Carirs Velhos.

Outro fator que se deve considerar aqui é o início da quebra do Rodinia no Toniano o qual é relacionado por alguns autores à existência de uma pluma próxima da região cuja evidência seria uma LIP (*large igneous province*) no Cráton do São Francisco-Congo (Ernest e Buchan, 1997; Evans et al., 2016; Chaves et al., 2019). De fato, toda a porção leste do Cráton do São Francisco parece ter se envolvido em eventos extensionais durante o Toniano. Na região há também o registro de magmatismo toniano. Na Faixa Riacho do Pontal há ocorrência de rochas máficas do Complexo Brejo Seco de 903 Ma (Salgado et al., 2016) e diques máficos intrusivos no Grupo Santo Onofre de idade 854 Ma (Danderfer-Filho et al., 2009).

Porém, há outra hipótese alternativa a existência dessa pluma.

No início do Neoproterozoico, a Província Borborema provavelmente esteve envolvida num ambiente acrescionário, com a ocorrência de magmatismo com assinatura convergente concomitante a extensional, o que poderia representar a presença de um arco na região, e a geração uma bacia de pós-orogênica relacionada à exumação desse arco representada pelo Complexo de São Caetano, unidade associada ao Órogeno do Cariris Velhos, localizada próximo a zona de cisalhamento NE-SW que limita o Terreno do Alto Moxotó (Guimarães et al., 2014, Santos et al., 2019).

A proximidade das rochas metassedimentares dos grupos Rio Preto e Santo Onofre com as suítes alcalinas tonianas e as análises isotópicas indicam que essas rochas tenham se depositado num contexto relacionado ao Órogeno Cariris Velhos, e dessa forma, o Grupo Rio Preto dado a sua localização e por ser uma bacia restrita também poderia estar relacionado a este mesmo arco.

Essa hipótese remete novamente a uma comparação ao Mar Negro, uma vez que subsidência desse local está relacionada a formação de uma bacia extencional de retro-arco e a subducção da porção norte da placa do Oceano de Tétis com o sul da placa Eurasiana, gerando uma bacia extencional assimétrica (Shillington, et al., 2008; Stephenson et al., 2010; Simmons et al., 2018). A litoquímica e mineralogia das rochas do Grupo Rio Preto, assim como no Mar Negro, sugerem uma bacia com aporte de água doce, deposição de óxidos de manganês concomitante com a deposição sedimentos siliciclásticosk alta bioprodutividade e formação de folhelhos negros. O Grupo Rio Preto seria uma bacia extencional relacionada a pós-orogénia do Órogeno Cariris-Velhos. A bacia teria se desenvolvido conectada com a bacia precursora do Grupo Santo Onofre, o que explicaria terem fontes de sedimentação e idades semelhantes e ao mesmo tempo terem uma geometria totalmente distinta.

6– Conclusão

A Faixa Rio Preto é composta por duas unidades com ocorrências de manganês, os grupos Rio Preto e Santo Onofre. A petrografia e a litoquímica indicam que o manganês tem origem em ambiente sedimentar-exalativo, ou seja, com contribuição de fontes hidrotermais.

Há ainda ocorrências compostas por minerais de óxido e de silicatos, cujas químicas e texturais que indicam deposição de manganês com fonte terrígena em ambiente raso. A ressurgência teria trazido ferro e manganês dissolvido ambiente mais profundo e com aporte de águas mais oxigenadas teria resultado na deposição de manganês, ferro e pirita em um ambiente marinho raso.

Na base do Grupo Rio Preto há um diamictito que é sotoposto por camadas contendo metacarbonato com pirita, xistos grafitosos, além de rochas manganêsíferas além de conter texturas de rochas de ambiente glacial como clastos em formato de ferro de engomar (ou balas).

É provável que o manganês da Faixa Rio Preto esteja relacionado aos eventos de glaciação do neoproterozoico que teria produzido um ambiente anóxico. Essa possibilidade se dá devido a características do diamictito do Grupo Rio Preto e devido a sua correlação ao Grupo Santo Onofre e Macaúbas, unidades portadoras de diamictitos glaciais.

O ferro e o manganês das supracrustais provavelmente podem ter uma origem mista, sendo parte detrítico e oriundo de rochas do embasamento, o que explicaria uma composição mais terrígena para as formações ferromanganesíferas. Nessa mesma bacia ficaram marcados indícios de variações ambientais, mudanças de um estado anóxico euxínico para anóxico ferruginoso. O ambiente hidrotermal-exalativo e a quantidade de sulfeto em xistos e metacarbonatos permitem inferir a influência de uma atividade vulcânica na sedimentação. Essa influência pode ter sido trazida devido à conexão da bacia do Rio Preto com outras bacias, o que poderia ter ocorrido com a bacia precursora do Grupo Santo Onofre.

As rochas manganêsíferas da Faixa Rio Preto apresentam elevados teores de elementos terras raras, inclusive para fins econômicos e essa característica pode justificada devido à presença de nódulos polimetálicos. Outra característica é a presença de elementos indicativos da presença de atividade biológica como V, Ba, Ce e P, além da presença de grafita na região.

O Neoproterozoico realmente representa uma época metalogenética para grafita e manganês, o que fica mais evidente ao considerar que as unidades

metassedimentares tonianas-criogenianas das Faixas Rio Preto e do Alacógeno do Paramirim contém esses tipos de ocorrência mineral.

O Grupo Rio Preto apresenta características semelhantes ao Mar Negro como presença de manganês depositado junto a sedimento terrígeno, ressurgência, folhelhos negros, presença de água doce. Soma-se isso a proximidade e a contribuição de fontes vindas do Órogeno Cariris Velhos o que sugere que o Grupo Rio Preto assim como o Mar negro seria uma bacia extencional originada a partir de um arco vulcânico.

7-Referências Bibliográficas

Alcântara, D. D. C. B. G. D., Uhlein, A., Caxito, F. D. A., Dussin, I., & Pedrosa-Soares, A. C., 2017. Stratigraphy, tectonics and detrital zircon U-Pb (LA-ICP-MS) geochronology of the Rio Preto Belt and northern Paramirim corridor, NE, Brazil. *Brazilian Journal of Geology*, 47(2), 261-273.

Alkmim, F.F., Marshak, S., Fonseca, M.A., 2001. Assembling West Gondwana in the Neoproterozoic: Clues from the São Francisco craton region, Brazil. *Geology*, **29**: p. 319-322.

Alkmim, F.F., 2004. O que faz de um cráton um cráton? O Cráton do São Francisco e as revelações almeidianas ao delimitá-lo. In: Mantesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C. D. R., Brito-Neves, B. B. B. *Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*, São Paulo, Beca, 2004, p. 17-34.

Almeida, F. D., Hasui, Y., Brito Neves, B. D., & Fuck, R. A., 1977. Províncias estruturais brasileiras. *Simpósio de Geologia do Nordeste*, 8(1977), 363-391.

Almeida, F.D., Hasui, Y., de Brito Neves, B. B., & Fuck, R. A. (1981). Brazilian structural provinces: an introduction. *Earth-Science Reviews*, **17**(1-2), 1-29.

Andrade Filho, E.L. de; Neves, J.P. das; Guimarães, J.T. (Orgs.). Santa Rita de Cássia, Folha SC.23- Z-C, Formosa do Rio Preto, Folha SC.23- Y-D; estados da Bahia e Tocantins. Texto e mapas. Salvador: CPRM, 1994. 49 p.il. 2 mapas. (Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil).

Arcanjo, J.B.A., Braz Filho, P.D.A. 2001. *Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil*. Curimatá. Folha SC. 23-Z-A – Corrente. Folha SC.23-Y-B (Parcial) e Xique-Xique. Folha SC.23-Z-B (Parcial) – Escala 1:250.000. Estados da Bahia e do Piauí. Brasília: CPRM, 2001, 80 p.

Aquino, M.R., 2018. Geologia e Recursos Minerais da Folha Curimatá, SC.23-Z-A-II, Estados do Piauí e da Bahia – Escala 1:100.000. *Programa Geologia do Brasil – PGB*, Teresina: CPRM, 2018, 79 p.

Aquino, M.R.; Batista, I. H., 2011. Geologia e recursos minerais da Folha Avelino Lopes - SC.23-Z-A-III, Estados do Piauí e da Bahia, Escala 1:100.000. *Programa Geologia do Brasil – PGB*, Teresina: CPRM, 2011, 88 p.

Assine M.L. & Vesely F.F., 2008. Ambientes Glaciais. In: Silva A.J.C.L.P., Aragão M.A.N.F., Magalhães A.J.C. (org.). Ambientes de Sedimentação Siliciclástica do Brasil. Beca, p. 24-51.

Babinski, M., Pedrosa-Soares, A. C., Trindade, R. I. F. D., Martins, M., Noce, C. M., & Liu, D. (2012). Neoproterozoic glacial deposits from the Araçuaí orogen, Brazil: Age, provenance and correlations with the São Francisco craton and West Congo belt. *Gondwana Research*, 21(2-3), 451-465.

Barbosa J.S.F. 1982 O manganês do oeste da Bahia. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia, p. 129.

Barbosa, O., Batista, M.B., 1971 Projeto Leste do Tocantins/Oeste do Rio São Francisco: relatório de fotointerpretação preliminar. Fase II. Petrópolis: PRO SPEC., 37p. Convênio DNPM/CPRM/PRO SPEC.

Barbosa J.S.F., Domingues J.M.L. 1996. Texto Explicativo para o mapa Geológico do Estado da Bahia ao Milionésimo. SICM/SGM, Salvador, Bahia, Brasil, 440 pp.

Barros, A.C.P., 2017. Morro Cabeça no Tempo - Folha SC.23-X-C-VI: Estado do Piauí e Bahia. *Carta Geológica, mapa, color, 91, 04x 65,84cm. Escala 1:100.000*. Empreendimento Áreas de Relevante Interesse Mineral – ARIM, Teresina: CPRM, 2017.

Barros, R.A., 2017. Cristalândia do Piauí - Folha SC.23-Y-B-VI: Estados do Piauí e Bahia. *Carta Geológica, mapa, color, 91,04 x 65,84 cm. Escala 1:100.000*. Empreendimento Áreas de Relevante Interesse Mineral – ARIM, Teresina: CPRM, 2017.

Barros, R.A, Caxito, F.A, Egydio-Silva, M., Dantas, E. L., Pinheiro, M. A. P., Rodrigues, J. B., ... & de Sá Freitas, M. (2020). Archean and Paleoproterozoic crustal evolution and evidence for cryptic Paleoproterozoic-Hadean sources of the NW São Francisco Craton, Brazil: Lithochemistry, geochronology, and isotope systematics of the Cristalândia do Piauí Block. *Gondwana Research*, 88, 268-295.

Baldwin, G.J., Turner, E.C., Kamber, B.S., 2012. A new depositional model for glaciogenic Neoproterozoic iron formation: insights from the chemostratigraphy and basin configuration of the Rapitan iron formation. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **49**: 455-476, NRC Research Press, 2012.

Beukes, N. J., & Gutzmer, J., 1996. A volcanic-exhalative origin for the world's largest (Kalahari) manganese field. *Mineralium Deposita*, **31**(3), 242-245.

Benning, L.G., Wilkin, R.T., Barnes, H.L., 2000. *Reaction pathways in the Fe–S system below 100 degree C*. Chemical Geology, 2000, **167**(1-2), p. 25-51.

Biondi, J.C., Lopez, M., 2017. Urucum Neoproterozoic–Cambrian manganese deposits (MS, Brazil): Biogenic participation in the ore genesis, geology,

geochemistry, and depositional environment. *Ore Geology Reviews*, Elsevier, 2017, **91**, p. 335-386.

Bitencourt, C.N., Cruz, S.C.P., 2017. *Os riftes estateriano e toniano do setor Sul do Aulacógeno do Paramirim, paleoplaca São Francisco-Congo: novos dados, correlações regionais e inversão tectônica*. Dissertation, Instituto de Geociências, Instituto Brasileiro de Informação em Ciência e Tecnologia, Brasília, 128 p.

Brito Neves, B. B., Fuck, R. A., & Cordani, U. G., 1984. Influence of basement structures on the evolution of the major sedimentary basins of Brazil: a case of tectonic heritage. *Journal of Geodynamics*, 1(3-5), 495-510.

Brito Neves, B. B., Jardim de Sá, M., Nilson, A. A., & Botelho, N. 1995. A TAFROGÊNESE ESTATERIANA NOS BLOCOS PALEOPROTEROZÓICOS DA AMÉRICA DO SUL E PROCESSOS SUSEQUENTES. *Geonomos*.

Brito Neves, B. B., Fuck, R. A., & Pimentel, M. M. (2014). The Brasiliano collage in South America: a review. *Brazilian Journal of Geology*, 44(3), 493-518.

Brito Neves, B. B. de, Santos, E. J., & Van Schmus, W. R. (2000). Tectonic history of the Borborema province, northeastern Brazil. In *Tectonic evolution of South America*. Rio de Janeiro.

Bonatti, E., 1972. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits. *Ferromanganese deposits on the ocean floor*.

Boström, K., 1983. Genesis of Ferromanganese Deposits-Diagnostic Criteria for Recent and Old Deposits. **12**: 473-489. In: Rona, P.A., Boström, K., Laubier, L., Smith Jr. K. L. (eds), 1983. *Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers. NATO Conference Series (IV Marine Sciences)*, **12**: Springer, Boston, MA, 1983.

Boulton, G.S., 1990. Sedimentary and sea level changes during glacial cycles and their control on glacial marine facies architecture. In: J.A. Dowdeswell & J.D. Scourse (ed.) *Glacial marine Environments: processes and sediments*. Geol. Society. p. 15-52.

Bouma, A. H., 1962. *Sedimentology of Some Flysch Deposits*. Elsevier, Amsterdam.

Calvert, S.E., Pedersen, T.F., 1996. Sedimentary geochemistry of manganese; implications for the environment of formation of manganese black shales. *Economic Geology*, **91**(1): 36-47, Vancouver, Canadá, 1996.

Carvalho, C.D.; Barros, A.C.P.; Rezende, D.E.; Souza, F.R.; Broder; Barros, R.A.; Pedrosa Jr., N.C., 2019. *Integração geológica e avaliação do potencial mineral das faixas marginais da borda NW do cráton do São Francisco – subárea Faixa Rio Preto*. Projeto Áreas de Relevante Interesse Mineral, CPRM, 2019.

Carvalho, C.D; Souza, F.R.; Mapa Geológico-Geofísico de Áreas com Potencial para Grafita – Subárea 2 – Região de Sebastião Barros, PI. Projeto INTEGRAÇÃO GEOLÓGICA E DE RECURSOS MINERAIS DAS FAIXAS MARGINAIS DA BORDA NORTE-NOROESTE DO CRÁTON DO SÃO FRANCISCO SUBÁREA RIO PRETO.

Estados do Piauí e Bahia. Teresina: CPRM 2017, 1 mapa color, 74 x 96 cm. Escala 1:50.000.

Caxito, F. A., Uhlein, A., Dantas, E. L., Stevenson, R., Salgado, S. S., Dussin, I. A., & da Nóbrega Sial, A., 2016. A complete Wilson Cycle recorded within the Riacho do Pontal Orogen, NE Brazil: Implications for the Neoproterozoic evolution of the Borborema Province at the heart of West Gondwana. *Precambrian Research*, 282, 97-120.

Caxito, F. D. A., 2010. Evolução tectônica da Faixa Rio Preto, noroeste da Bahia/sul do Piauí (Doctoral dissertation, Masters dissertation, IGC-UFMG).

Caxito, F.D.A, Dantas, E. L., Stevenson, R., & Uhlein, A., 2014. Detrital zircon (U–Pb) and Sm–Nd isotope studies of the provenance and tectonic setting of basins related to collisional orogens: The case of the Rio Preto fold belt on the northwest São Francisco Craton margin, NE Brazil. *Gondwana Research*, 26(2), 741-754.

Caxito, F.D.A, Uhlein, A., Sanglard, J. C. D., Dias, T. G., & Mendes, M. D. C. O., 2012^a. Depositional systems and stratigraphic review proposal of the Rio Preto Fold Belt, northwestern Bahia/southern Piauí. *Revista Brasileira de Geociências*, 42(3), 523-538.

Caxito, F.D.A, Halverson, G. P., Uhlein, A., Stevenson, R., Dias, T. G., & Uhlein, G. J. 2012^b. Marinoan glaciation in east central Brazil. *Precambrian Research*, 200, 38-58.

Chaves, A.D.O, Ernst, R. E., Söderlund, U., Wang, X., & Naeraa, T., 2019. The 920–900 Ma Bahia-Gangila LIP of the São Francisco and Congo cratons and link with Dashigou-Chulan LIP of North China craton: New insights from U-Pb geochronology and geochemistry. *Precambrian Research*, 329, 124-137.

Conrad, T. A., Nielsen, S. G., Peucker-Ehrenbrink, B., Blusztajn, J., Winslow, D., Hein, J. R., & Paytan, A., 2017. Reconstructing the Evolution of the Submarine Monterey Canyon System From Os, Nd, and Pb Isotopes in Hydrogenetic Fe-Mn Crusts. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(11), 3946-3963.

Cornell, D. H., & Schütte, S. S., 1995. A volcanic-exhalative origin for the world's largest (Kalahari) manganese field. *Mineralium Deposita*, 30(2), 146-151.

Cox, G.M., Halverson, G.P., Minarik, W.G., Le Heron, D.P., Macdonald, F.A., Bellefroid, E.J., Strauss, J.V., 2013. Neoproterozoic iron formation: An evaluation of its temporal, environmental and tectonic significance. *Chemical Geology*, 362: 232-249, 2013.

Cronan, D. S., 1980. Bischoff and (DZ) Piper, Editors. *Marine Geology and Oceanography of the Pacific Manganese Nodule Province* (Marine Science, vol. 9). New York and London (Plenum Press), 1979. xii+ 842 pp., 297 figs., 6 microfiche cards (in pocket on inside back cover). Price \$49.50. *Mineralogical Magazine*, 43(331), 956-957.

Danderfer Filho, A. (2000). *Geologia sedimentar e evolução tectônica do Espinhaço Setentrional*. Estado da Bahia. Doctoral dissertation, Instituto de Geociências da Universidade de Brasília – UNB, Brasília, DF, 2000, 498 p.

Danderfer Filho A., De Waele B., Pedreira A., Nalini H.A., 2009. New geochronological constraints on the geological evolution of Espinhaço basin within the São Francisco Craton—Brazil. *Precambrian Research*, **170**:116-128

Debelmas, J. & Mascle, G. 1991. Les grandes structures géologiques. Masson, 299 p.

DePaolo, D. J., 1981. A neodymium and strontium isotopic study of the Mesozoic calc-alkaline granitic batholiths of the Sierra Nevada and Peninsular Ranges, California. *Journal of Geophysical Research*, **86**: 10470-10488, 1981.

Delgado I.M., *et al*, 2003. Geotectônica do Escudo Atlântico. In: Bizzi L.A., Schobbenhaus C., Vidoti R.M., Gonçalves J.H. (eds.) *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil*, Brasília: CPRM - Serviço Geológico do Brasil, p. 227-334, 2003.

Dymond, J., Suess, E., Lyle, M., 1992. Barium in deep-sea sediment: A geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, **7** (3): 163-181.

Egydio-Silva M., 1987. *Sistema de dobramentos Rio Preto e suas relações com o Cráton do São Francisco*. Tese de doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 141 p.

Ernst, R. E., & Buchan, K. L., 1997. Giant radiating dyke swarms: their use in identifying pre-Mesozoic large igneous provinces and mantle plumes. *Geophysical Monograph-American Geophysical Union*, 100, 297-334.

Evans, D. A. D., Trindade, R. I. F., Catelani, E. L., D'Agrella-Filho, M. S., Heaman, L. M., Oliveira, E. P., ... & Salminen, J. M., 2016. Return to Rodinia? Moderate to high palaeolatitude of the São Francisco/Congo craton at 920 Ma. *Geological Society, London, Special Publications*, 424(1), 167-190.

Feng, D., Chen, D., Peckmann, J., & Bohrmann, G., 2010. Authigenic carbonates from methane seeps of the northern Congo fan: microbial formation mechanism. *Marine and Petroleum Geology*, 27(4), 748-756.

Force, E. R., & Maynard, J. B., 1991. Manganese: syngenetic deposits on the margins of anoxic basins. *Rev Econ Geol*, 5, 147-156.

Freitas, M.S., 2014. *Carta Geológica – Escala 1:100.000. Folha SC-23-Z-A-I. Paranaguá*. Programa Geologia do Brasil - PGB. CPRM – Serviço Geológico do Brasil, Ministério das Minas e Energia, Brasília: 2014.

Gao, Junbo, *et al.*, 2018. Genesis of Permian sedimentary manganese deposits in Zunyi, Guizhou Province, SW China: Constraints from geology and elemental

geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, **192** (2018): 142–154, Elsevier, 2018.

Gonçalves Dias, T.; Mendes, M. C. O., 2008 Geologia da Faixa Rio Preto entre Formosa do Rio Preto e Malhadinha, Bahia. (Trabalho de Graduação) – UFMG, Belo Horizonte, 2008.

Gómez, J., Schobbenhaus, C. & Montes, N.E., compilers. 2019. Geological Map of South America 2019. Scale 1:5 000 000. Commission for the Geological Map of the World (CGMW), Colombian Geological Survey and Geological Survey of Brazil. Paris

Gorjan, P., Veevers, J. J., & Walter, M. R., 2000. Neoproterozoic sulfur-isotope variation in Australia and global implications. *Precambrian Research*, **100**(1-3), 151-179.

Guimaraes, I. P., Maria de Fatima, L., Lages, G. D. A., da Silva Filho, A. F., Santos, L., & Brasilino, R. G., 2016. Tonian granitic magmatism of the Borborema Province, NE Brazil: A review. *Journal of South American Earth Sciences*, **68**, 97-112.

Guimarães, J. T.; Alkimin, F. F.; Cruz, S. C. P. In: Barbosa, J. S. (Coord.) et. al. Geologia da Bahia, Pesquisa e Atualização, Salvador: CBPM, Série Publicações especiais, 13, 2012. p. 33 – 85

Hasui, Y., *et al.*, 2012. *Geologia do Brasil*. São Paulo: Beca, 2012.

Heineck et al. (2004) Heineck, C.A, Vieira, V.S., Drumond, J.B.V., Leite, C.A.Ç, Lacerda Filho, J.V, Valente, C.R., Souza, J.D., Lopes, R.C., Malouf, R.F., Oliveira, I.W.B., Oliveira, C.C., Sachs, L.L.B, Paes, V.J.C., Junqueira, P.A., 2003. Folha SE.23-Belo Horizonte. In:Schobbenhaus, C., Gonçalves, J.H., Santos, J.O.S., Abram, M.B, Leão Neto, R., Matos,. G.M.M, Vidotti, R.M, Ramos, M.A.B., Jesus, J.D.A.de. (eds.). Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, Programa Geologia do Brasil - PGB. CPRM, Brasília. CD-ROM

Jardim de Sá, E.F., 1994 A faixa Seridó (província Borborema, NE do Brasil) e seu significado geodinâmico na cadeia brasileira/pan-africana. Brasília, 804p. (Tese - Doutorado) -Instituto de Geociências, Universidade de Brasília.

Johnson, J. E., Webb, S.M., Ma, C., Fischer, W.W., 2016. Manganese mineralogy and diagenesis in the sedimentary rock record. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **173**: 210-231, Elsevier, 2016.

Konhauser, K. O., 2009. Introduction to geomicrobiology. John Wiley & Sons.

Kosin et al. (2004) Kosin, M., Angelim, L.A.A., souza, J.D., Guimarães, J.T., Teixeira, L.R., Martins, A.A.M., Bento, R.V., Santons, R.A., Vasconcelos, A.M., Neves, J.P., Wanderley, A.A., Carvalho, L.M., Pereira, L.H.M., Gomes, I.P.2004, Folha Aracaju SC.24. In: Schobbenhaus, C., Gonçalves, J.H., Santos, J.O.S., Abram, M.B., Leão Neto, R., Matos, G.M.M., Vidotti, R.M, M.A.B., Jesus, J.D.de. (eds). Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, Sistema de Informaç~es Geográficas Programa Geologia do Brasil, CPRM, Brasília.CD-Rom.

- Kuleshov, V., 2017. *Isotope Geochemistry: The origin and formation of manganese rocks and ores*. Elsevier.
- Kump, L., 1993. *Bacteria forge a new link*. *Nature*, **362** (6423): 790-791, Elsevier, 1993.
- Kump, L.R., Seyfried Jr., W.E., 2005. Hydrothermal Fe fluxes during the Precambrian: Effect of low oceanic sulfate concentrations and low hydrostatic pressure on the composition of black smokers. *Earth and Planetary Science Letters*, **235** (3-4): 654-662, Elsevier, 2005.
- Lantos, Z., Vető, I., Földvári, M., & Kovács-Pálffy, P., 2003. On the role of remote magmatic source and intrabasinal redeposition in the genesis of the Toarvian Úrkút Manganese ore, Hungary. *Acta Geologica Hungarica*, **46**(4), 321-340.
- Leite, C. M.M., Fróes, R.J.B., 1989. Características petroquímicas do granito alcalino Serra do Meio (Campo Alegre de Lourdes-Bahia). In: *Anais do II Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Sociedade Brasileira de Geoquímica, Rio de Janeiro, 1989, p. 157-161.
- Leite, C.A.S, Perrotta, M.M., Silva, L.C., Silva, M.A., Heineck, C.A., Slavador, E.D., Vieira, V.S., Lopes, R.C., Silva, M.G.M., Drumond, J.B.V., Malouf, R.F., Lacerda Filho, J.V., Valente, C.R., Gomes, S.D., Sachs, L.LB, Oliveira, I.W.B., Ramgrab, G.E., Abram, M.B., Leão Neto, R. Matos, G.M.M., Vidotti, R.M., Ramos, M.A.B., Jesus, J.D.A.de.(eds.). *Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, sistema de Informações Geográficas*. Programa Geologia do Brasil. CPRM, Brasília. CD-ROM.
- Leite, C.A.S., Souza, J.D., Silva, S.L. Kosin, M., Silva, L.C., Bento, R. V., Santos, Vieira, V.S., Camozzato, E., Paes, V.J.C., Netto, C., Junqueira, P.A. 2004. Folha SE.24-Rio Doce. In: Schobbenhaus, C., Gonçalves, J.H., Santos, J.O.S., Abram, M.B., Leão Neto, R., Matos, G.M.M., Vidotti, R.M., Ramos, M.A.B., Jesus, J.D.A. de., (eds.) *Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, Sistema de Informações Geográficas*. Programa Geologia do Brasil. CPRM, Brasília. CD-ROM
- Li, Yuan-Hui, 2000. *A compendium of geochemistry: from solar nebula to the human brain*. Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 2000, 475 p.
- Maynard, J.B., Sutton, S.J., Robb, L.J., Ferraz, M.F., Meyer, F.M., 1995. A paleosol developed on hydrothermally altered granite from the hinterland of the Witwatersrand Basin: Characteristics of a source of basin fill. *The Journal of Geology*, **103** (4): 357-377, Chicago, 1995.
- Maynard, J.B., 2010. The chemistry of manganese ores through time: a signal of increasing diversity of earth-surface environments. *Economic Geology*, **105** (3): 535-552, Ohio, 2010.
- Moraes Rego, L. F., 1926. Reconhecimento geológico da parte ocidental do Estado da Bahia. *Boletim do Serviço Geológico e Mineralógico*, Rio de Janeiro, v. **13**, p. 33-54.
- Morgan, C.L., 2017. Resource estimates of the Clarion-Clipperton manganese nodule deposits. In: *Handbook of marine mineral deposits* (pp. 159-184).

Murray, R. W., 1994. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: general principles and applications. *Sedimentary Geology*, 90(3-4), 213-232.

Nath, B. N., Plüger, W. L., & Roelandts, I., 1997. Geochemical constraints on the hydrothermal origin of ferromanganese encrustations from the Rodriguez Triple Junction, Indian Ocean. *Geological Society, London, Special Publications*, **119**(1), 199-211.

Nicholson, K., 1992. Genetic types of manganese oxide deposits in Scotland: indicators of paleo-ocean-spreading rate and a Devonian geochemical mobility boundary. *Economic Geology*. **87** (5): 1301–1309, 1992.

Ostwald, J., 1981. Evidence for a biogeochemical origin of the Groote Eylandt manganese ores. *Economic Geology*, 76(3), 556-567.

Rezende, E.S; Barros, A.C.P.; Mapa Geológico-Geofísico de Áreas com Potencial para Grafita – Subárea 1 – Região de Morrinhos, Parnaguá, PI. Projeto INTEGRAÇÃO GEOLÓGICA E DE RECURSOS MINERAIS DAS FAIXAS MARGINAIS DA BORDA NORTE-NOROESTE DO CRÁTON DO SÃO FRANCISCO SUBÁREA RIO PRETO. Estados do Piauí e Bahia. Teresina: CPRM 2017, 1 mapa color, 74 x 96 cm. Escala 1:50.000.

Robb, L., 2013. Introduction to ore-forming processes. John Wiley & Sons.

Routledge Palma, J.C. Ivo, P., 2000. Depósitos ferromanganesíferos de oceano profundo. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 18, nº 3, São Paulo, 2017.

Pearce, J. A. (1982). Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries. *Andesites*, 8, 525-548.

Plá Cid, J. *et al.*, 2000. Paleoproterozoic Anorogenic and Lateorogenic Alkaline Granitic Magmatism from Northeast Brazil. *Precambrian Research*, **104** (1): 47-75, Elsevier, 2000.

Plá Cid, J., 1994. *Granitogênese alcalina de Campo Alegre de Lourdes (Norte da Bahia): petrografia, mineraloquímica e geoquímica*. 1994. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1994.

Plá Cid, J.; Conceição, H., 1993. Magmatismo granítico alcalino na faixa de dobramento Riacho do Pontal, Divisa Bahia-Piauí. In: *Simpósio de Geologia do Nordeste*, 1993, Natal, SBG; INPE, 1993, p. 90-92.

Roy, S., 1997. Genetic diversity of manganese deposition in the terrestrial geological record. *Geological Society Publications, Special Publications*, **119** (1), 5-27, London, 1997.

Salgado, S. S., Ferreira Filho, C. F., de Andrade Caxito, F., Uhlein, A., Dantas, E. L., & Stevenson, R., 2016. The Ni-Cu-PGE mineralized Brejo Seco mafic-ultramafic layered intrusion, Riacho do Pontal Orogen: onset of Tonian (ca. 900 Ma) continental rifting in Northeast Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 70, 324-339.

Santos, R.V., Alvarenga, C.J.S.de, Dardenne, M.A., Sial, A.N., Ferreira, V.P., 2000. Carbon and oxygen isotope profiles across Meso-Neoproterozoic limestones from central Brazil: Bambuí and Paranoá Group. *Prec. Res.* **104**: 107-122.

Santos, L. C. M., Dantas, E. L., Cawood, P. A., Lages, G. D. A., Lima, H. M., dos Santos, E. J., & Caxito, F. A., 2019. Early to late Neoproterozoic subduction-accretion episodes in the Cariris Velhos Belt of the Borborema Province, Brazil: Insights from isotope and whole-rock geochemical data of supracrustal and granitic rocks. *Journal of South American Earth Sciences*, 96, 102384.

Santos, Reginaldo Alves dos; Martins, Adriano A. M.; Neves, João Pedreira das; Leal, Rômulo Alves (Orgs.) CPRM, 1998 Escala 1:250.000

Santos, E.J., Van Schmus, W.R., Kozuch, M., Brito Neves, B.B., 2010. The Cariris Velhos tectonic event in northeast Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*. v. **29**, p. 61-76.

Schobbenhaus, C. (1996). As tafrogêneses superpostas Espinhaço e Santo Onofre, Estado da Bahia. *Revista Brasileira de Geociências*, 26 (4), 265-276, 1996.

Shillington, D. J., White, N., Minshull, T. A., Edwards, G. R., Jones, S. M., Edwards, R. A., & Scott, C. L. (2008). Cenozoic evolution of the eastern Black Sea: A test of depth-dependent stretching models. *Earth and Planetary Science Letters*, 265(3-4), 360-378.

Shuguang L., Zhi, X., Chen, J., Wang, J., & Deng, Y., 1984. Origin of graphite in early precambrian banded iron formation in Anshan, China. *Geochemistry*, **3**(3), 235-245.

Simmons, M. D., Tari, G. C., & Okay, A. I. (2018). Petroleum geology of the Black Sea: introduction. Geological Society, London, Special Publications, 464(1), 1-18.

Silva, M.A., Camozzato, E., Paes, V.J.C., Junqueira, P.A., Ramgrab, G. E. 2004. Folha SF.24-Vitoria. In: Schobbenhaus, C., Gonçalves, J.H., Santos, J.O.S., Abram, M.B., Leão Neto, R., Matos, G.M.M. , Vidotti, R.M., Ramos, M.A.B., Jesus, J.D.A. de. ,(eds.). Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, Sistema de Informações Geográficas. Programa Geologia do Brasil. CPRM, Brasília. CD-ROM

Souza, João Dalton de; MELO, Roberto Campelo de; KOSIN, Marília (Coords.). Mapa geológico do estado da Bahia. Versão 1.1. Salvador: CPRM, 2003. Escala 1:1.000.000

Souza, J.D., Kosin, M., Heineck, Ca., Lacerda Filho, J.V, Teixeira, L.R., Valente, C.R., Guimarães, J.T., Bento, R.V., Borges, V.P., Santos, R.A., Leite, C.A., Neves, J.P., Oliveira, I.W.B., Carvalho, L.M., Pereira, L.H.N., Paes, V.J.C. 2004. Folha SD23-Brasília. In: Shobbenhaus,C., Gonçalves, J.H., Santos, J.O.S., Abram, M.B., Leão Neto, R., Matos, G.M.M., Vidotti, R.M. Ramos, M.A.B., Jesus, J.D.A de. (eds). Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, Sistema de Informações Geográficas - SIG, Programa Geologiado Brasil, CPRM, Brasília. CD-ROM.

Sousa, F.R.M. (org.), Freitas, M.S., Virgens Neto, J., 2017. Geologia e Recursos Minerais das folhas Paranaguá (SC.23-Z-A-I); Rio Paraim (SC.23-Z-A-IV) e Mansidão (SC.23-Z-A-V): estados do Piauí e Bahia. *Mapeamento Geológico. Escala 1:100.000*, Repositório Institucional de Geociências - CPRM, 2017.

Souza, J.D., Kosin, M., Teixeira, L.R., Martins, A.A.M., Bento, R.V., Borges, V.P., Leite, C.A., Arcanjo, JB., Loureiro, H.S.C., Santos, R.A, Neves, J.P, Carvalho, L.M., Pereira, L.H.M., Netto, C., Paes, V.J.C, 2004. Folha Salvador SD-24. In: Schobbenhaus, C., Gonçalves, J.H, Santos, J.O.S., Abram, M.B., Leão Neto, R., Matos, G.M.M., Vidotti, R.m., Ramos, M.A.B., Jesus, J.D.A.de. (eds.), Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, Sistema de Informações Geográficas - SIG, Programa Geologia do Brasil. CPRM, Brasília Cd-Rom.

Stephenson, R., & Schellart, W. P. (2010). The Black Sea back-arc basin: insights to its origin from geodynamic models of modern analogues. Geological Society, London, Special Publications, 340(1), 11-21.

Tazaki, K., Ferris, F.G., Wiese, R.G., Fyfe, W.S., 1992. Iron and graphite associated with fossil bacteria in chert. *Chemical Geology*, **95** (3-4), 313-325, Elsevier, 1992.

Trompette R.R. 1994. *Geology of Western Gondwana (2000-500 Ma): Pan-African-Brasiliano aggregation of South America and Africa*. CRC Press, 1994, 364 p.

Trompette, R., de Alvarenga, C.J.S., Walde, D. (1998). Geological evolution of the Neoproterozoic Corumbágraben system (Brazil). Depositional context of the stratified Fe and Mn ores of the Jacadigo Group. *Journal of South American Earth Sciences*, **11** (6), 587-597, Elsevier, 1998.

Uchôa Filho,E,C.;do Vale, J.A.R.;Basto,C.F.;Silveira,D.A.;Freitas,M.S .;Pedrosa Junior,N .C.MAPA DE INTEGRAÇÃO GEOLÓGICO-GEOFÍSICO DA FAIXA RIACHO DO PONTAL. CPRM:Teresina, 2019.Mapa colorido 156x 107cm.Escala 1:250.000.Integ ração geológica e de recursos minerais das faixas marginais da borda norte-noroeste do Cráton São Francisco (Empreendimento Áreas de Relevante Interesse Mineral-ARIM).

Uhlein A., Alvarenga C.J.S., Trompette R.R., Dupont H.S.J.B., Egydio-Silva M., Cukrov N. & Lima O.N.B. 2004. Glaciação neoproterozóica sobre o cráton do São Francisco e faixas dobradas adjacentes. In: Mantesso-Neto V., Bartorelli A., Carneiro C.D.R., Brito-Neves B.B. (orgs.) Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida, Beca, São Paulo, p. 539-553.

Uhlein, A., Egydio-Silva, M., Caxito, F.A., Sanglard, J.C.D., Suckau, G.L., Mendes, M. C.O. Uhlein, G.J., 2008. As faixas dobradas da margem norte do Cráton do São Francisco: estratigrafia e tectônica. *Congresso Brasileiro de Geologia* (Vol. 44, p. 6), 2008.

Van Schmus, W. R., de Brito Neves, B. B., Hackspacher, P. C., & Babinski, M., 1995. UPb and SmNd geochronologic studies of the eastern Borborema Province, Northeastern Brazil: initial conclusions. *Journal of South American Earth Sciences*, **8**(3-4), 267-288.

Van Schmus, W. R., de Brito Neves, B. B., Williams, I. S., Hackspacher, P. C., Fetter, A. H., Dantas, E. L., & Babinski, M., 2003. The Seridó Group of NE Brazil, a late Neoproterozoic pre-to syn-collisional basin in West Gondwana: insights from SHRIMP U–Pb detrital zircon ages and Sm–Nd crustal residence (TDM) ages. *Precambrian Research*, **127**(4), 287-327.

Van Schmus, W. R., Oliveira, E. P., Da Silva Filho, A. F., Toteu, S. F., Penaye, J., & Guimarães, I. P., 2008. Proterozoic links between the Borborema province, NE Brazil, and the central African fold belt. *Geological Society, London, Special Publications*, **294**(1), 69-99.

Van Zuilen, M. A., Arrhenius, G., 1999. Trace metals in graphite, potential chemofossils in highly altered rocks. In: *Abstracts of papers of the american chemical society*, (Vol. 217, pp. U843-U843). 1155 16TH St, NW, Washington DC, USA, American Chemical Society, 1999.

Vasconcelos et al. (2004) Vasconcelos, A.M., Kosin, M., Souza, J.D. de, Valente, C.R., Neves, J.P., Heineck, C.A., Lacerda Filho, J.V., Teixeira, L.R., Borges, V.P., Bento, R.V., Guimarães, J.T., Neves, J.P., Oliveira, I.W.B., Gomes, I.P., Malouf, R.F., Carvalho, L.M. de, Abreu Filho, W., 2004. Folha SC.23 - Rio São Francisco. In: Schobbenhaus, C., Gonçalves, J.H., Santos, J.O.S., Abram, M.B., Leão Neto, R., Matos, G.M.M., Vidotti, R.M., Ramos, M.A.B., Jesus, J.D.A.de. (eds.), *Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, Sistema de Informações Geográficas. Programa Geologia do Brasil, CPRM, Brasília. CD-ROM*

Viehmann, S., Bau, M., Bühn, B., Dantas, E. L., Andrade, F. R., & Walde, D. H., 2016. Geochemical characterisation of Neoproterozoic marine habitats: Evidence from trace elements and Nd isotopes in the Urucum iron and manganese formations, Brazil. *Precambrian Research*, **282**, 74-96.

Yu, W., Polgári, M., Gyollai, I., Fintor, K., Szabó, M., Kovács, & Zhou, Q., 2019. Microbial metallogenesis of Cryogenian manganese ore deposits in South China. *Precambrian Research*, **322**, 122-135.

Walde, D.H., Hagemann, S.G., 2007. The Neoproterozoic Urucum/Mutún Fe and Mn deposits in W-Brazil/SE-Bolivia: assessment of ore deposit models Die neoproterozoischen Fe-und Mn-Lagerstätten Urucum/Mutún in W-Brasilien/SE-Bolivien: Bewertung der Modelle zur Lagerstättenbildung. In: *Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften*, **158** (1), 45-55, 2007.

Walde, D.H.G.; Hagemann, S.G., 2007. The Neoproterozoic Urucum/Mutún Fe and Mn deposits in W-Brazil/SE-Bolivia: assessment of ore deposit models Die neoproterozoischen Fe-und Mn-Lagerstätten Urucum/Mutún in W-Brasilien/SE-Bolivien: Bewertung der Modelle zur Lagerstättenbildung. In: Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften, **158** (1):45-55, 2007.

Zarasvandi, A., Rezaei, M., Sadeghi, M., Pourkaseb, H., & Sepahvand, M.. 2016. Rare-earth element distribution and genesis of manganese ores associated with Tethyan ophiolites, Iran: A review. *Mineralogical Magazine*, **80**(1), 127-142.

Zhang, Z., *et al.*, 2012. Enrichment of REEs in polymetallic nodules and crusts and its potential for exploitation. *Journal of Rare Earths*, **30** (6): 621-626, 2012.

Zhao, J. H., Zhou, M. F., Yan, D. P., Zheng, J. P., & Li, J. W., 2011. Reappraisal of the ages of Neoproterozoic strata in South China: no connection with the Grenvillian orogeny. *Geology*, **39**(4), 299-302.

6- Artigo 2

Em busca de evidências de vida pré-cambriana no Neoproterozoico do Oeste Gondwana: Faixa Rio Preto, Nordeste do Brasil

A vida pré-cambriana sempre foi um desafio para a história evolutiva da terra. Nós descrevemos pela primeira vez a presença de evidências de vida em rochas grafitosas da Faixa Rio Preto, uma sequência metassedimentar deformada durante a Orogenese Brasileira-Panafricana no Oeste do Gondwana. Em nosso estudo foi possível identificar supostas estruturas de origem orgânica, como filamentos que lembravam a morfologia de cianobactérias, discos de grafita que remetem a seres eucariontes e estruturas de agulhas de óxidos de ferro que podem ser produtos de atividade celular. Análises de isótopos de C13 indicaram valores em torno de $-25 \delta^{13}\text{C}\%$ compatíveis com uma assinatura orgânica. A espectroscopia Raman permitiu calcular um pico de temperatura em torno de 501°C confirmando o metamorfismo regional em fácies anfibolito. A combinação de análises de Raman e FTIR identificou a presença de material orgânico e inclusive de hidrocarbonetos e outros grupos funcionais marcados pela presença de ligações, O-H, C-O e dissulfetos. Finalmente, a atividade microbiológica na bacia precursora do Grupo Rio Preto teria tido papel importante na precipitação dos óxidos de manganês e ferro presentes na região, seja fornecendo oxigênio pela fotossíntese ou alterando a acidez do meio por meio da liberação de H^+ .

1- INTRODUÇÃO

O Neoproterozoico representa uma das eras mais revolucionárias da história da vida na Terra. Ele se inicia com a quebra do Supercontinente Rodínia e foi caracterizado pela ocorrência de uma série de glaciações, pela formação de depósitos minerais de manganês e ferro e pela geração de um grande volume de crosta continental com as orogêneses Brasileira-Pan-Africana e Grenvilliana (Ogg et al., 2008).

Embora estudos geoquímicos documentem oceanos extensivamente estratificados com oxigênio livre limitado, o Neoproterozoico também registra uma maior bioprodutividade e biodiversidade de microorganismos (Butterfield, 2015), o que torna essa Era importante para a formação de depósitos de grafita. A maior parte dos depósitos da China, país que detém quase 70% de todo o minério de grafita do mundo, é localizada em cinturões neoproterozoicos, em sua maioria compostas por rochas metamórficas de origem orgânica (Cui et al., 2017).

A ocorrência de manganês, ferro e grafita num mesmo contexto geológico também não deve ser entendida como mera coincidência existindo autores que propõem uma influência de processos biológicos na formação de depósitos de manganês (Ostwald, 1981; Tazaki, 1992; Konhauser, 2009; Robb, 2013; Kuleschov, 2017). No caso, o aumento da oxigenação de águas marinhas permitiria uma maior bioprodutividade, e os microorganismos teriam o papel de desempenhar reações químicas que aceleraram o processo de precipitação de minerais óxidos, o que resultaria na deposição da matéria orgânica junto a depósitos de ferro e manganês.

De fato, o Gondina possivelmente foi o primeiro supercontinente verde, pois o Neoproterozoico acompanhou uma variação de formas de vida, especialmente do tipo eucarionte, com a formação das primeiras algas verdes e provavelmente do líquem, o que afetou o ciclo global de carbono (Knoll et al, 2006, Zhou 2011). Esses fatores também permitiram o surgimento de seres vivos, ainda que unicelulares mais complexos, com maior capacidade de mobilidade e consequentemente um metabolismo com maior demanda por oxigênio, surgindo inclusive novas formas heterotróficas, como a primeira aparição de eucariontes biomineralizadores no registro fóssil (Konhauser, 2007; Robb, 2013; Zhou, 2011 Kuleschov, 2017). A posterior quebra do Gondina e as glaciações do neoproterozoico também tiveram o papel de potencializar a diversificação na vida resultando no aparecimento dos primeiros animais na Fauna Edicariana.

O entendimento de todos esses acontecimentos se defronta com a dificuldade de encontrar registros de vida em zonas metamórficas. Especificamente no Brasil, isso se torna um problema, uma vez que maioria das rochas proterozoicas ocorre em áreas intemperizadas com clima tropical e com extensiva cobertura de solo.

Este trabalho apresenta um estudo sobre a origem das ocorrências de grafita no Grupo Rio Preto, localizado na Faixa Rio Preto, Nordeste do Brasil. Sabe-se que o grupo teria sido depositado durante a quebra do Rodínia na borda do Cráton do São Francisco e foi posteriormente deformado pelo orógeno Brasileiro-Pan-Africano (Almeida 1977, Trompette 1994; Alkimin et al., 2001; Alkimin 2004; Egydio-Silva 1982; Caxito et al., 2012; Alcantara et al., 2017).

2- CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

O cráton do São Francisco, localizado na plataforma sul-americana, é entendido como uma porção mais interior e estável de uma crosta continental que esteve

envolvida em diversos eventos convergentes que resultaram na formação da porção ocidental do Pelaocontinente Gondwana durante o final do Neoproterozoico (**Figura 1A**). O embasamento tem idade arqueana à paleoproterozoica, sendo essas porções cobertas por diversas sequências sedimentares proterozoicas (Almeida 1977, Trompette 1994, Alkimin et al., 2001, Alkimin 2004). O cráton é circundado pelas faixas móveis Araçuaí, Brasília, Rio Preto, Riacho do Pontal e Sergipana, que representam bacias extencionais que teriam se invertido e metamorfoseado durante a Orogênese Brasileira/Pan-africana (Brito Neves, 1975; Neves, 2003; Brito Neves e Fuck, 2013).

A Faixa Rio Preto está geograficamente posicionada no nordeste brasileiro (**Figuras 1A, 1B e 1C**), nas proximidades da divisa dos estados da Bahia e do Piauí. Sua porção sul faz limite com o Cráton do São Francisco e à parte oeste é vizinha da Faixa Riacho do Pontal, sendo esta parte do Domínio Meridional da Província Borborema. A Faixa Rio Preto tem seus segmentos oeste coberto pela bacia Sanfranciscana e o setor norte encoberto pelas bacias do Araçá e do Paranaíba. As faixas Rio Preto, Riacho do Pontal e Sergipana juntas compõem um sistema orogênico que se estende por mais de 1000 km pela margem norte do Cráton do São Francisco (Caxito et al., 2016).

O embasamento da Faixa Rio Preto é formado por uma série de rochas de idade arqueana à paleoproterozoica. São metaultramáficas, metamáficas, ortognaisses, e paragnaisses que compõem o Bloco Cristalândia do Piauí e o Complexo Júlio Borges. Ocorrem ainda suítes tonalíticas-granodioríticas pré a sin-orogênicas de idade riaciana (Granitóides Volta Grande e Mansidão), plútons pós-orogênicos (Granitóides Mulungu e Serra do Meio, Leite et al. 1989; Plá Cid, 1994;; Plá Cid et al. 2000; Arcanjo et al. 2001; Aquino e Batista 2012; Carvalho et al. 2019) e a Formação Formosa, composta por rochas metassedimentares com idade máxima de sedimentação de 1,9 Ga (Caxito 2010, Caxito et al, 2014). Intrusões graníticas anorogênicas de idade Toniana, representados pelas Suítes Serra da Pintada e Algodões compõem o magmatismo mais recente da faixa móvel (Aquino e batista, 2012; Aquino, 2014). Todos esses litotipos são cobertas por uma sequência de rochas metassedimentares representadas pelos grupos Rio Preto e Santo Onofre.

A área de estudo do presente trabalho está localizada numa provável zona de acomodação, onde se conectam dois sistemas, o do Grupo Rio Preto com direção NW-SE e o Grupo Santo Onofre com direção NNW.

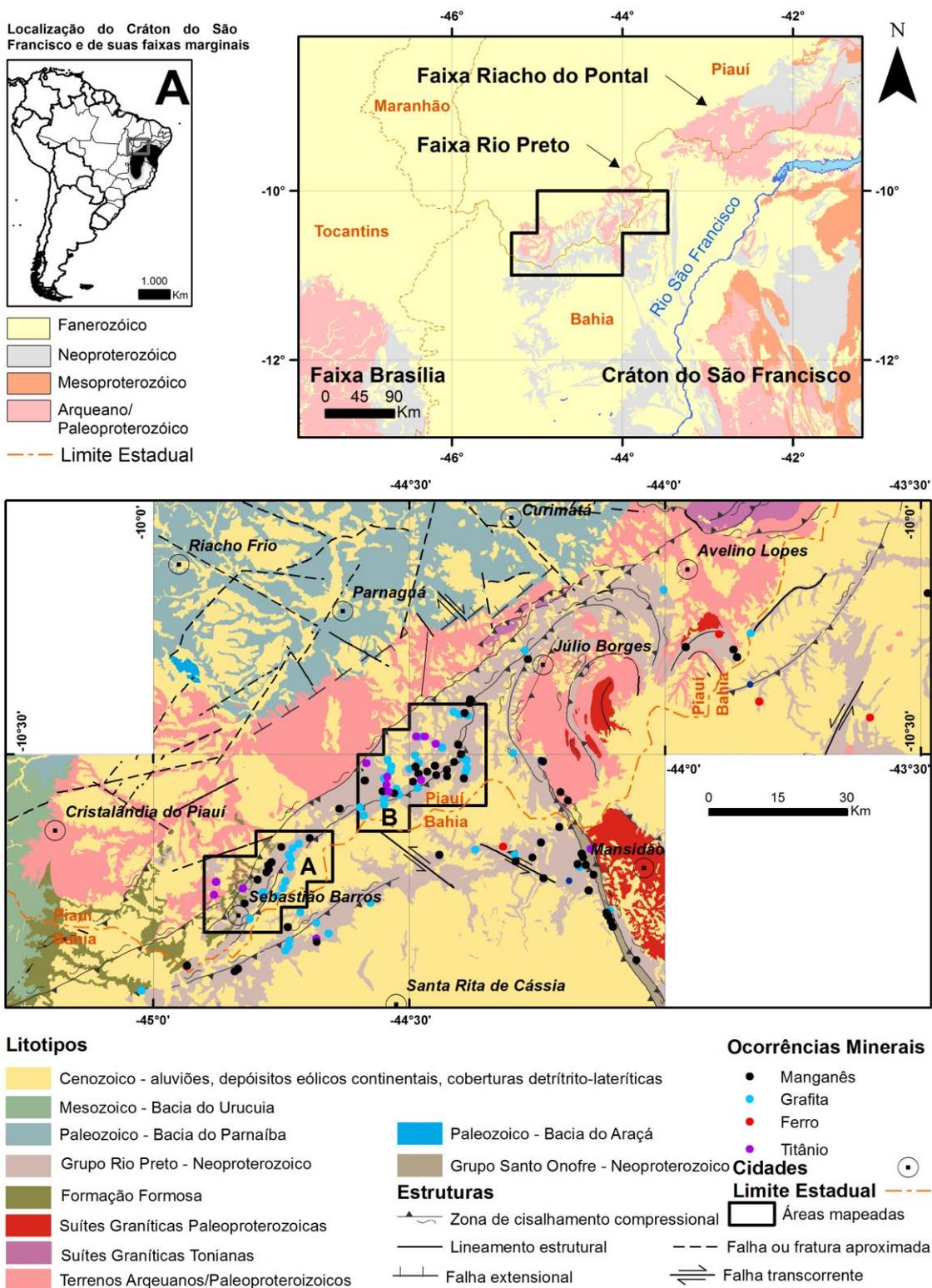


Figura 1 – (A) Localização da área de estudo em relação ao Cráton do São Francisco e América do Sul. (B) Contexto Geológico Regional, o Cráton do São Francisco e as suas faixas móveis. (C) Mapa Geológico da área de estudo (Adaptado de Carvalho et al., 2019), contendo as ocorrências minerais de ferro, manganês, grafita e titânio das unidades supracrustais da Faixa Rio Preto,

grupos Rio Preto e Santo Onofre. Localização dos polígonos de áreas mapeadas em escala 1:50.000 Carvalho et al., (2017) e Rezende et al., (2017).

O Grupo Rio Preto é formado por um pacote de rochas metassedimentares com orientação NE-SW, composto principalmente por muscovita xistos, xistos granadíferos, xistos grafitosos, quartzitos, turmalina-quartzitos, metasilexitos, gonditos e formações ferro-manganesíferas, metacarbonatos e metadiamicritos. É descrito como uma unidade que teria se depositado a partir de um hemigabrem, num ambiente extencional restrito (Egydio-Silva et al., 1987).

A Faixa do Rio Preto é orientada na direção NE-SW, ocorrendo na porção oeste a Serra do Cercado e do município de Júlio Borges e se estende na direção NNW-SSE, quando se aproxima do município de Mansidão. O arcabouço tectônico caracterizado pela formação de um leque assimétrico descrito por Egydio-Silva et al. (1987), que constitui diversas zonas de cisalhamento transpresiva, com uma morfologia de um sigmoide destal. Essas estruturas podem ser observadas na imagem da **Figura 2**. O metamorfismo no Grupo Rio Preto aumenta no sentido sul-norte, é relativamente mais baixo ao sul da cidade de Santa Rita de Cássia. Nota-se na imagem geofísica que devido a deformação, grande parte do grupo está inserido sobre uma anomalia em formato de sigmoide que corresponde a feição geomorfológica da Serra da Tabatinga (**Figura 2**).

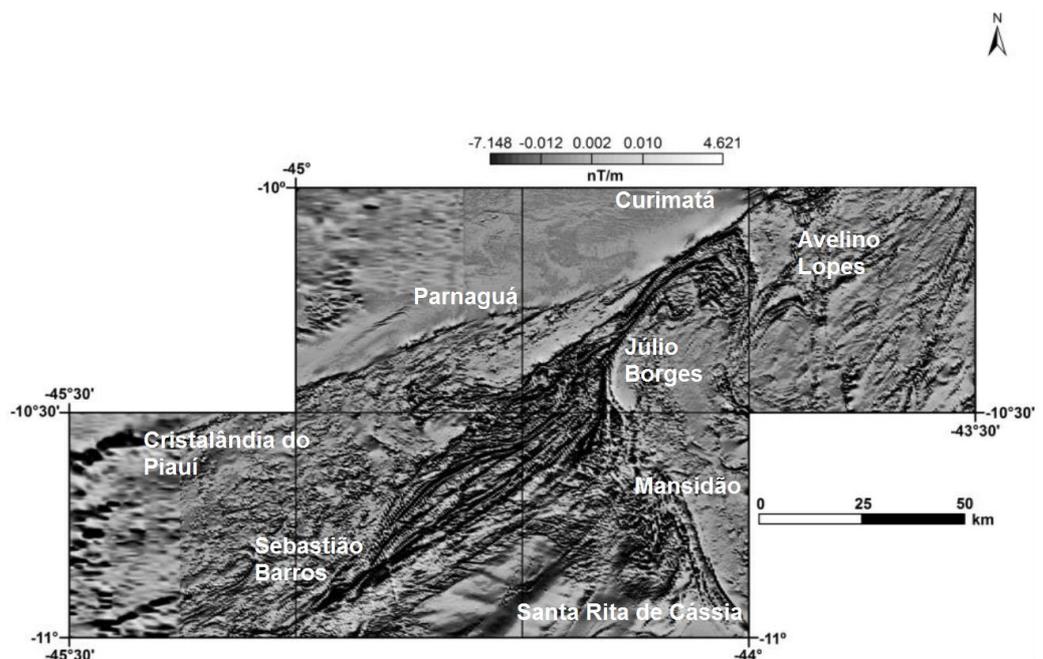


Figura 2 – Primeira Derivada Vertical do Campo magnético Anômalo na região da Faixa Rio Preto e a localização das cidades da região. O Grupo Rio Preto forma uma sigmoide (correspondente a feição geomorfológica Serra da

Tabatinga) o que mostra a deformação característica da região com orientação NE-SW (adaptado de Souza et al ., 2017 e Carvalho et al., 2019)

O Grupo Santo Onofre faz parte do Supergrupo Espinhaço e teria se depositado durante um pulso de reativação da subsidência do Aulacógeno do Paramirim, feição morfotectônica que corta recorta o Cráton São Francisco em direção NNW (Schobbenhous, 1996; Danderfer, 2000). A porção do Grupo Santo Onofre que aflora na Faixa do Rio Preto é composta predominantemente por quartzitos e subordinadamente por xistos, formações ferríferas e manganésíferas, sendo correspondente a formação Boqueirão, descrita por Guimarães et al. (2012) como o topo do grupo.

A região já recebeu diversas interpretações estratigráficas devido à evolução do conhecimento geológico e geocronológico. A **Tabela 1** apresenta de maneira resumida as diferentes propostas de estratigrafia para as rochas metassedimentares da Faixa Rio Preto. Egydio-Silva (1987) descreve Formação Canabrinha, composta por metadiacmitos, metacarbonatos, metarritmitos, metapelitos e metagrauvas. Caxito et al (2012a, 2014) colocam a Formação Canabrinha como correlata a outras unidades portadoras de diamictito presentes no Cráton do São Francisco e nos cinturões móveis que o circundam como por exemplo a formação Macaúbas, localizada na Faixa Araçuaí e as Formações Bebedouro e Jequitaiá, situadas na porção crônica. Finalmente, Alcântara et al. (2017) reconhece a Formação Canabrinha como parte do Grupo Rio Preto, com uma idade máxima de 912 Ma.

Os trabalhos recentes como os de Aquino e Batista (2012), Virgens Neto (2014), Freitas (2014), Sousa et al. (2014), Barros, A.C.P (2017), Barros, R.A (2017), Carvalho et al.,(2017) e Rezende et al., (2017), (Carvalho et al., 2019) e Barros (2019) colocam o Grupo Rio Preto como uma unidade indivisa, englobando inclusive os metadiamictitos da Formação Canabrinha e interpretam a Formação Formosa descrita por Caxito (2010) como uma unidade paleoproterozoica, distinta do Grupo Rio Preto.

Esta última proposta estratigráfica é a que será utilizada neste trabalho, por individualizar a Formação Formosa como uma unidade paleoproterozoica separada do Grupo Rio Preto, ao mesmo tempo em que coloca este grupo como correlato ao Grupo Santo Onofre, de fato, Caxito et al. (2014) e Alcantra et al. (2017) também já propuseram a correlação entre essas unidades.

Tabela 1 Propostas de estratigrafia para os grupos Rio Preto e Santo Onofre

	Arqueano/ Paleoproterozoico	Mesoproterozoico	Neoproterozoico	
Egydio-Silva et al. (1987)		Grupo Rio Preto Grupo Santo Onofre	Grupo Bambuí	Formação Canabrinha
Caxito (2010)			Grupo Rio Preto	Formação Canabrinha Formação Formosa
Caxito et al. (2012)	Formação Formosa/ Grupo Rio Preto		Formação Canabrinha	
Alcântara et al. (2017)			Grupo Rio Preto Formação Canabrinha Formação Formosa	Grupo Santo Onofre
Carvalho et al (2019) Barros et al (2019)	Formação Formosa		Grupo Rio Preto	Grupo Santo Onofre

O Grupo Rio Preto tem sua porção setentrional coberta pela Bacia do Araçá, interpretada por Freitas (2014) como de idade Cambriana. Outra parte também ao norte da Faixa Rio Preto é limitada pela Bacia do Parnaíba, bacia intracratônica de idade cambrio-ordoviciana. A oeste, a faixa móvel é coberta por rochas cretáceas da Bacia Sanfranciscana.

Barbosa (1982) e Barbosa (1990) foram os primeiros trabalhos a descrever ocorrências de óxido de manganês em lateritas da região. O mesmo autor atribui esse tipo de ocorrência ao processo de intemperismo das rochas do Grupo Rio Preto sobretudo em gonditos, metassiltitos e meta-argilitos manganesíferos. Egydio -Silva (1987) e Andrade Filho et al., (1994) identificam a ocorrência de itabiritos na região. Mais recentemente, Carvalho et al., (2019) indentificaram e caracterizaram novas ocorrências de manganês, ferro e grafita no Grupo Rio Preto.

3 – Metodologia

3.3 – Geologia de Campo

Foi feito um reconhecimento regional a fim de se destacar duas áreas com a melhor exposição de rochas grafitosas. Essas áreas estão em destaque na **Figura**

1.C, e nesses locais foi elaborado um mapa em escala 1:50.000 onde pode-se entender em maior detalhe os xistos grafitosos do Grupo Rio Preto. Foi durante essa etapa de mapeamento que foram coletadas todas as amostras.

3.4 Isótopos de Carbono

Quatro amostras de xisto grafitoso foram pulverizadas e estocadas em tubos contendo mais de 1g por amostra. As amostras de isótopos de carbono foram analisadas no Laboratório de Geocronologia, Geodinâmica e Estudos Ambientais do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília.

No laboratório as amostras foram pesadas em cápsulas de estanho. A seguir foram encaminhadas para um forno aquecido entre 900°C e 1000°C em um fluxo de hidrogênio e hélio. O carbono é liberado da amostra e se liga ao oxigênio formando CO₂. O gás é levado ao espectrômetro Thermo Scientific FLASH 2000 HT, em que são feitas as leituras. O padrão utilizado é o de Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB), e o cálculo de razão isotópica é apresentado em partes por mil utilizando-se da seguinte fórmula:

$$\delta^{13}C = [(R_{amostra}/R_{padrão}) - 1] \cdot 1000,$$

onde $R = {}^{13}C/{}^{12}C$; o erro $\delta^{13}C$ é calculado em $\pm 0,05\%$.

3.5 – Espectrometria Raman

Além de também poder indicar uma origem para as grafitas da região, a espectroscopia Raman também possui o objetivo de quantificar a temperatura do pico do metamorfismo regional que afetou toda a faixa móvel.

Três amostras foram coletadas para tratamento e análise de dados de Raman. A amostra RP-S21 foi coletada na porção mais oeste da área enquanto que a amostra RP-11 está situada mais a nordeste, com a amostras RP-418 posicionada mais ao sul, serra situada no limite entre os Estados da Bahia e Piauí, e foi coletada mais próximo da Serra do Cercado, Zona de Cisalhamento N-S que corta a área de estudo.

Utilizou-se a metodologia de Bayssac et al., (2002) para espectrometria Raman em rochas grafitosas com o objetivo de determinar o grau de cristalinidade da grafita e conseqüentemente o pico de metamorfismo regional que atingiu as rochas da região. Foi confeccionada uma seção delgada para cada amostra, sendo que em cada uma dessas seções foram coletados 20 espetros em 20 cristais de

grafita diferente. Essa metodologia permite analisar individualmente cada cristal de grafita numa seção delgada e posteriormente aplicar uma média aos valores medidos.

Nesse método, é definido um parâmetro R2, cujo valor é definido medindo-se a intensidade dos picos D1, G e D2, segundo a seguinte fórmula:

$$R2 = \frac{D1}{D1 + G + D2}$$

Sendo que G representa o ordenamento entre os planos que compõem um cristal de grafita. Quanto maior esse ordenamento maior o grau de cristalinidade e maior a intensidade de G. Os Picos D1 e D2 são relacionados principalmente a defeitos nessa estrutura assim como a presença de resquícios de material carbonoso, e tendem a apresentar menores picos conforme o maior grau de cristalinidade da grafita.

A seguir, a fórmula em que é calculada a temperatura do pico do metamorfismo que gerou as grafitas a partir do parâmetro R2:

$$T^{\circ} = -445 \times R2 + 641$$

A análise da microspectroscopia raman das seções delgadas foram realizadas e analisadas no Laboratório de Nanotecnologia e Nanobiotecnologia do Instituto de Física da Universidade de Brasília. Foi utilizado um espectrômetro Labram HR Evolution (HORIBA Scientific, Palaiseau, França) equipado com uma grade de 1800 linhas/mm e um detector ccd. As medições foram realizadas com uma fonte de excitação a laser de 532nm com uma fonte de 10mW acoplada a um microscópio OLYMPUS com um objetivo de 50 ×.

Os sinais do Raman foram armazenados em um computador e tratados para que se pudessem identificar os picos. Para cada pré-processamento de espectro foi realizado uma linha de base para subtrair o sinal de fundo, usando uma função de grau 6 no Programa LabSpec®. Foi feito então uma normalização realizada pela área total integrada do espectro utilizando OriginPro®, e a adequação para conhecer a posição, FWHM e área de pico utilizando uma função Pearson VII Amp no programa de computador Peakfit 4.2®

3.3- Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Neste estudo, utilizou-se espectroscopia na região do infravermelho para avaliar a interação no nível de grupos funcionais da grafita.

A Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) consiste basicamente na geração de um interferograma utilizando-se de um interferômetro tipo Michelson ou configuração derivada. Os espectros são obtidos pelo cálculo da transformada de Fourier do referido interferograma. A FTIR é uma técnica de análise em que se coleta o resultado mais rápido, pois em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da radiação infravermelha, a radiação é guiada através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra o sinal medido é o interferograma. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal resulta-se em um espectro idêntico ao da espectroscopia convencional (dispersiva).

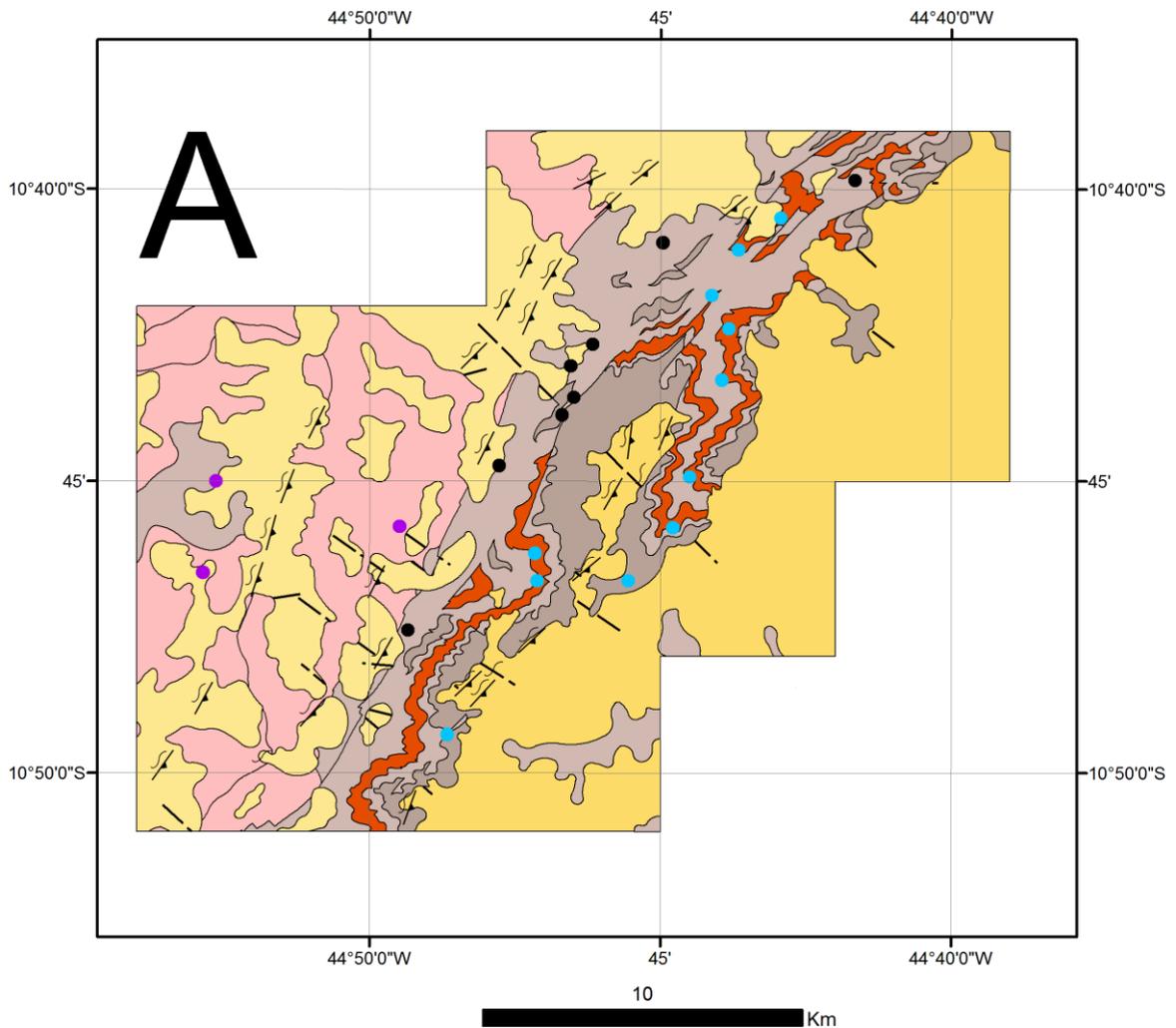
A técnica foi realizada utilizando-se um espectrômetro Bruker (modelo Vertex 70). A análise foi realizada utilizando-se o método de pastilha de KBr em que as amostras são pulverizadas e misturadas a esse sal de maneira que elimine a umidade da amostra. As medidas foram médias acima de 72 exames, que foram feitos em resolução de 4 cm⁻¹ de 400 a 4000 cm⁻¹. O sinal de fundo foi medido em 72 varreduras antes de cada análise. Finalmente, os espectros foram montados usando funções combinadas Gaussiana + Loreziana no programa de computador Peakfit 4.2®

4- Resultados

4.1- Geologia do Grupo Rio Preto

A partir das etapas de campo de reconhecimento regional foi possível elaborar dois mapas geológicos em escala 1:50.000 (Rezende et al., 2017 e Carvalho et al., 2017), representados pelas áreas “A” e “B” nas **Figuras 2 e 3** respectivamente.

O local com a melhor exposição das rochas do Grupo Rio Preto é uma extração de calcário, a Pedreira Cincal, localizada no município de Júlio Borges e próxima ao Povoado Barra do Riacho. Observa-se da base para o topo a presença de metadiamicitio, mármore dolomítico, xisto e xisto grafitoso. Acima desse pacote ocorre uma sucessão de muscovita xistos, xistos manganésíferos, gonditos, muscovita quartzo-xistos e quartzitos finos contendo lentes de rochas ferro-manganésíferas. Essa sequência de litologias são observáveis ao longo de toda a borda da Serra da Tabatinga.



Litotipos

- Cenozoico - aluviões, depósitos eólicos continentais, coberturas detritito-lateríticas
- Grupo Rio Preto (lentes de grafita) - Neoproterozoico
- Grupo Rio Preto - Porção Xistosa
- Grupo Rio Preto - Porção Quartzítica
- Embasamento Arqueano/Paleoproterozoico

Estruturas

- Zona de cisalhamento compressional
- Lineamento estrutural
- Falha extensional

Ocorrências Minerais

- Manganês
- Grafita
- Ferro
- Titânio
- Falha ou fratura aproximada
- Falha transcorrente

Figura 3 – Mapa Geológico em detalhe da Região de Sebastião Barros. Presença de uma camada espessa de grafita, em laranja, que constitui o principal nível grafitoso da região.

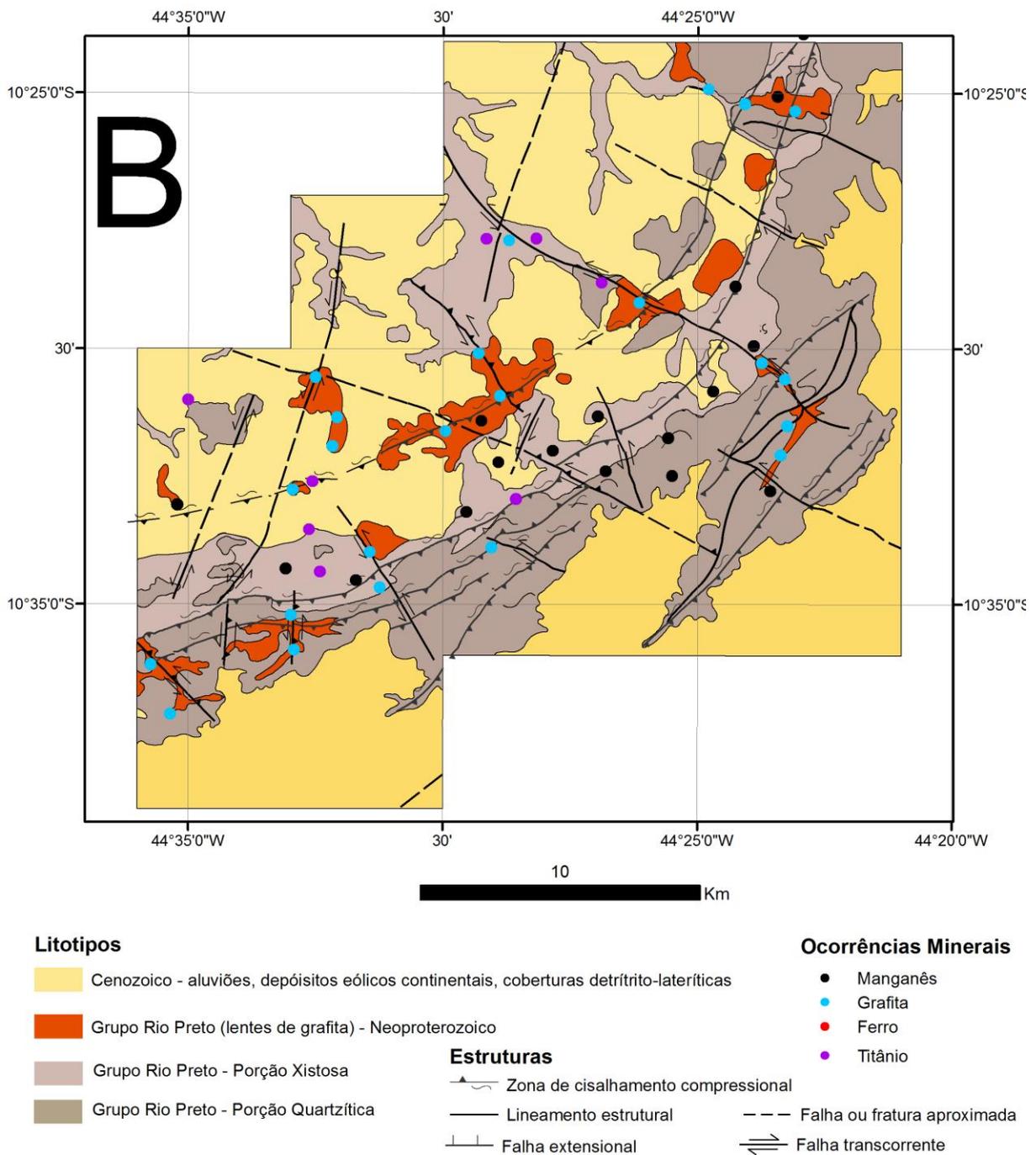


Figura 4 – Mapa Geológico em detalhe da Região de Morrinhos. Presença de uma camada espessa de grafita, em laranja, que constitui o principal nível grafitoso da região.

O pacote de xistos que ocorre sobre os calcários é o litotipo com maior domínio geográfico da região. É composta predominantemente por muscovita-xisto e quartzo-muscovita-xistos finos, com textura lepidoblástica e coloração cinza

prateado. Além de quartzo e muscovita podem ocorrer como minerais acessórios ainda granada, rutilo, ilmenita, biotita, turmalina e limonita. Alguns desses minerais parecem ter sido remobilizados durante o metamorfismo, como por exemplo, os minerais de titânio que ocorrem tanto na forma de cristais submilimétricos imersos na matriz dos xistos, como na forma de cristais decimétricos em veios de quartzo.

A muscovita forma em geral sigmoides e estruturas de peixe. Os xistos contêm duas superfícies de crenulação. Uma delas forma microdobramentos apertados e fechados. Esta crenulação é cortada por outra mais nova que é caracterizada por microdobras suaves e abertas. As rochas do Grupo Rio Preto foram submetidas a um metamorfismo de grau médio manifestado principalmente nas estruturas de deformação como foliação, clivagens, lineações de crenulação e dobras. Há ainda a ocorrência de granada e anfibólio em rochas desse grupo, mostrando que o metamorfismo do grupo atingiu as fácies anfibólito.

Além da unidade xistosa, o Grupo Rio Preto contém também em menor proporção lentes de metadolomitos, xistos ferruginosos, xistos-grafitosos, quartzitos, metasilexitos, gonditos, formações ferríferas e formação manganésíferas. Nessas rochas também conter turmalina, rutilo, ilmenita como acessórios.

As lentes de rochas grafitosas com maiores continuidades laterais ocorrem na porção xistosa do grupo, alguns desses corpos são tão extensos que foram cartografados.

Um dos mais expressivos ocorre na região de Morrinhos, localizada à nordeste da Serra da Tabatinga, na Área de Mapeamento B, próximo ao povoado de Morrinhos e que vai até o município de Sebastião Barros, na Área de Mapeamento A. Esse pacote de grafita ocorre de maneira recorrente em quase toda região e representaria uma camada guia (**Figura 5**) do Grupo. Entre os níveis grafitosos encontrados é também a que apresenta a maior espessura, tanto pode ser cartografado nos dois mapas.

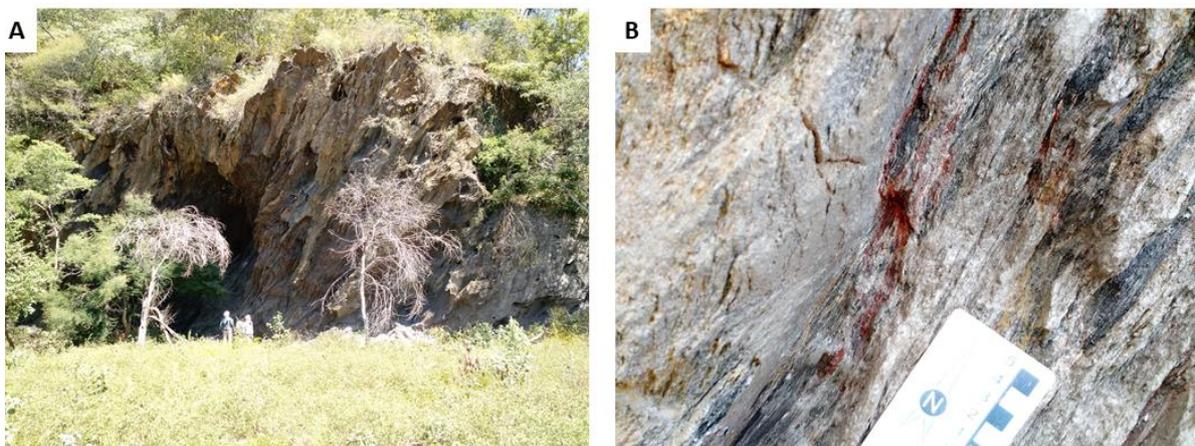


Figura 5 – (A) Morrote de xisto grafitoso na Área Mapeada B que representa o principal nível grafitoso da região e compoem uma camada-guia de grafita dentro do Grupo Rio Preto. (B) Detalhe do onde se vê no xisto os níveis grafitosos intercalados com níveis de óxido de ferro.

Petrograficamente essas rochas são de coloração cinza escuro e apresentam aspecto sedoso ao tato, são classificadas petrograficamente como grafita-muscovita-xistos e grafita-quartzo-muscovita-xistos de granulação fina, textura lepidoblástica e por vezes milonítica. A **Tabela B do Anexo II** contém a composição modal de alguns litotipos da região analisado em microscópio óptico. É recorrente ainda a ocorrência de granada, biotita, rutilo, zircão e allanita. Minerais opacos podem representar cerca 40% de sua composição modal e além da grafita destaca-se a presença de óxidos de ferro e de óxidos de manganês.

Quanto a grafita, em geral tem menos de 1 mm de comprimento, podendo eventualmente apresentar *flake* com até 5 mm de comprimento (**Figura 6A**).

No entanto, nem toda grafita apresenta essa morfologia e o foco da petrografia constituiu justamente em procurar porções que pudessem estar relativamente preservadas da deformação e em que se pudessem observar estruturas de origem orgânica.

Na **Figura 6B** pode se observar a existência de óxidos de ferro em formato de agulhas.

Nas **Figuras 6C, 6D e 6E** representa uma porção do xisto grafitoso em que ocorrem minerais de óxido de ferro, maioria hematita, juntamente com grafita. Nessa seção delgada há a ocorrência de estruturas filamentosas presentes principalmente em meio as porções com ferro.

Nas **Figuras 6F 6G e 6H** pode-se observar outro tipo de estrutura recorrente nas rochas do Grupo Rio Preto. São grãos de formato circular a elípticos, numa estrutura chamada de discos de grafita. Com tamanho bem maior que as estruturas filamentosas, por volta de 20 μm , compatíveis com o tamanho de células de seres procariontes.

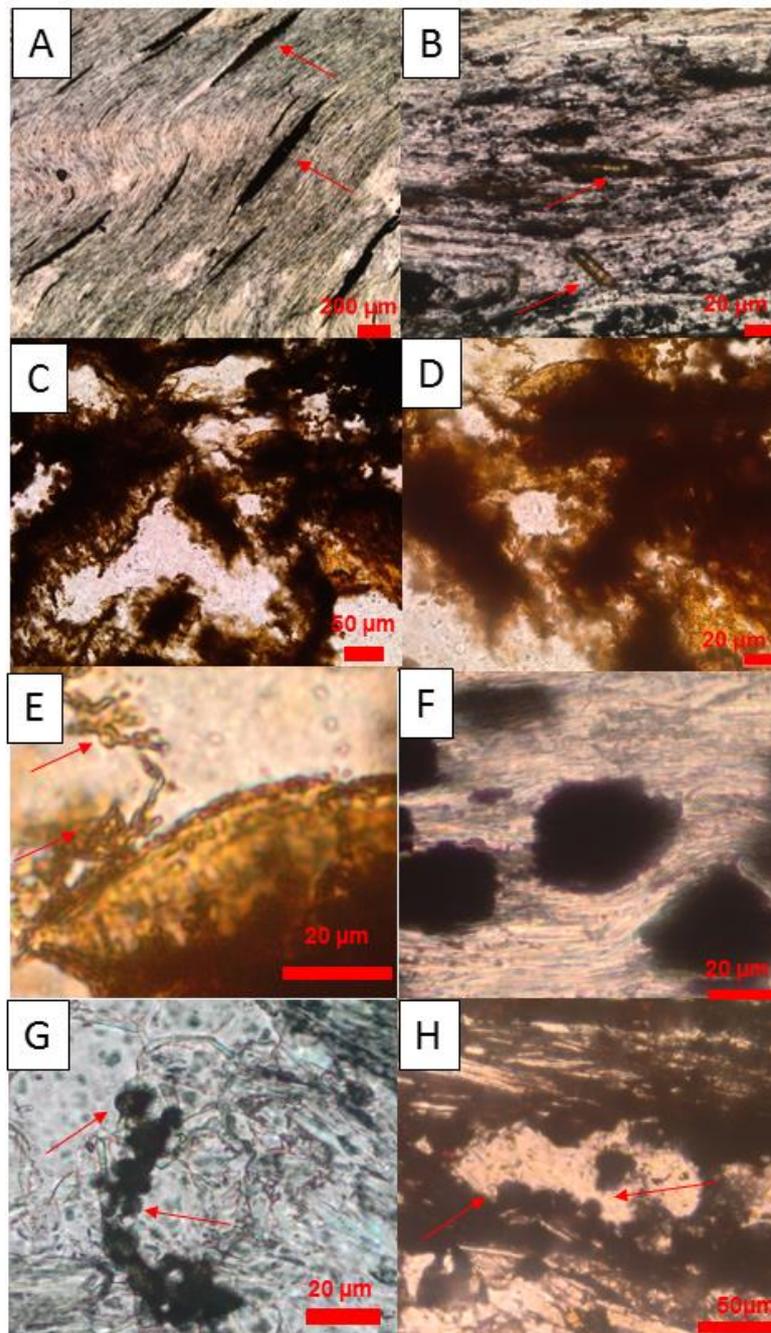


Figura 6 – Estruturas observadas em rochas grafitosas: (A) Exemplo de comum ocorrência de cristal de grafita na forma de flake, estrutura típica oriunda do metamorfismo e da deformação, sem nenhuma conotação orgânica. (RP-132).

(B): Xisto grafitoso apresentando material em formato esférico e estruturas em formato de agulhas, indicado pelas setas (amostra RP-M-32). (D): Rocha contendo óxido de ferro e material carbonoso exibindo formas esféricas e filamentos, a mesma lâmina é vista com maior aumento (E) e (F), sendo nesta última os filamentos estão indicados por setas (amostra RP-304). Este tipo de estrutura pode ser resquício de atividade bacteriológica. A coloração avermelhada indica a presença de óxidos de ferro. (G) e (H): Discos de grafita, amostras RP-129 e RP-10 respectivamente, estruturas que podem representar fragmentos residuais de protistas (Ancritarcas).

4.4 – Isótopos de Carbono

Segundo análises de isotópicos efetuados em xistos grafitosos por O resultado das mostras analisadas (**Tabela 2**) apresentaram valores entre $-24,61 \delta^{13}\text{C}\text{‰}$ e $-26,85 \delta^{13}\text{C}\text{‰}$.

Weiss et al. (1981) ainda relaciona que valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando entre -27 a -16 per mil como sendo de origem orgânica. Ou seja, ainda que não seja possível identificar por isótopos qual tipo de matéria orgânica estaria presente no protólito, é evidente a origem orgânica dos carbonos que copõem os xistos grafitosos do Grupo Rio Preto.

Tabela 2- Resultados para análises de $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ para xistos grafitosos do Grupo Rio Preto

Amostra	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$
RP-11	-25.23
RP-322	-26.85
RP-418	-25.88
RP-452	-24.61

4.5 – Espetrometria Raman

Após o pré-processamento dos dados de todos os espectros, foi calculado o parâmetro R2. Onde o segundo Beyssac et al., (2002) é definido usando $R2 = \frac{D1}{(D1+G+D2)_{area}}$, onde para cada amostra a média de R2 foi de 0,32, 0,31 e 0,30, o que permitiu estimar o pico médio de temperaturas metamórficas regionais de $497,52 \text{ °C}$, $501,39 \text{ °C}$ e $506,21 \text{ °C}$, respectivamente, com auxílio da equação $T(\text{°C}) = -445 \cdot R2 + 641$ (Beyssac et al. 2002), o que de acordo com Kouketsu et al. (2014),

temperaturas entre 400 °C e 650 °C já pode ser caracterizado como a presença de grafita cristalizada.

Na banda D1 (desordem) as amostras RP-S21 e RP-418 apresentaram um ligeiro maior pico de temperatura de metamorfismo, que foi de 501.39°C e 506.21°C respectivamente (**Tabelas 3 e 4.**). Essa temperatura ocasionou nas duas amostras um *shift* para um maior número de onda de 1356.91 cm⁻¹ e 1354.67 cm⁻¹, respectivamente, como mostra **Figura 7 b(i)**. A *FWHM* da banda D1 nas duas amostras diminuíram com maiores temperaturas de metamorfismo para 41.68 cm⁻¹ e 38.36 cm⁻¹, respectivamente, de acordo com a **Figura 7c(iii)**. Portanto, as consequências dos efeitos dessa tênue maior temperatura são mudanças na posição, diminuição da *FWHM* e baixa intensidade, ocasionados pela deformação do modo A1g nas ligações sp³ (C-C) diminuindo assim a desordem na estrutura cristalina.

De toda forma as três amostras apresentaram temperaturas muito semelhantes, mostrando que não houve uma variação significativa do pico de metamorfismo na região de estudo, com as três amostras apresentando registrando uma temperatura média em torno de 501°C, condições de metamorfismo em fácies anfíbolito baixo.

Na banda G (grafita) a posição das amostras RP-11 e RP-S21 se mantiveram em torno de 1581 cm⁻¹ **Tabela 3** e a amostra RP-418 apresentou um deslocamento para um maior número de onda em torno de 1582 cm⁻¹, ocasionado pelo efeito de sua temperatura de metamorfismo ser maior que das demais amostras fig.1.a-b(ii). A *FWHM* das três amostras **Figura 7c(ii)** ficou em torno de 21 cm⁻¹, sendo que a amostra ERR apresentou uma maior *FWHM* de 21.71 cm⁻¹ tab.1. Estas mudanças na banda G, é resultado do stretching no plano do modo E2g de todos os pares de ligações sp² (C=C) dos hidrocarbonetos aromáticos.

A banda D2 (desordem) configura um pico fraco em ~1620 cm⁻¹ que aparece como um ombro ao lado da banda G, relacionada ao stretching das ligações sp² (C=C) dos hidrocarbonetos aromáticos. A posição dos picos das duas grafitas com maior temperatura de metamorfismo (**Tabela 3**) apresentaram um *shift* para um menor número de onda de 1621.49 cm⁻¹ e 1618.58 cm⁻¹ como mostra a **Figura.7b(iii)**. E apresentaram um aumento na *FWHM* com o aumento da temperatura para 17.94 cm⁻¹ e 20.87 cm⁻¹ de acordo com **Figura 7c(i)**.

A razão das áreas de D1/G em cada amostra é <1.0 e um desvio padrão aproximadamente zero (**Tabela 4**). Essa razão diminui de acordo com o aumento da temperatura de metamorfismo de cada amostra **Figura 7d(ii)**, admitindo que a intensidade da banda G é mais forte que a D1 **Figura 7a**. Confirmando que o material carbonáceo é uma grafita cristalizada e não um carbono amorfo, pois materiais deste tipo tem uma razão D1/G >1.0 , com temperaturas metamórficas entre 280-400°C segundo Yui et al, (2014). A razão das áreas de D2/D1 em cada amostra é <1.0 , e um desvio padrão aproximadamente zero (**Tabela 4**). E com o aumento da temperatura de metamorfismo o valor desta razão aumenta segundo **Figura 7 (i)**, pois há um aumento na *FWHM* e na área das amostras RP-S21 e RP-418 devido a uma maior temperatura de metamorfismo.

Conforme os resultados acima, estas grafitas contém porções de hidrocarbonetos alifáticos em sua estrutura de carbono altamente aromática. Com modos de deformação $\delta(\text{C-C})$ da banda D1 referente aos grupos terminais CH_3 (metil) **Figura 7 (a)** que são relacionados ao desequilíbrio na borda dos núcleos aromáticos ou defeitos no plano causados por heteroátomos, e na banda G e D2 **Figura 7 (a)** relacionado aos modos de estiramento $\nu(\text{C=C})$ do anel aromático.

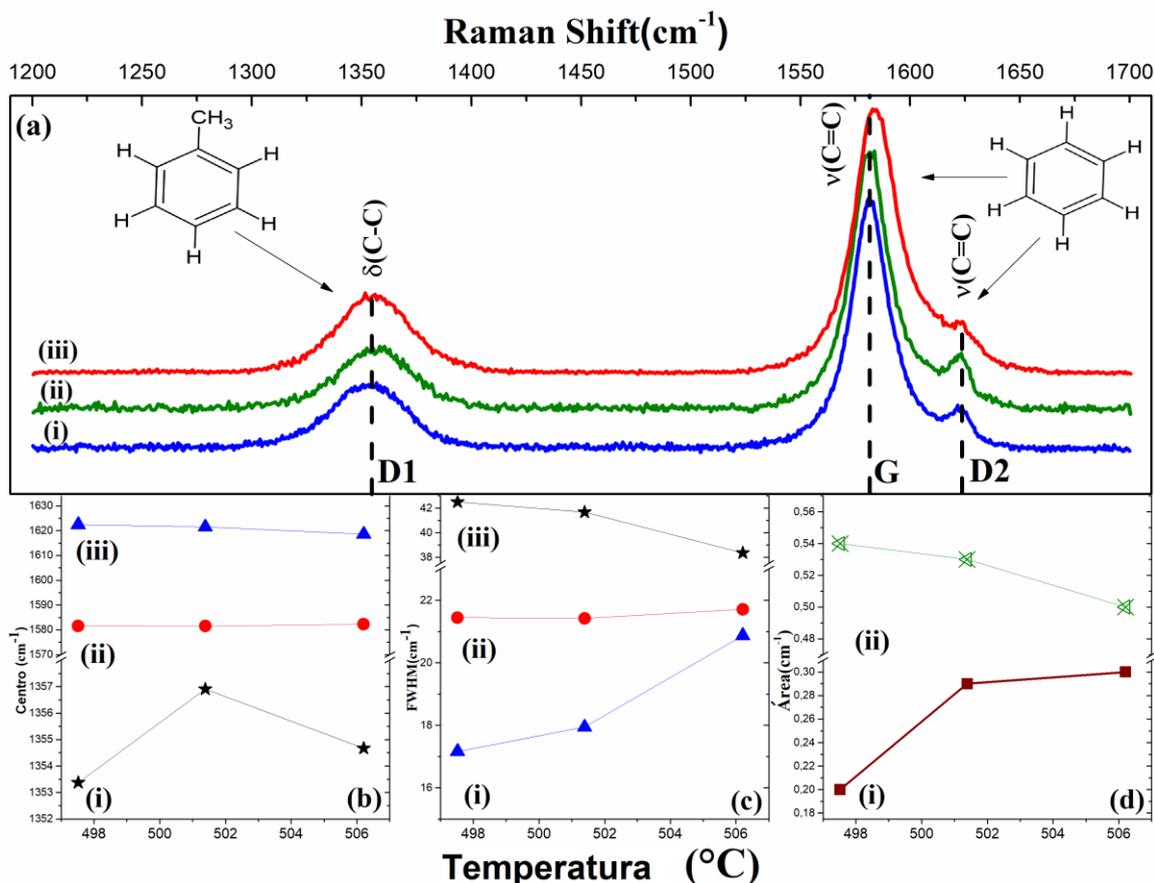


Figura 7: (a) Espectrômetria de Raman média e normalizada pela área de amostras de grafita RP-11 (i), RP-S21 (ii) e RP-418 (iii) na região de primeira ordem. (b) Posição média ou centro, das três amostras e suas respectivas bandas D1 (i), G (ii) e D2 (iii) em função da temperatura. (c) Ponto médio do pico (FWHM) das três amostras e suas respectivas bandas D2 (i), G (ii) e D1 (iii) em função da temperatura. d Razão de área das bandas D2 /D1 (i) e D1/G (ii) em função da temperatura das três amostras.

Tabela 3: Resultados das análises espectrais de Raman. Valores médios (médios) em cm^{-1} e desvios padrão (1σ)

Amostra	D1 Centro	D1 FWHM	G Centro	G FWHM	D2 Centro	D2 FWHM	D2/D1 Área	D1/G Área
RP-11	1353.37 ± 2.75	42.5 ± 2.70	1581.58 ± 0.96	21.44 ± 0.73	1622.43 ± 0.80	17.61 ± 2.26	0.2 ± 0.070	0.54 ± 0.160
RP-S21	1356.91 ± 2.28	41.68 ± 3.1	1581.47 ± 0.60	21.42 ± 1.24	1621.49 ± 1.20	17.94 ± 4.58	0.29 ± 0.140	0.53 ± 0.210
RP-418	1354.67 ± 1.32	38.36 ± 2.21	1582.27 ± 0.41	21.71 ± 1.34	1618.58 ± 5.10	20.87 ± 6.20	0.3 ± 0.130	0.5 ± 0.080

Tabela 4: Parâmetros R2 e média de temperatura com seus desvios padrão, respectivamente.

Amostra	R2 média	R2 Desvio-padrão	Temperatura média	Temperatura desvio-padrão
RP_11	0.32	0.06	497.52	24.50
RP-S21	0.31	0.06	501.39	28.77
RP-418	0.30	0.04	506.21	15.75

4.5 – Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorvância de infravermelho das análises de FTIR com seus respectivos picos destacados estão mostrados na **Figura 8**, bem como uma lista contendo todas assinaturas encontradas estão presentes na **Tabela 5**.

Bandas em torno de 2960 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , são atribuídas a CH_3 alifático assimétrico, CH_2 alifático assimétrico e CH_2 alifático simétrico, respectivamente, embora a banda em torno de 2960 cm^{-1} não tenha sido detectada. A banda larga de 3400 cm^{-1} é provavelmente devido à presença de água molecular dentro dos limites de grão do quartzo microcristalino e / ou inclusões de fluido no quartzo microcristalino submicrônico. Sete bandas de absorção em 1995 cm^{-1} , 1870 cm^{-1} , 1793 cm^{-1} , 1684 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} , 1525 cm^{-1} e 1492 cm^{-1} são devidas a sobretons e combinações de vibrações Si-O e são característicos do quartzo. A faixa de $1400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (trecho Si-O) está saturada devido à espessura (50-80) das seções finas. O carbono medido no xisto grafitoso também mostra bandas infravermelho em 3020 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} , 2625 cm^{-1} e 2525 cm^{-1} , na região $> 2500\text{ cm}^{-1}$ junto com bandas mais saturadas na região de $<1500\text{ cm}^{-1}$ conforme mostrado na figura 2. Há um pico em torno de 1075 cm^{-1} em que é atribuído a esse comprimento de onda a presença de ligações de C-O e a presença de álcoois, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos, anidridos.

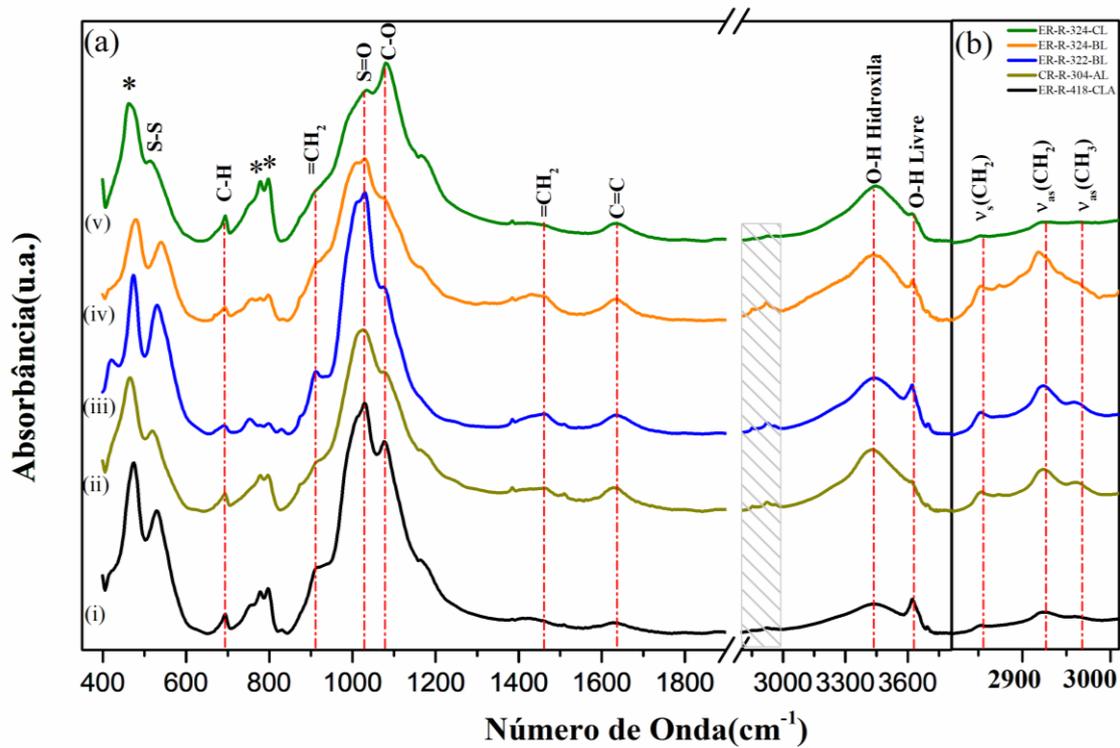


Figura 8 – Espectro das análises por FTIR dos xistos grafitosos do Grupo Rio Preto. Pode-se observar a presença de grupos funcionais orgânicos (metileno, dissulfeto, hidroxila) e o pico em torno de 1075 cm^{-1} típico de ligações C-O presente em ácidos carboxílicos, éteres e ésteres.

Tabela 5 – Resultados das Análises de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Comprimento de onda(cm^{-1})	Assinatura	Referência
472	-----	
534	S-S disulfeto	
689	C-H dobramento fora do plano	
755	C-H dobramento fora do plano	
914	C-H dobramento fora do plano	
1022	Sulfóxido S=O	[1]
1075	C-O alcoóis, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos, anidridos	
1456	Metileno CH_2 bend	Marchall et al., 2005
1637	C=C aromatico stretch	Marchall et al., 2005
2853	Metileno simétrico CH_2 stretch	Marchall et al., 2005; Bonneville et al., 2020
2924	Metileno antisimétrico CH_2 stretch	Marchall et al., 2005; Bonneville et al., 2020
2960	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$	Bonneville et al., 2020
3440	O-H stretch	Marchall et al., 2005
3618	O-H livres	

5– Discussão dos resultados.

Morfologia das grafitas

Estruturas em forma de agulha podem ser relacionadas à ocorrência de ferro junto com matéria orgânica (Gyollai et al., 2014), o que seria muito coerente com os níveis de óxido de ferro que ocorrem em meio as camadas grafitosas. Esse tipo de estrutura também é descrito ocorrendo em rochas grafitosas da China por Yu et al., (2019) que assim como as do Grupo Rio Preto, estão associadas a ocorrências de manganês.

Outro fator importante é a presença de estruturas filamentosas de aproximadamente de $2\mu\text{m}$, dimensões compatíveis com tamanho de células de seres procariontes. Este tipo de morfologia pode ser associada a presença de cianobactérias ((Konhauser et al., 2007).

Segundo Schiffbauer et al., (2007) discos de grafita descritos no Norte da China podem representar vesículas de paredes orgânicas desinfladas oriundas de acritarcas, que foram comprimidas e grafizadas pelo metamorfismo.

CONDICOES DE FORMAÇÃO DA GRAFITA TEMPERATURA ?

As análises de espectroscopias de Raman permitiram uma análise sob uma perspectiva mais quantitativa e registraram uma temperatura de pico de metamorfismo em torno de 501°C, confirmando o metamorfismo regional em fácies anfíbolito a que foram submetidas essas rochas.

Por isso fica a pergunta, ainda assim, é possível afirmar o registro de atividade biológica nos xistos do Grupo Rio Preto?

O ambiente de deposição de um folhelho negro reflete condições de águas calmas, e um ambiente de águas rasas certamente mais propício a uma alta bioprodutividade.

O resultado das análises de C¹³ não foi assertivo em caracterizar o tipo de matéria orgânica que estaria presente no xisto grafitoso, porém os valores anômalos negativos em torno de -25‰ fica evidente a origem orgânica dessa grafita. Outro fator que corrobora com a origem sedimentar é que as análises de Espectroscopia de Raman revelaram a existência e ligações duplas de carbono e de anéis aromáticos. Esse tipo de ligação química não ocorre entre carbonos de grafita, pois durante processo de grafitização forma-se apenas ligações simples, ou seja outros tipos de ligações entre átomos de C provavelmente foram herdados de material orgânico, o que exclui a possibilidade de uma grafita de origem vulcânica.

A presença desses grupos funcionais teoricamente era prevista pela metodologia de Beyssac et al., (2002) uma vez que as bandas D1 e D2 são causadas por defeitos cristalinos, resultantes da presença de material orgânico preservado entre os planos cristalinos da grafita. O papel do Infravermelho (FTIR) foi em fornecer mais dados sobre os grupos funcionais que compõem esse material orgânico.

As análises de FTIR indicaram a presença de várias ligações de carbono-hidrogênio, de metileno, dissulfetos e sulfóxidos o que confirma a presença de

hidrocarbonetos e matéria orgânica nas rochas do Grupo Rio Preto. Merece destaque ainda o pico formado em torno de 1045 cm⁻¹ a que são atribuídas ligações de C-O e a presença de estéres álcoois, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos e anidridos.

A presença desses desses compostos em rochas grafitosas não pode ser tratada como coincidência, uma vez que esses grupos funcionais podem ser comumente encontrados na membranas plasmáticas de células de microorganismos atuais (Konhauser et al., 2007).

Ainda segundo Konhauser et al.,(2007), a presença desses tipos de compostos orgânicos pode afetar as propriedades físico-químicas do meio aquoso e favorecer processos de sorção de metal por conta de mudanças de PH e de Eh. Nesse processo, um grupo funcional ligado a uma célula de um micrororganismo na presença de água forma um ânion orgânico, que causa a liberação H⁺ num fenômeno denominado de desprotonação, expressado pela reação:



A **Figura 9** compara os valores das amostras do Grupo Rio Preto com as assinaturas de diferentes tipos de origem de carbono. Como as amostras apresentam um valor em aproximadamente torno de 25 ‰¹³C, não é possível determinar que tipo de matéria orgânica estivesse presente no protólito da amostra, podendo inclusive existir mais de um tipo de microorganismo na biota existente na bacia do Grupo Rio Preto. Porém, as rochas do Grupo Rio Preto tem uma assinatura isotópica compatível com a presença de algas procariontes e de cianobactérias, o que pode corresponder respectivamente aos discos de grafita e a estrutura filamentosa descrita em lâmina.

Considerando a existência de compostos orgânicos encontrados pela espectroscopia Raman e de Infravermelho (FTIR), e que os xistos grafitosos apresentaram uma assinatura isotópica por volta de -25 ‰¹³C, valor este compatível tanto com matéria orgânica derivada de cianobactérias e algas eucarióticas, o que reforça a origem orgânica para as rochas grafitosas no grupo.

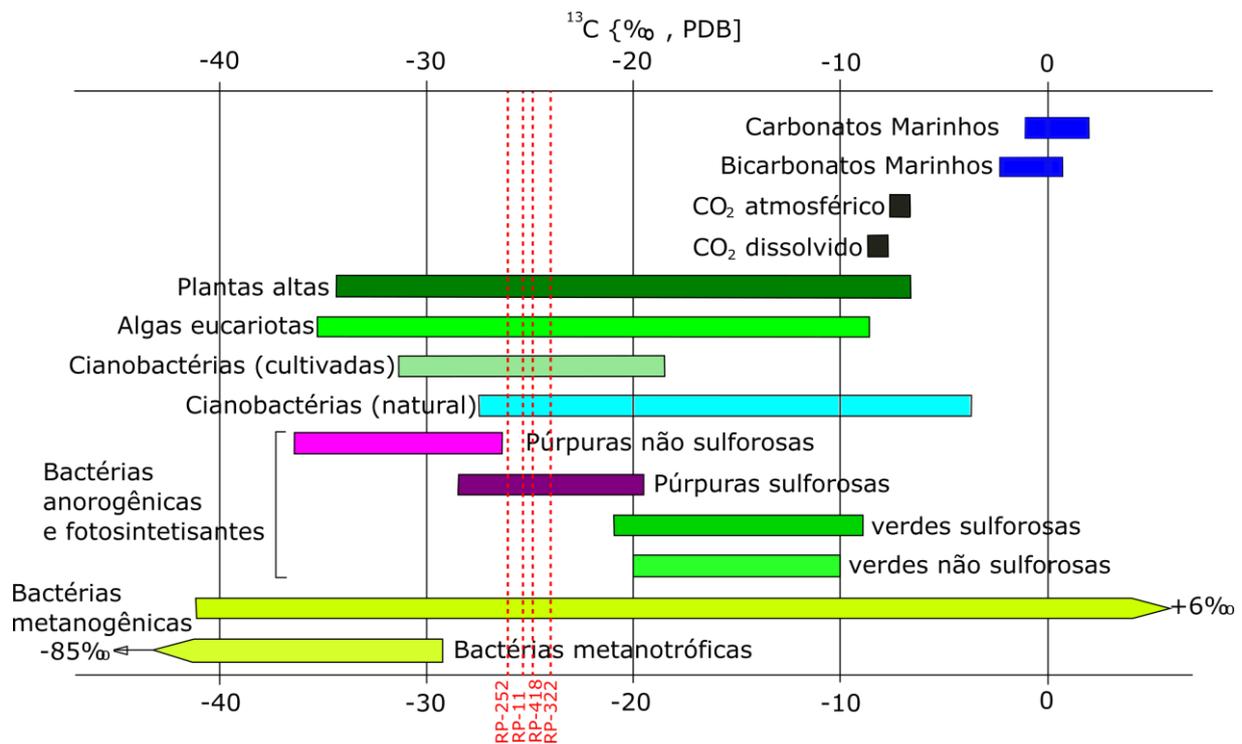


Figura 9 - Relação das amostras do Grupo Rio Preto (traço vermelho) com os valores de isótopo de carbono presente nos diferentes tipos de matéria orgânica (Schidlowski, 2000 e Konhauser, 2007).

A constante presença de óxidos de manganês e de óxido de ferro impregnados nas rochas grafitosas do Grupo Rio Preto pode não ser mera coincidência. Outra característica da interação de microorganismos com ambiente é a fotossíntese e a consequente produção de oxigênio em meio aquoso que também pode favorecer a oxidação de metais. De fato vários trabalhos já relacionaram a precipitação de ferro e manganês com a atividade de microorganismos (Ostwald, 1981; Tazaki, 1992; Kump, 1993; Robb, 2005; Yu et al., 2019).

Ou seja, é provável que a presença de óxido de ferro e manganês junto com grafita nas rochas do Grupo Rio Preto seja evidência da precipitação de metais resultantes do processo de desprotonação (liberação de H^+) combinado com a liberação oxigênio por fotossíntese (**Figura 10**).

Precipitação de metais por influência de microrganismos

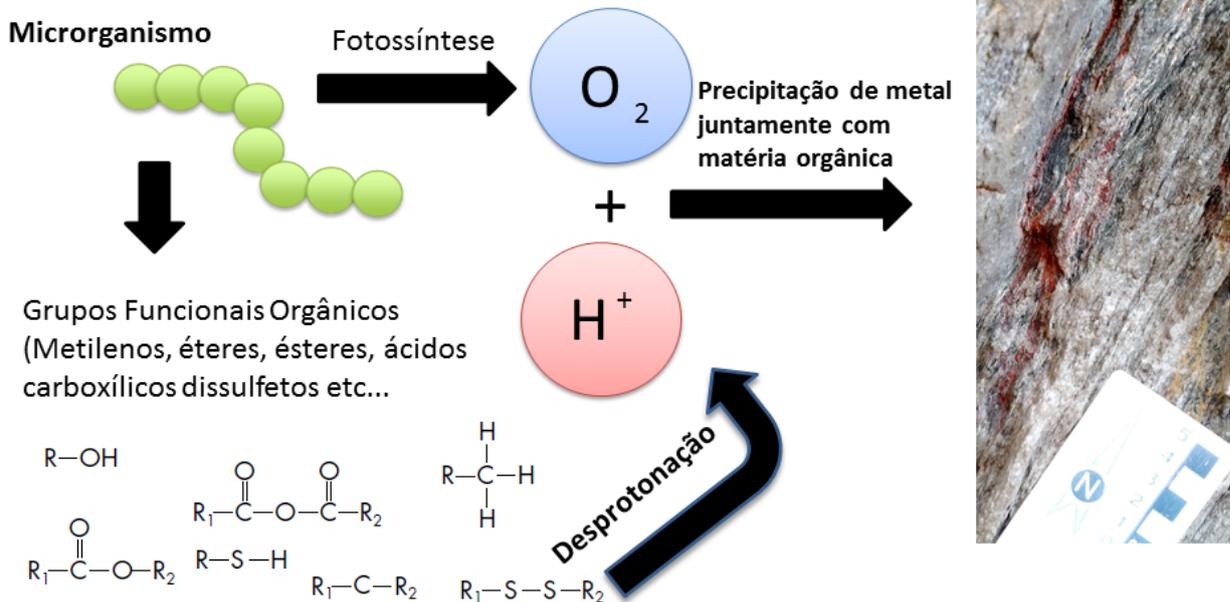


Figura 10- Nas rochas do Grupo Rio Preto foram encontradas estruturas que remetem a microrganismos como a presença óxidos de ferro e manganês juntamente com as ocorrências de grafita (foto). Os microrganismos podem ter liberado oxigênio no meio aquoso por meio da fotossíntese, o que juntamente com o processo de desprotonação pode favorecer a oxidação e precipitação de metais. O processo de desprotonação ocorre devido a liberação de H^+ pelos compostos orgânicos o que faz com que o meio se torne mais ácido, afetando as condições de Ph-eH do ambiente (Konhauser, 2007).

6 – Conclusão

Há indícios de vida pré-cambriana nas rochas metamórficas do Grupo Rio Preto:

- 1- Estruturas de morfologia orgânica e que aparentemente teriam sido preservadas da deformação, como por exemplo, a presença de discos de grafita, estruturas filamentosas e óxidos de ferro em formato de agulhas.

- 2- As análises de Isótopos de C¹³ apresentaram uma assinatura típica de carbono de origem orgânica, num intervalo compatível com vários tipos de matéria orgânica, inclusive de cianobactérias e de algas eucariontes.
- 3- A temperatura de pico de metamorfismo em torno de 501°C segundo dados de espectroscopia Raman. Os valores foram homogêneos e compatíveis com metamorfismo regional em fácies anfíbolito.
- 4- A existência de compostos orgânicos nos xistos grafitosos do Grupo Rio Preto, inclusive a presença de ligações duplas de carbono, anéis aromáticos, metilenos, ligações carbono-oxigênio e dissulfetos.
- 5- A presença constante de óxido de manganês e ferro nas rochas do Grupo Rio Preto pode indicar a influência da atividade biológica por meio da precipitação e oxidação desses metais
- 6- Na Faixa Rio Preto teriam sido preservados Índícios químicos e isotópicos de microorganismos neoproterozoicos em rochas que foram submetidas a um metamorfismo regional em fácies anfíbolito.

7- Referências Bibliográficas

Alcântara, D. D. C. B. G. D., Uhlein, A., Caxito, F. D. A., Dussin, I., & Pedrosa-Soares, A. C., 2017. Stratigraphy, tectonics and detrital zircon U-Pb (LA-ICP-MS) geochronology of the Rio Preto Belt and northern Paramirim corridor, NE, Brazil. *Brazilian Journal of Geology*, 47(2), 261-273.

Alkmim, F.F., Marshak, S., Fonseca, M.A., 2001. Assembling West Gondwana in the Neoproterozoic: Clues from the São Francisco craton region, Brazil. *Geology*, **29**: p. 319-322.

Alkmim, F.F., 2004. O que faz de um cráton um cráton? O Cráton do São Francisco e as revelações almeidianas ao delimitá-lo. In: Mantesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C. D. R., Brito-Neves, B. B. B. *Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*, São Paulo, Beca, 2004, p. 17-34.

Almeida, F. D., Hasui, Y., Brito Neves, B. D., & Fuck, R. A., 1977. Províncias estruturais brasileiras. *Simpósio de Geologia do Nordeste*, 8(1977), 363-391.

Arcanjo, J.B.A., Braz Filho, P.D.A. 2001. *Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil*. Curimatá. Folha SC. 23-Z-A – Corrente. Folha SC.23-Y-B (Parcial) e Xique-Xique. Folha SC.23-Z-B (Parcial) – Escala 1:250.000. Estados da Bahia e do Piauí. Brasília: CPRM, 2001, 80 p.

Aquino, M.R., 2018. Geologia e Recursos Minerais da Folha Curimatá, SC.23-Z-A-II, Estados do Piauí e da Bahia – Escala 1:100.000. *Programa Geologia do Brasil – PGB*, Teresina: CPRM, 2018, 79 p.

Aquino, M.R.; Batista, I. H., 2011. Geologia e recursos minerais da Folha Avelino Lopes - SC.23-Z-A-III, Estados do Piauí e da Bahia, Escala 1:100.000. *Programa Geologia do Brasil – PGB*, Teresina: CPRM, 2011, 88 p.

Barbosa J.S.F. 1982 O manganês do oeste da Bahia. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia, p. 129.

Barbosa J.S.F., Domingues J.M.L. 1996. Texto Explicativo para o mapa Geológico do Estado da Bahia ao Milionésimo. SICM/SGM, Salvador, Bahia, Brasil, 440 pp.

Barros, A.C.P., 2017. Morro Cabeça no Tempo - Folha SC.23-X-C-VI: Estado do Piauí e Bahia. *Carta Geológica, mapa, color, 91, 04x 65,84cm. Escala 1:100.000*. Empreendimento Áreas de Relevante Interesse Mineral – ARIM, Teresina: CPRM, 2017.

Barros, R.A., 2017. Cristalândia do Piauí - Folha SC.23-Y-B-VI: Estados do Piauí e Bahia. *Carta Geológica, mapa, color, 91,04 x 65,84 cm. Escala 1:100.000*. Empreendimento Áreas de Relevante Interesse Mineral – ARIM, Teresina: CPRM, 2017.

Barros, R.A, Caxito, F.A, Egydio-Silva, M., Dantas, E. L., Pinheiro, M. A. P., Rodrigues, J. B., ... & de Sá Freitas, M. (2020). Archean and Paleoproterozoic crustal evolution and evidence for cryptic Paleoproterozoic-Hadean sources of the NW São Francisco Craton, Brazil: Lithochemistry, geochronology, and isotope systematics of the Cristalândia do Piauí Block. *Gondwana Research*, 88, 268-295.

Beyssac, O., Goffé, B., Chopin, C., & Rouzaud, J. N., 2002. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *Journal of metamorphic Geology*, 20(9), 859-871.

Bitencourt, C.N., Cruz, S.C.P., 2017. *Os riftes estateriano e toniano do setor Sul do Aulacógeno do Paramirim, paleoplaca São Francisco-Congo: novos dados, correlações regionais e inversão tectônica*. Dissertation, Instituto de Geociências, Instituto Brasileiro de Informação em Ciência e Tecnologia, Brasília, 128 p.

Brito Neves, B. B. D., 1975. Regionalização geotectônica do Precambriano nordestino (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).

Brito Neves, B. B., & Fuck, R. A..2013. Neoproterozoic evolution of the basement of the South-American platform. *Journal of South American Earth Sciences*, 47, 72-89.

Brito Neves, B. B., Passarelli, C. R., Basei, M. A. S., & dos Santos, E. J., 2003. Idades U-Pb em zircão de alguns granitos clássicos da Província Borborema. *Geologia USP. Série Científica*, 3, 25-38.

Buseck, P. R., & Beyssac, O. (2014). From organic matter to graphite:graphitization.*Elements*, 10, 421–426.

Butterfield, N. J. (2015) .Early evolution of the Eukaryota. *Palaeontology*, v. 58, n. 1, p. 5-17, 2015.

Caxito, F. A., Uhlein, A., Dantas, E. L., Stevenson, R., Salgado, S. S., Dussin, I. A., & da Nóbrega Sial, A., 2016. A complete Wilson Cycle recorded within the Riacho do Pontal Orogen, NE Brazil: Implications for the Neoproterozoic evolution of the Borborema Province at the heart of West Gondwana. *Precambrian Research*, 282, 97-120.

Caxito, F.A, Uhlein, A., Sanglard, J.C.D., Dias, T.G., Mendes, M.D.C.O., 2012. Depositional systems and stratigraphic review proposal of the Rio Preto Fold Belt, northwestern Bahia/southern Piauí. *Revista Brasileira de Geociências*, **42**: 523-538.

Carvalho, C.D.; Barros, A.C.P.; Rezende, D.E.; Souza, F.R.; Broder; Barros, R.A.; Pedrosa Jr., N.C., 2019. *Integração geológica e avaliação do potencial mineral das faixas marginais da borda NW do cráton do São Francisco – subárea Faixa Rio Preto*. Projeto Áreas de Relevante Interesse Mineral, CPRM, 2019.

Carvalho, C.D; Souza, F.R.; Mapa Geológico-Geofísico de Áreas com Pontencial para Grafita – Subárea 2 – Região de Sebastião Barros, PI. Projeto INTEGRAÇÃO GEOLÓGICA E DE RECURSOS MINERAIS DAS FAIXAS MARGINAIS DA BORDA NORTE-NOROESTE DO CRÁTON DO SÃO FRANCISCO SUBÁREA RIO PRETO. Estados do Piauí e Bahia. Teresina: CPRM 2017, 1 mapa color, 74 x 96 cm. Escala 1:50.000.

Caxito, F. D. A., 2010. Evolução tectônica da Faixa Rio Preto, noroeste da Bahia/sul do Piauí (Doctoral dissertation, Masters dissertation, IGC-UFMG).

Caxito, F.D.A, Dantas, E. L., Stevenson, R., & Uhlein, A., 2014. Detrital zircon (U–Pb) and Sm–Nd isotope studies of the provenance and tectonic setting of basins related to collisional orogens: The case of the Rio Preto fold belt on the northwest São Francisco Craton margin, NE Brazil. *Gondwana Research*, 26(2), 741-754.

Caxito, F.D.A, Uhlein, A., Sanglard, J. C. D., Dias, T. G., & Mendes, M. D. C. O., 2012^a. Depositional systems and stratigraphic review proposal of the Rio Preto Fold Belt, northwestern Bahia/southern Piauí. *Revista Brasileira de Geociências*, 42(3), 523-538.

Cui, N., Sun, L., Bagas, L., Xiao, K., Xia, J., 2017. Geological characteristics and analysis of known and undiscovered graphite resources of China. *Ore Geology Reviews*, **91**: 1119-1129, Elsevier, 2017.

Danderfer Filho, A. (2000). *Geologia sedimentar e evolução tectônica do Espinhaço Setentrional*. Estado da Bahia. Doctoral dissertation, Instituto de Geociências da Universidade de Brasília – UNB, Brasília, DF, 2000, 498 p.

Dissanayake, C.B., Chandrajith, R., Boudou, J.P., 2000. Biogenic graphite as a potential geomarker—application to continental reconstructions of Pan-African Gondwana terrains. *Gondwana Research*, **3** (3): 405-413, 2000.

Egydio-Silva M., 1987. *Sistema de dobramentos Rio Preto e suas relações com o Cráton do São Francisco*. Tese de doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 141 p.

Ferrari, A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid state communications*, 143(1-2), 47-57

Foucher, F., Ammar, M. R., & Westall, F. (2015). Revealing the biotic origin of silicified Precambrian carbonaceous microstructures using Raman spectroscopic mapping, a potential method for the detection of microfossils on Mars. *Journal of Raman Spectroscopy*, 46(10), 873-879.

Freitas, M.S., 2014. *Carta Geológica – Escala 1:100.000. Folha SC-23-Z-A-I. Paranaguá*. Programa Geologia do Brasil - PGB. CPRM – Serviço Geológico do Brasil, Ministério das Minas e Energia, Brasília: 2014.

Gyollai, I., Polgári, M., Veres, M., Nagy, S., Popp, F., Mader, D., & Koeberl, C., 2014. Evidence of microbial activity involved with Neoproterozoic postglacial sediments from the Otavi Group, Namibia: a study of Sturtian oolitic carbonate sandstone with spectroscopic methods. *Comm. Nam. Geol. Surv.*, 117-133.

Guimarães, J. T.; Alkimin, F. F.; Cruz, S. C. P. In: Barbosa, J. S. (Coord.) et. al. *Geologia da Bahia, Pesquisa e Atualização*, Salvador: CBPM, Série Publicações especiais, 13, 2012. p. 33 – 85

Igisu, M., Ueno, Y., Shimojima, M., Nakashima, S., Awramik, S. M., Ohta, H., & Maruyama, S. (2009). Micro-FTIR spectroscopic signatures of bacterial lipids in Proterozoic microfossils. *Precambrian Research*, 173(1-4), 19-26.

Knoll, A., Walter, M., Narbonne, G., & CHRISTIE-BLICK, N. I. C. H. O. L. A. S. 2006. The Ediacaran Period: a new addition to the geologic time scale. *Lethaia*, 39(1), 13-30.

Konhauser, K. O., 2009. *Introduction to geomicrobiology*. John Wiley & Sons.

Kouketsu, Y., Mizukami, T., Mori, H., Endo, S., Aoya, M., Hara, H., ... & Wallis, S., 2014. A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width. *Island Arc*, 23(1), 33-50.

Kuleshov, V., 2017. *Isotope Geochemistry: The origin and formation of manganese rocks and ores*. Elsevier.

Kump, L., 1993. *Bacteria forge a new link*. *Nature*, **362** (6423): 790-791, Elsevier, 1993.

Leite, C. M.M., Fróes, R.J.B., 1989. Características petroquímicas do granito alcalino Serra do Meio (Campo Alegre de Lourdes-Bahia). In: *Anais do II Congresso*

Brasileiro de Geoquímica, Sociedade Brasileira de Geoquímica, Rio de Janeiro, 1989, p. 157-161.

Li, Yuan-Hui, 2000. *A compendium of geochemistry: from solar nebula to the human brain*. Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 2000, 475 p.

Ogg, J.G., Ogg, G.M., Gradstein, F.M., 2016. *A concise geologic time scale 2016*. Amsterdam, Elsevier.

Ostwald, J., 1981. Evidence for a biogeochemical origin of the Groote Eylandt manganese ores. *Economic Geology*, 76(3), 556-567.

Rezende, E.S.; Barros, A.C.P.; Mapa Geológico-Geofísico de Áreas com Pontencial para Grafita – Subárea 1 – Região de Morrinhos, Parnaçuá, PI. Projeto INTEGRAÇÃO GEOLÓGICA E DE RECURSOS MINERAIS DAS FAIXAS MARGINAIS DA BORDA NORTE-NOROESTE DO CRÁTON DO SÃO FRANCISCO SUBÁREA RIO PRETO. Estados do Piauí e Bahia. Teresina: CPRM 2017, 1 mapa color, 74 x 96 cm. Escala 1:50.000.

Robb, L. (2013). *Introduction to ore-forming processes*. John Wiley & Sons.

Plá Cid, J. *et al.*, 2000. Paleoproterozoic Anorogenic and Lateorogenic Alkaline Granitic Magmatism from Northeast Brazil. *Precambrian Research*, **104** (1): 47-75, Elsevier, 2000.

Plá Cid, J., 1994. *Granitogênese alcalina de Campo Alegre de Lourdes (Norte da Bahia): petrografia, mineraloquímica e geoquímica*. 1994. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1994.

Plá Cid, J.; Conceição, H., 1993. Magmatismo granítico alcalino na faixa de dobramento Riacho do Pontal, Divisa Bahia-Piauí. In: *Simpósio de Geologia do Nordeste*, 1993, Natal, SBG; INPE, 1993, p. 90-92.

Schidlowski, M., 2000. Carbon isotopes and microbial sediments. In *Microbial sediments* (pp. 84-95). Springer, Berlin, Heidelberg.

Schiffbauer, J. D., Yin, L., Bodnar, R. J., Kaufman, A. J., Meng, F., Hu, J., ... & Xiao, S. (2007). Ultrastructural and geochemical characterization of Archean–Paleoproterozoic graphite particles: implications for recognizing traces of life in highly metamorphosed rocks. *Astrobiology*, 7(4), 684-704.

Schobbenhaus, C. (1996). As tafrogênese superpostas Espinhaço e Santo Onofre, Estado da Bahia. *Revista Brasileira de Geociências*, 26 (4), 265-276, 1996.

Sousa, F.R.; Barros, R.A.; Carvalho, C.D.; Rezende, E.S.; Brod, E.R.; Barros, A.C.P.; Pedrosa Jr., N.C., 2017. Áreas de relevante interesse mineral. Integração geológica e de recursos minerais das faixas marginais da Borda Norte-Nordeste do Cráton São Francisco - Subárea Rio Preto. *Mapa de Integração Geológica - Escala 1:250.000*, Ministério das Minas e Energia, CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 2017.

Sousa, F.R.M. (org.), Freitas, M.S., Virgens Neto, J., 2017. Geologia e Recursos Minerais das folhas Paranaguá (SC.23-Z-A-I); Rio Paraim (SC.23-Z-A-IV) e Mansidão (SC.23-Z-A-V): estados do Piauí e Bahia. *Mapeamento Geológico. Escala 1:100.000*, Repositório Institucional de Geociências - CPRM, 2017.

Stephenson, R., & Schellart, W. P. (2010). The Black Sea back-arc basin: insights to its origin from geodynamic models of modern analogues. Geological Society, London, Special Publications, 340(1), 11-21.

Tazaki, K., Ferris, F.G., Wiese, R.G., Fyfe, W.S., 1992. Iron and graphite associated with fossil bacteria in chert. *Chemical Geology*, **95** (3-4), 313-325, Elsevier, 1992.

Trompette R.R. 1994. *Geology of Western Gondwana (2000-500 Ma): Pan-African-Brasiliano aggregation of South America and Africa*. CRC Press, 1994, 364 p.

Trompette, R., de Alvarenga, C.J.S., Walde, D. (1998). Geological evolution of the Neoproterozoic Corumbágraben system (Brazil). Depositional context of the stratified Fe and Mn ores of the Jacadigo Group. *Journal of South American Earth Sciences*, **11** (6), 587-597, Elsevier, 1998.

Uhlein, A., Egydio-Silva, M., Caxito, F.A., Sanglard, J.C.D., Suckau, G.L., Mendes, M. C.O. Uhlein, G.J., 2008. As faixas dobradas da margem norte do Cráton do São Francisco: estratigrafia e tectônica. *Congresso Brasileiro de Geologia* (Vol. 44, p. 6), 2008.

Van Zuilen, M. A., Arrhenius, G., 1999. Trace metals in graphite, potential chemofossils in highly altered rocks. In: *Abstracts of papers of the American chemical society*, (Vol. 217, pp. U843-U843). 1155 16TH St, NW, Washington DC, USA, American Chemical Society, 1999.

Yu, W., Polgári, M., Gyollai, I., Fintor, K., Szabó, M., Kovács, I., ... & Zhou, Q., 2019. Microbial metallogenesis of Cryogenian manganese ore deposits in South China. *Precambrian Research*, **322**, 122-135.

Weis, P.L., Friedman, I., Gleason, J.P., 1981. The origin of epigenetic graphite: evidence from isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45** (12), 2325-2332, 1981.

Zhao, J. H., Zhou, M. F., Yan, D. P., Zheng, J. P., & Li, J. W., 2011. Reappraisal of the ages of Neoproterozoic strata in South China: no connection with the Grenvillian orogeny. *Geology*, 39(4), 299-302.

6 - Conclusões Gerais

A Faixa Rio Preto contém ocorrências e depósitos de manganês metamórficos e com composição de óxidos e silicatos. O manganês provavelmente é do tipo hidrotermal-sedimentar, tendo se formado numa bacia de ambiente exalativo.

A grafita provavelmente é origem orgânica, devido a características isotópicas e texturais, como supostas estruturas biogênicas e possivelmente relacionada à um protólito de folhelho negro.

Existe a possibilidade de que o manganês da Faixa Rio Preto esteja relacionado aos eventos de glaciação do neoproterozoico que teria produzido um ambiente anóxico. Essa possibilidade se dá devido a características do diamictito do Grupo Rio Preto que apresenta seixos pingados, clastos em “formato de ferro de engomar” e estrias.

O diamictito é sotposto por camadas contendo metacarbonato com pirita, xistos grafitosos, além de rochas manganêsíferas. É possível relacionar essas rochas a um degelo, com elevação do nível do mar. A ressurgência teria trazido ferro e manganês dissolvido para um ambiente mais raso com aporte de águas mais oxigenadas, o que teria resultado na deposição de manganês, ferro e pirita em um ambiente marinho raso já que as rochas manganêsíferas apresentam características texturais, mineralógicas e químicas que indicam a deposição num ambiente marinho raso com influencia terrígena.

As rochas manganêsíferas da Faixa Rio Preto apresentam elevados teores de elementos terras raras, inclusive para fins econômicos e essa característica pode estar relacionada à presença de nódulos polimetálicos.

A litoquímica também indica uma contribuição de água doce no ambiente de deposição das rochas manganêsíferas, o que é mais um indicativo de ambiente marinho raso.

O ambiente hidrotermal-exalativo e a quantidade de sulfeto em xistos e metacarbonatos permitem inferir a influência de uma atividade vulcânica na sedimentação. Essa influencia pode ter sido causado devido à conexão da bacia do Rio Preto com a bacia precursora do Grupo Santo Onofre

As rochas supracrustais dos grupos Rio Preto e Santo Onofre ainda apresentam um padrão de proveniência mista e apresentam sedimentos com proveniência tanto do Cráton São Francisco como do Orógeno Cariris Velhos. As deposições do manganês e dos folhelhos negros podem estar relacionadas a uma

bacia restrita, comum a outros depósitos do neoproterozoico. É possível que a abertura da bacia precursora da Faixa Rio Preto tenha sido provocada pelos arcos que se formaram na Província Borborema no início do neoproterozoico.

As rochas grafitosas foram submetidas a um pico de metamorfismo em torno de 501 °C, o que permite inferir que foram geradas em fácies anfibolito.

Apesar do metamorfismo foram encontradas estruturas de supostos microorganismos, entre eles ancríscaras e cianobactérias. A espectroscopia Raman e o Infravermelho permitiu identificar grupos funcionais orgânicos presentes também na membrana celular de microorganismos.

Os valores de isótopos de C¹³ são compatíveis com uma matéria orgânica derivada de cianobactérias e de algas eucariontes unicelular.

É muito provável que a atividade orgânica desses microorganismos tenha influenciado a deposição de metal na bacia, o que explicaria a presença de óxidos de ferro e manganês em meio aos xistos grafitosos.

Os resultados sugerem que há indícios de vida pré-cambriana nas amostras do Grupo Rio Preto.

Referências Bibliográficas

Alcântara, D. D. C. B. G. D., Uhlein, A., Caxito, F. D. A., Dussin, I., & Pedrosa-Soares, A. C., 2017. Stratigraphy, tectonics and detrital zircon U-Pb (LA-ICP-MS) geochronology of the Rio Preto Belt and northern Paramirim corridor, NE, Brazil. *Brazilian Journal of Geology*, 47(2), 261-273.

Alkmim, F.F., Marshak, S., Fonseca, M.A., 2001. Assembling West Gondwana in the Neoproterozoic: Clues from the São Francisco craton region, Brazil. *Geology*, **29**: p. 319-322.

Alkmim, F.F., 2004. O que faz de um cráton um cráton? O Cráton do São Francisco e as revelações almeidianas ao delimitá-lo. In: Mantesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C. D. R., Brito-Neves, B. B. B. *Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*, São Paulo, Beca, 2004, p. 17-34.

Almeida, F. D., Hasui, Y., Brito Neves, B. D., & Fuck, R. A., 1977. Províncias estruturais brasileiras. Simpósio de Geologia do Nordeste, 8(1977), 363-391.

Almeida, F.D., Hasui, Y., de Brito Neves, B. B., & Fuck, R. A. (1981). Brazilian structural provinces: an introduction. *Earth-Science Reviews*, **17**(1-2), 1-29.

Andrade Filho, E.L. de; Neves, J.P. das; Guimarães, J.T. (Orgs.). Santa Rita de Cássia, Folha SC.23- Z-C, Formosa do Rio Preto, Folha SC.23- Y-D; estados da Bahia e Tocantins. Texto e mapas. Salvador: CPRM, 1994. 49 p.il. 2 mapas. (Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil).

Arcanjo, J.B.A., Braz Filho, P.D.A. 2001. *Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil*. Curimatá. Folha SC. 23-Z-A – Corrente. Folha SC.23-Y-B (Parcial) e Xique-Xique. Folha SC.23-Z-B (Parcial) – Escala 1:250.000. Estados da Bahia e do Piauí. Brasília: CPRM, 2001, 80 p.

Aquino, M.R., 2018. Geologia e Recursos Minerais da Folha Curimatá, SC.23-Z-A-II, Estados do Piauí e da Bahia – Escala 1:100.000. *Programa Geologia do Brasil – PGB*, Teresina: CPRM, 2018, 79 p.

Aquino, M.R.; Batista, I. H., 2011. Geologia e recursos minerais da Folha Avelino Lopes - SC.23-Z-A-III, Estados do Piauí e da Bahia, Escala 1:100.000. *Programa Geologia do Brasil – PGB*, Teresina: CPRM, 2011, 88 p.

Assine M.L. & Vesely F.F., 2008. Ambientes Glaciais. In: Silva A.J.C.L.P., Aragão M.A.N.F., Magalhães A.J.C. (org.). *Ambientes de Sedimentação Siliciclástica do Brasil*. Beca, p. 24-51.

Babinski, M., Pedrosa-Soares, A. C., Trindade, R. I. F. D., Martins, M., Noce, C. M., & Liu, D. (2012). Neoproterozoic glacial deposits from the Araçuaí orogen, Brazil: Age, provenance and correlations with the São Francisco craton and West Congo belt. *Gondwana Research*, 21(2-3), 451-465.

Barbosa J.S.F. 1982 O manganês do oeste da Bahia. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia, p. 129.

Barbosa, O., Batista, M.B., 1971 Projeto Leste do Tocantins/Oeste do Rio São Francisco: relatório de fotointerpretação preliminar. Fase II. Petrópolis: PRO SPEC., 37p. Convênio DNPM/CPRM/PRO SPEC.

Barbosa J.S.F., Domingues J.M.L. 1996. Texto Explicativo para o mapa Geológico do Estado da Bahia ao Milionésimo. SICM/SGM, Salvador, Bahia, Brasil, 440 pp.

Barros, A.C.P., 2017. Morro Cabeça no Tempo - Folha SC.23-X-C-VI: Estado do Piauí e Bahia. *Carta Geológica, mapa, color, 91, 04x 65,84cm. Escala 1:100.000.* Empreendimento Áreas de Relevante Interesse Mineral – ARIM, Teresina: CPRM, 2017.

Barros, R.A., 2017. Cristalândia do Piauí - Folha SC.23-Y-B-VI: Estados do Piauí e Bahia. *Carta Geológica, mapa, color, 91,04 x 65,84 cm. Escala 1:100.000.* Empreendimento Áreas de Relevante Interesse Mineral – ARIM, Teresina: CPRM, 2017.

Barros, R.A, Caxito, F.A, Egydio-Silva, M., Dantas, E. L., Pinheiro, M. A. P., Rodrigues, J. B., ... & de Sá Freitas, M. (2020). Archean and Paleoproterozoic crustal evolution and evidence for cryptic Paleoarchean-Hadean sources of the NW São Francisco Craton, Brazil: Lithochemistry, geochronology, and isotope systematics of the Cristalândia do Piauí Block. *Gondwana Research*, 88, 268-295.

Baldwin, G.J., Turner, E.C., Kamber, B.S., 2012. A new depositional model for glaciogenic Neoproterozoic iron formation: insights from the chemostratigraphy and basin configuration of the Rapitan iron formation. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 49: 455-476, NRC Research Press, 2012.

Beukes, N. J., & Gutzmer, J., 1996. A volcanic-exhalative origin for the world's largest (Kalahari) manganese field. *Mineralium Deposita*, 31(3), 242-245.

Beyssac, O., Goffé, B., Chopin, C., & Rouzaud, J. N., 2002. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *Journal of metamorphic Geology*, 20(9), 859-871.

Benning, L.G., Wilkin, R.T., Barnes, H.L., 2000. *Reaction pathways in the Fe–S system below 100 degree C.* *Chemical Geology*, 2000, 167(1-2), p. 25-51.

Biondi, J.C., Lopez, M., 2017. Urucum Neoproterozoic–Cambrian manganese deposits (MS, Brazil): Biogenic participation in the ore genesis, geology, geochemistry, and depositional environment. *Ore Geology Reviews*, Elsevier, 2017, 91, p. 335-386.

Bitencourt, C.N., Cruz, S.C.P., 2017. *Os riftes estateriano e toniano do setor Sul do Aulacógeno do Paramirim, paleoplaca São Francisco-Congo: novos dados, correlações regionais e inversão tectônica.* Dissertation, Instituto de Geociências, Instituto Brasileiro de Informação em Ciência e Tecnologia, Brasília, 128 p.

Brito Neves, B. B. D., 1975. Regionalização geotectônica do Precambriano nordestino (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).

Brito Neves, B. B., Fuck, R. A., & Cordani, U. G., 1984. Influence of basement structures on the evolution of the major sedimentary basins of Brazil: a case of tectonic heritage. *Journal of Geodynamics*, 1(3-5), 495-510.

Brito Neves, B. B., Jardim de Sá, M., Nilson, A. A., & Botelho, N. 1995. A TAFROGÊNESE ESTATERIANA NOS BLOCOS PALEOPROTEROZÓICOS DA AMÉRICA DO SUL E PROCESSOS SUSEQÜENTES. *Geonomos*.

Brito Neves, B. B., & Fuck, R. A..2013. Neoproterozoic evolution of the basement of the South-American platform. *Journal of South American Earth Sciences*, 47, 72-89.

Brito Neves, B. B., Fuck, R. A., & Pimentel, M. M. (2014). The Brasiliano collage in South America: a review. *Brazilian Journal of Geology*, 44(3), 493-518.

Brito Neves, B. B. de, Santos, E. J., & Van Schmus, W. R. (2000). Tectonic history of the Borborema province, northeastern Brazil. In *Tectonic evolution of South America*. Rio de Janeiro.

Brito Neves, B. B., Passarelli, C. R., Basei, M. A. S., & dos Santos, E. J., 2003. Idades U-Pb em zircão de alguns granitos clássicos da Província Borborema. *Geologia USP. Série Científica*, 3, 25-38.

Bonatti, E., 1972. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits. *Ferromanganese deposits on the ocean floor*.

Boström, K., 1983. Genesis of Ferromanganese Deposits-Diagnostic Criteria for Recent and Old Deposits. **12**: 473-489. In: Rona, P.A., Boström, K., Laubier, L., Smith Jr. K. L. (eds), 1983. *Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers. NATO Conference Series (IV Marine Sciences)*, **12**: Springer, Boston, MA, 1983.

Boulton, G.S., 1990. Sedimentary and sea level changes during glacial cycles and their control on glacial marine facies architecture. In: J.A. Dowdeswell & J.D. Scourse (ed.) *Glacial marine Environments: processes and sediments*. Geol. Society. p. 15-52.

Bouma, A. H., 1962. *Sedimentology of Some Flysch Deposits*. Elsevier, Amsterdam.

Buseck, P. R., & Beyssac, O. (2014). From organic matter to graphite:graphitization.*Elements*, 10, 421–426.

Butterfield, N. J. (2015) .Early evolution of the Eukaryota. *Palaeontology*, v. 58, n. 1, p. 5-17, 2015.

Calvert, S.E., Pedersen, T.F., 1996. Sedimentary geochemistry of manganese; implications for the environment of formation of manganese black shales. *Economic Geology*, **91**(1): 36-47, Vancouver, Canadá, 1996.

Carvalho, C.D.; Barros, A.C.P.; Rezende, D.E.; Souza, F.R.; Broder; Barros, R.A.; Pedrosa Jr., N.C., 2019. *Integração geológica e avaliação do potencial mineral das faixas marginais da borda NW do cráton do São Francisco – subárea Faixa Rio Preto*. Projeto Áreas de Relevante Interesse Mineral, CPRM, 2019.

Carvalho, C.D; Souza, F.R.; Mapa Geológico-Geofísico de Áreas com Pontencial para Grafita – Subárea 2 – Região de Sebastião Barros, PI. Projeto INTEGRAÇÃO GEOLÓGICA E DE RECURSOS MINERAIS DAS FAIXAS MARGINAIS DA BORDA NORTE-NOROESTE DO CRÁTON DO SÃO FRANCISCO SUBÁREA RIO PRETO. Estados do Piauí e Bahia. Teresina: CPRM 2017, 1 mapa color, 74 x 96 cm. Escala 1:50.000.

Caxito, F. A., Uhlein, A., Dantas, E. L., Stevenson, R., Salgado, S. S., Dussin, I. A., & da Nóbrega Sial, A., 2016. A complete Wilson Cycle recorded within the Riacho do Pontal Orogen, NE Brazil: Implications for the Neoproterozoic evolution of the Borborema Province at the heart of West Gondwana. *Precambrian Research*, 282, 97-120.

Caxito, F. D. A., 2010. Evolução tectônica da Faixa Rio Preto, noroeste da Bahia/sul do Piauí (Doctoral dissertation, Masters dissertation, IGC-UFMG).

Caxito, F.D.A, Dantas, E. L., Stevenson, R., & Uhlein, A., 2014. Detrital zircon (U–Pb) and Sm–Nd isotope studies of the provenance and tectonic setting of basins related to collisional orogens: The case of the Rio Preto fold belt on the northwest São Francisco Craton margin, NE Brazil. *Gondwana Research*, 26(2), 741-754.

Caxito, F.D.A, Uhlein, A., Sanglard, J. C. D., Dias, T. G., & Mendes, M. D. C. O., 2012^a. Depositional systems and stratigraphic review proposal of the Rio Preto Fold Belt, northwestern Bahia/southern Piauí. *Revista Brasileira de Geociências*, 42(3), 523-538.

Caxito, F.D.A, Halverson, G. P., Uhlein, A., Stevenson, R., Dias, T. G., & Uhlein, G. J. 2012^b. Marinoan glaciation in east central Brazil. *Precambrian Research*, 200, 38-58.

Chalmin, E., Vignaud, C., Salomon, H., Farges, F., Susini, J., Menu, M., 2006. Minerals discovered in Paleolithic black pigments by transmission electron microscopy and micro-X-ray absorption near-edge structure. *Applied Physics A*, **83**: 213-218, Springer-Verlag, France, 2006.

Chaves, A.D.O, Ernst, R. E., Söderlund, U., Wang, X., & Naeraa, T., 2019. The 920–900 Ma Bahia-Gangila LIP of the São Francisco and Congo cratons and link with Dashigou-Chulan LIP of North China craton: New insights from U-Pb geochronology and geochemistry. *Precambrian Research*, 329, 124-137.

Conrad, T. A., Nielsen, S. G., Peucker-Ehrenbrink, B., Blusztajn, J., Winslow, D., Hein, J. R., & Paytan, A., 2017. Reconstructing the Evolution of the Submarine Monterey Canyon System From Os, Nd, and Pb Isotopes in Hydrogenetic Fe-Mn Crusts. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **18**(11), 3946-3963.

Cornell, D. H., & Schütte, S. S., 1995. A volcanic-exhalative origin for the world's largest (Kalahari) manganese field. *Mineralium Deposita*, **30**(2), 146-151.

Cox, G.M., Halverson, G.P., Minarik, W.G., Le Heron, D.P., Macdonald, F.A., Bellefroid, E.J., Strauss, J.V., 2013. Neoproterozoic iron formation: An evaluation of

its temporal, environmental and tectonic significance. *Chemical Geology*, **362**: 232-249, 2013.

Cronan, D. S., 1980. Bischoff and (DZ) Piper, Editors. Marine Geology and Oceanography of the Pacific Manganese Nodule Province (Marine Science, vol. 9). New York and London (Plenum Press), 1979. xii+ 842 pp., 297 figs., 6 microfiche cards (in pocket on inside back cover). Price \$49.50. *Mineralogical Magazine*, **43**(331), 956-957.

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

Cui, N., Sun, L., Bagas, L., Xiao, K., Xia, J., 2017. Geological characteristics and analysis of known and undiscovered graphite resources of China. *Ore Geology Reviews*, **91**: 1119-1129, Elsevier, 2017.

Danderfer Filho, A. (2000). *Geologia sedimentar e evolução tectônica do Espinhaço Setentrional*. Estado da Bahia. Doctoral dissertation, Instituto de Geociências da Universidade de Brasília – UNB, Brasília, DF, 2000, 498 p.

Danderfer Filho A., De Waele B., Pedreira A., Nalini H.A., 2009. New geochronological constraints on the geological evolution of Espinhaço basin within the São Francisco Craton—Brazil. *Precambrian Research*, **170**:116-128

Debelmas, J. & Mascle, G. 1991. Les grandes structures géologiques. Masson, 299 p.

DePaolo, D. J., 1981. A neodymium and strontium isotopic study of the Mesozoic calc-alkaline granitic batholiths of the Sierra Nevada and Peninsular Ranges, California. *Journal of Geophysical Research*, **86**: 10470-10488, 1981.

Delgado I.M., *et al*, 2003. Geotectônica do Escudo Atlântico. In: Bizzi L.A., Schobbenhaus C., Vidoti R.M., Gonçalves J.H. (eds.) *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil*, Brasília: CPRM - Serviço Geológico do Brasil, p. 227-334, 2003.

Dissanayake, C.B., Chandrajith, R., Boudou, J.P., 2000. Biogenic graphite as a potential geomarker—application to continental reconstructions of Pan-African Gondwana terrains. *Gondwana Research*, **3** (3): 405-413, 2000.

Dymond, J., Suess, E., Lyle, M., 1992. Barium in deep-sea sediment: A geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, **7** (3): 163-181.

Egydio-Silva M., 1987. *Sistema de dobramentos Rio Preto e suas relações com o Cráton do São Francisco*. Tese de doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 141 p.

Ernst, R. E., & Buchan, K. L., 1997. Giant radiating dyke swarms: their use in identifying pre-Mesozoic large igneous provinces and mantle plumes. *Geophysical Monograph-American Geophysical Union*, **100**, 297-334.

Evans, D. A. D., Trindade, R. I. F., Catelani, E. L., D'Agrella-Filho, M. S., Heaman, L. M., Oliveira, E. P., ... & Salminen, J. M., 2016. Return to Rodinia? Moderate to high palaeolatitude of the São Francisco/Congo craton at 920 Ma. *Geological Society, London, Special Publications*, 424(1), 167-190.

Feng, D., Chen, D., Peckmann, J., & Bohrmann, G., 2010. Authigenic carbonates from methane seeps of the northern Congo fan: microbial formation mechanism. *Marine and Petroleum Geology*, 27(4), 748-756.

Ferrari, A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid state communications*, 143(1-2), 47-57

Foucher, F., Ammar, M. R., & Westall, F. (2015). Revealing the biotic origin of silicified Precambrian carbonaceous microstructures using Raman spectroscopic mapping, a potential method for the detection of microfossils on Mars. *Journal of Raman Spectroscopy*, 46(10), 873-879.

Force, E. R., & Maynard, J. B., 1991. Manganese: syngenetic deposits on the margins of anoxic basins. *Rev Econ Geol*, 5, 147-156.

Freitas, M.S., 2014. *Carta Geológica – Escala 1:100.000. Folha SC-23-Z-A-I. Paranaguá*. Programa Geologia do Brasil - PGB. CPRM – Serviço Geológico do Brasil, Ministério das Minas e Energia, Brasília: 2014.

Gao, Junbo, *et al.*, 2018. Genesis of Permian sedimentary manganese deposits in Zunyi, Guizhou Province, SW China: Constraints from geology and elemental geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, **192** (2018): 142–154, Elsevier, 2018.

Gonçalves Dias, T.; Mendes, M. C. O., 2008 *Geologia da Faixa Rio Preto entre Formosa do Rio Preto e Malhadinha, Bahia*. (Trabalho de Graduação) – UFMG, Belo Horizonte, 2008.

Gómez, J., Schobbenhaus, C. & Montes, N.E., compilers. 2019. Geological Map of South America 2019. Scale 1:5 000 000. Commission for the Geological Map of the World (CGMW), Colombian Geological Survey and Geological Survey of Brazil. Paris

Gorjan, P., Veevers, J. J., & Walter, M. R., 2000. Neoproterozoic sulfur-isotope variation in Australia and global implications. *Precambrian Research*, **100**(1-3), 151-179.

Guimaraes, I. P., Maria de Fatima, L., Lages, G. D. A., da Silva Filho, A. F., Santos, L., & Brasilino, R. G., 2016. Tonian granitic magmatism of the Borborema Province, NE Brazil: A review. *Journal of South American Earth Sciences*, **68**, 97-112.

Guimarães, J. T.; Alkimin, F. F.; Cruz, S. C. P. In: Barbosa, J. S. (Coord.) et. al. *Geologia da Bahia, Pesquisa e Atualização*, Salvador: CBPM, Série Publicações especiais, 13, 2012. p. 33 – 85

Gyollai, I., Polgári, M., Veres, M., Nagy, S., Popp, F., Mader, D., & Koeberl, C., 2014. Evidence of microbial activity involved with Neoproterozoic postglacial sediments

from the Otavi Group, Namibia: a study of Sturtian oolitic carbonate sandstone with spectroscopic methods. *Comm. Nam. Geol. Surv.*, 117-133.

Hasui, Y., *et al.*, 2012. *Geologia do Brasil*. São Paulo: Beca, 2012.

Heineck et al. (2004) Heineck, C.A, Vieira, V.S., Drumond, J.B.V., Leite, C.A.Ç, Lacerda Filho, J.V, Valente, C.R., Souza, J.D., Lopes, R.C., Malouf, R.F., Oliveira, I.W.B., Oliveira, C.C., Sachs, L.L.B, Paes, V.J.C., Junqueira, P.A., 2003. Folha SE.23-Belo Horizonte. In: Schobbenhaus, C., Gonçalves, J.H., Santos, J.O.S., Abram, M.B, Leão Neto, R., Matos, G.M.M, Vidotti, R.M, Ramos, M.A.B., Jesus, J.D.A.de. (eds.). *Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo*, Programa Geologia do Brasil - PGB. CPRM, Brasília. CD-ROM

Igisu, M., Ueno, Y., Shimojima, M., Nakashima, S., Awramik, S. M., Ohta, H., & Maruyama, S. (2009). Micro-FTIR spectroscopic signatures of bacterial lipids in Proterozoic microfossils. *Precambrian Research*, 173(1-4), 19-26.

Jardim de Sá, E.F., 1994 A faixa Seridó (província Borborema, NE do Brasil) e seu significado geodinâmico na cadeia brasileira/pan-africana. Brasília, 804p. (Tese - Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de Brasília.

Johnson, J. E., Webb, S.M., Ma, C., Fischer, W.W., 2016. Manganese mineralogy and diagenesis in the sedimentary rock record. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **173**: 210-231, Elsevier, 2016.

Knoll, A., Walter, M., Narbonne, G., & CHRISTIE-BLICK, N. I. C. H. O. L. A. S. 2006. The Ediacaran Period: a new addition to the geologic time scale. *Lethaia*, 39(1), 13-30.

Konhauser, K. O., 2009. *Introduction to geomicrobiology*. John Wiley & Sons.

Kosin et al. (2004) Kosin, M., Angelim, L.A.A., souza, J.D., Guimarães, J.T., Teixeira, L.R., Martins, A.A.M., Bento, R.V., Santons, R.A., Vasconcelos, A.M., Neves, J.P., Wanderley, A.A., Carvalho, L.M., Pereira, L.H.M., Gomes, I.P. 2004, Folha Aracaju SC.24. In: Schobbenhaus, C., Gonçalves, J.H., Santos, J.O.S., Abram, M.B., Leão Neto, R., Matos, G.M.M., Vidotti, R.M, M.A.B., Jesus, J.D.de. (eds). *Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, Sistema de Informações Geográficas Programa Geologia do Brasil, CPRM, Brasília. CD-Rom.*

Kouketsu, Y., Mizukami, T., Mori, H., Endo, S., Aoya, M., Hara, H., ... & Wallis, S., 2014. A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width. *Island Arc*, 23(1), 33-50.

Kuleshov, V., 2017. *Isotope Geochemistry: The origin and formation of manganese rocks and ores*. Elsevier.

Kump, L., 1993. *Bacteria forge a new link*. *Nature*, **362** (6423): 790-791, Elsevier, 1993.

Kump, L.R., Seyfried Jr., W.E., 2005. Hydrothermal Fe fluxes during the Precambrian: Effect of low oceanic sulfate concentrations and low hydrostatic

pressure on the composition of black smokers. *Earth and Planetary Science Letters*, **235** (3-4): 654-662, Elsevier, 2005.

Lantos, Z., Vető, I., Földvári, M., & Kovács-Pálffy, P., 2003. On the role of remote magmatic source and intrabasinal redeposition in the genesis of the Toarvian Úrkút Manganese ore, Hungary. *Acta Geologica Hungarica*, **46**(4), 321-340.

Leite, C. M.M., Fróes, R.J.B., 1989. Características petroquímicas do granito alcalino Serra do Meio (Campo Alegre de Lourdes-Bahia). In: *Anais do II Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Sociedade Brasileira de Geoquímica, Rio de Janeiro, 1989, p. 157-161.

Leite, C.A.S, Perrotta, M.M., Silva, L.C., Silva, M.A., Heineck, C.A., Slavador, E.D., Vieira, V.S., Lopes, R.C., Silva, M.G.M., Drumond, J.B.V., Malouf, R.F., Lacerda Filho, J.V., Valente, C.R., Gomes, S.D., Sachs, L.LB, Oliveira, I.W.B., Ramgrab, G.E., Abram, M.B., Leão Neto, R. Matos, G.M.M., Vidotti, R.M., Ramos, M.A.B., Jesus, J.D.A.de.(eds.). Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, sistema de Informações Geográficas. Programa Geologia do Brasil. CPRM, Brasília. CD-ROM.

Leite, C.A.S., Souza, J.D., Silva, S.L. Kosin, M., Silva, L.C., Bento, R. V., Santos, Vieira, V.S., Camozzato, E., Paes, V.J.C., Netto, C., Junqueira, P.A. 2004. Folha SE.24-Rio Doce. In:Schobbenhaus, C., Gonçalves, J.H., Santos, J.O.S., Abram, M.B., Leão Neto, R., Matos, G.M.M., Vidotti, R.M., Ramos, M.A.B., Jesus, J.D.A. de., (eds.) Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, Sistema de Informações Geográficas. Programa Geologia do Brasil. CPRM, Brasília. CD-ROM

Li, Yuan-Hui, 2000. *A compendium of geochemistry: from solar nebula to the human brain*. Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 2000, 475 p.

Maynard, J.B., Sutton, S.J., Robb, L.J., Ferraz, M.F., Meyer, F.M., 1995. A paleosol developed on hydrothermally altered granite from the hinterland of the Witwatersrand Basin: Characteristics of a source of basin fill. *The Journal of Geology*, **103** (4): 357-377, Chicago, 1995.

Maynard, J.B., 2010. The chemistry of manganese ores through time: a signal of increasing diversity of earth-surface environments. *Economic Geology*, **105** (3): 535-552, Ohio, 2010.

Manoel, T.N., Leite, J.A.D., 2018. On the origin of the Neoproterozoic Peresopolis graphite deposit, Paraguay Belt, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, **84**: 104-112, Elsevier, 2018.

Moraes Rego, L. F., 1926. Reconhecimento geológico da parte ocidental do Estado da Bahia. Boletim do Serviço Geológico e Mineralógico, Rio de Janeiro, v. **13**, p. 33-54.

Morgan, C.L., 2017. Resource estimates of the Clarion-Clipperton manganese nodule deposits. In: Handbook of marine mineral deposits (pp. 159-184).

Murray, R. W., 1994. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: general principles and applications. *Sedimentary Geology*, 90(3-4), 213-232.

Nath, B. N., Plüger, W. L., & Roelandts, I., 1997. Geochemical constraints on the hydrothermal origin of ferromanganese encrustations from the Rodriguez Triple Junction, Indian Ocean. *Geological Society, London, Special Publications*, **119**(1), 199-211.

Nicholson, K., 1992. Genetic types of manganese oxide deposits in Scotland: indicators of paleo-ocean-spreading rate and a Devonian geochemical mobility boundary. *Economic Geology*, **87** (5): 1301–1309, 1992.

Ogg, J.G., Ogg, G.M., Gradstein, F.M., 2016. *A concise geologic time scale 2016*. Amsterdam, Elsevier.

Ostwald, J., 1981. Evidence for a biogeochemical origin of the Groote Eylandt manganese ores. *Economic Geology*, **76**(3), 556-567.

Rezende, E.S; Barros, A.C.P.; Mapa Geológico-Geofísico de Áreas com Pontencial para Grafita – Subárea 1 – Região de Morrinhos, Parnaguá, PI. Projeto INTEGRAÇÃO GEOLÓGICA E DE RECURSOS MINERAIS DAS FAIXAS MARGINAIS DA BORDA NORTE-NOROESTE DO CRÁTON DO SÃO FRANCISCO SUBÁREA RIO PRETO. Estados do Piauí e Bahia. Teresina: CPRM 2017, 1 mapa color, 74 x 96 cm. Escala 1:50.000.

Robb, L., 2013. *Introduction to ore-forming processes*. John Wiley & Sons.

Routledge Palma, J.C. Ivo, P., 2000. Depósitos ferromanganesíferos de oceano profundo. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. **18**, nº 3, São Paulo, 2017.

Pearce, J. A. (1982). Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries. *Andesites*, **8**, 525-548.

Pereira, R.M., Guimarães, P., 2012. A Faixa Khondalítica Marangatu e a descoberta de novas mineralizações de grafita no N-NW do Estado do Rio de Janeiro. *Geociências*, **31** (2): 197-205, UNESP, São Paulo, 2012.

Piacentini, T., Vasconcelos, P.M., Farley, K.A., 2013. ⁴⁰Ar/³⁹Ar constraints on the age and thermal history of the Urucum Neoproterozoic banded iron-formation, Brazil. *Precambrian Research*, **228**: 48-62, 2013.

Plá Cid, J. *et al.*, 2000. Paleoproterozoic Anorogenic and Lateorogenic Alkaline Granitic Magmatism from Northeast Brazil. *Precambrian Research*, **104** (1): 47-75, Elsevier, 2000.

Plá Cid, J., 1994. *Granitogênese alcalina de Campo Alegre de Lourdes (Norte da Bahia): petrografia, mineraloquímica e geoquímica*. 1994. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1994.

Plá Cid, J.; Conceição, H., 1993. Magmatismo granítico alcalino na faixa de dobramento Riacho do Pontal, Divisa Bahia-Piauí. In: *Simpósio de Geologia do Nordeste*, 1993, Natal, SBG; INPE, 1993, p. 90-92.

Rino, S. *et al.*, 2008. The Grenvillian and Pan-African orogens: world's largest orogenies through geologic time, and their implications on the origin of superplume. *Gondwana Research*, **14** (1-2): 51-72, 2008.

Roy, S., 1997. Genetic diversity of manganese deposition in the terrestrial geological record. *Geological Society Publications*, Special Publications, **119** (1), 5-27, London, 1997.

Salgado, S. S., Ferreira Filho, C. F., de Andrade Caxito, F., Uhlein, A., Dantas, E. L., & Stevenson, R., 2016. The Ni-Cu-PGE mineralized Brejo Seco mafic-ultramafic layered intrusion, Riacho do Pontal Orogen: onset of Tonian (ca. 900 Ma) continental rifting in Northeast Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, **70**, 324-339.

Sampaio, J.A.; Braga, P.F.A.; Dutra, A.J.B. *Grafita*. In: Luz, A.B.; Lins, F.A.F. Rochas & minerais Industriais: usos e especificações, **24**: 527-549, 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

Santos, R.V., Alvarenga, C.J.S.de, Dardenne, M.A., Sial, A.N., Ferreira, V.P., 2000. Carbon and oxygen isotope profiles across Meso-Neoproterozoic limestones from central Brazil: Bambuí and Paranoá Group. *Prec. Res.* **104**: 107-122.

Santos, L. C. M., Dantas, E. L., Cawood, P. A., Lages, G. D. A., Lima, H. M., dos Santos, E. J., & Caxito, F. A., 2019. Early to late Neoproterozoic subduction-accretion episodes in the Cariris Velhos Belt of the Borborema Province, Brazil: Insights from isotope and whole-rock geochemical data of supracrustal and granitic rocks. *Journal of South American Earth Sciences*, **96**, 102384.

Santos, Reginaldo Alves dos; Martins, Adriano A. M.; Neves, João Pedreira das; Leal, Rômulo Alves (Orgs.) CPRM, 1998 Escala 1:250.000

Santos, E.J., Van Schmus, W.R., Kozuch, M., Brito Neves, B.B., 2010. The Cariris Velhos tectonic event in northeast Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*. v. **29**, p. 61-76.

Schidlowski, M., 2000. Carbon isotopes and microbial sediments. In *Microbial sediments* (pp. 84-95). Springer, Berlin, Heidelberg.

Schiffbauer, J. D., Yin, L., Bodnar, R. J., Kaufman, A. J., Meng, F., Hu, J., ... & Xiao, S. (2007). Ultrastructural and geochemical characterization of Archean–Paleoproterozoic graphite particles: implications for recognizing traces of life in highly metamorphosed rocks. *Astrobiology*, **7**(4), 684-704.

Schobbenhaus, C. (1996). As tafrogêneses superpostas Espinhaço e Santo Onofre, Estado da Bahia. *Revista Brasileira de Geociências*, **26** (4), 265-276, 1996.

Shillington, D. J., White, N., Minshull, T. A., Edwards, G. R., Jones, S. M., Edwards, R. A., & Scott, C. L. (2008). Cenozoic evolution of the eastern Black Sea: A test of depth-dependent stretching models. *Earth and Planetary Science Letters*, **265**(3-4), 360-378.

Shuguang L., Zhi, X., Chen, J., Wang, J., & Deng, Y., 1984. Origin of graphite in early precambrian banded iron formation in Anshan, China. *Geochemistry*, **3**(3), 235-245.

Simmons, M. D., Tari, G. C., & Okay, A. I. (2018). Petroleum geology of the Black Sea: introduction. Geological Society, London, Special Publications, 464(1), 1-18.

Silva, M.A., Camozzato, E., Paes, V.J.C., Junqueira, P.A., Ramgrab, G. E. 2004. Folha SF.24-Vitoria. In: Schobbenhaus, C., Gonçalves, J.H., Santos, J.O.S., Abram, M.B., Leão Neto, R., Matos, G.M.M. , Vidotti, R.M., Ramos, M.A.B., Jesus, J.D.A. de. ,(eds.). Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, Sistema de Informações Geográficas. Programa Geologia do Brasil. CPRM, Brasília. CD-ROM

Slack, J.F., Grenne, T., Bekker, A., Rouxel, O.J., Lindberg, P.A., 2007. Suboxic deep seawater in the late Paleoproterozoic: Evidence from hematitic chert and iron formation related to seafloor-hydrothermal sulfide deposits, central Arizona, USA. *Earth and Planetary Science Letters*, **255** (2007), 243-256, Elsevier, 2007.

Souza, João Dalton de; MELO, Roberto Campelo de; KOSIN, Marília (Coords.). Mapa geológico do estado da Bahia. Versão 1.1. Salvador: CPRM, 2003. Escala 1:1.000.000

Souza, J.D., Kosin, M., Heineck, Ca., Lacerda Filho, J.V, Teixeira, L.R., Valente, C.R., Guimarães, J.T., Bento, R.V., Borges, V.P., Santos, R.A., Leite, C.A., Neves, J.P., Oliveira, I.W.B., Carvalho, L.M., Pereira, L.H.N., Paes, V.J.C. 2004. FOLHA SD23-Brasília. In: Shobbenhaus,C., Gonçalves, J.H., Santos, J.O.S., Abram, M.B., Leão Neto, R., Matos, G.M.M., Vidotti, R.M. Ramos, M.A.B., Jesus, J.D.A de. (eds). Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, Sistema de Informações Geográficas - SIG, Programa Geologiado Brasil, CPRM, Brasília. CD-ROM.

Sousa, F.R.M. (org.), Freitas, M.S., Virgens Neto, J., 2017. Geologia e Recursos Minerais das folhas Paranaguá (SC.23-Z-A-I); Rio Paraim (SC.23-Z-A-IV) e Mansidão (SC.23-Z-A-V): estados do Piauí e Bahia. *Mapeamento Geológico. Escala 1:100.000*, Repositório Institucional de Geociências - CPRM, 2017.

Souza, J.D., Kosin, M., Teixeira, L.R., Martins, A.A.M., Bento, R.V., Borges, V.P., Leite, C.A., Arcanjo, JB., Loureiro, H.S.C., Santos, R.A, Neves, J.P, Carvalho, L.M., Pereira, L.H.M., Netto, C., Paes, V.J.C, 2004. Folha Salvador SD-24. In: Schobbenhaus, C., Gonçalves, J.H, Santos, J.O.S., Abram, M.B., Leão Neto, R., Matos, G.M.M., Vidotti, R.m., Ramos, M.A.B., Jesus, J.D.A.de. (eds.), Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, Sistema de Informações Geográficas - SIG, Programa Geologia do Brasil. CPRM, Brasília Cd-Rom.

Stephenson, R., & Schellart, W. P. (2010). The Black Sea back-arc basin: insights to its origin from geodynamic models of modern analogues. Geological Society, London, Special Publications, 340(1), 11-21.

Tazaki, K., Ferris, F.G., Wiese, R.G., Fyfe, W.S., 1992. Iron and graphite associated with fossil bacteria in chert. *Chemical Geology*, **95** (3-4), 313-325, Elsevier, 1992.

Trompette R.R. 1994. *Geology of Western Gondwana (2000-500 Ma): Pan-African-Brasiliano aggregation of South America and Africa*. CRC Press, 1994, 364 p.

Trompette, R., de Alvarenga, C.J.S., Walde, D. (1998). Geological evolution of the Neoproterozoic Corumbágraben system (Brazil). Depositional context of the stratified Fe and Mn ores of the Jacadigo Group. *Journal of South American Earth Sciences*, **11** (6), 587-597, Elsevier, 1998.

Uchôa Filho, E.C.; do Vale, J.A.R.; Basto, C.F.; Silveira, D.A.; Freitas, M.S.; Pedrosa Junior, N. C. MAPA DE INTEGRAÇÃO GEOLÓGICO-GEOFÍSICO DA FAIXA RIACHO DO PONTAL. CPRM: Teresina, 2019. Mapa colorido 156x 107cm. Escala 1:250.000. Integração geológica e de recursos minerais das faixas marginais da borda norte-noroeste do Cráton São Francisco (Empreendimento Áreas de Relevante Interesse Mineral-ARIM).

Uhlein A., Alvarenga C.J.S., Trompette R.R., Dupont H.S.J.B., Egydio-Silva M., Cukrov N. & Lima O.N.B. 2004. Glaciação neoproterozóica sobre o cráton do São Francisco e faixas dobradas adjacentes. In: Mantesso-Neto V., Bartorelli A., Carneiro C.D.R., Brito-Neves B.B. (orgs.) *Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*, Beca, São Paulo, p. 539-553.

Uhlein, A., Egydio-Silva, M., Caxito, F.A., Sanglard, J.C.D., Suckau, G.L., Mendes, M. C.O. Uhlein, G.J., 2008. As faixas dobradas da margem norte do Cráton do São Francisco: estratigrafia e tectônica. *Congresso Brasileiro de Geologia* (Vol. 44, p. 6), 2008.

Van Schmus, W. R., de Brito Neves, B. B., Hackspacher, P. C., & Babinski, M., 1995. UPb and SmNd geochronologic studies of the eastern Borborema Province, Northeastern Brazil: initial conclusions. *Journal of South American Earth Sciences*, **8**(3-4), 267-288.

Van Schmus, W. R., de Brito Neves, B. B., Williams, I. S., Hackspacher, P. C., Fetter, A. H., Dantas, E. L., & Babinski, M., 2003. The Seridó Group of NE Brazil, a late Neoproterozoic pre-to syn-collisional basin in West Gondwana: insights from SHRIMP U–Pb detrital zircon ages and Sm–Nd crustal residence (TDM) ages. *Precambrian Research*, **127**(4), 287-327.

Van Schmus, W. R., Oliveira, E. P., Da Silva Filho, A. F., Toteu, S. F., Penaye, J., & Guimarães, I. P., 2008. Proterozoic links between the Borborema province, NE Brazil, and the central African fold belt. *Geological Society, London, Special Publications*, **294**(1), 69-99.

Van Zuilen, M. A., Arrhenius, G., 1999. Trace metals in graphite, potential chemofossils in highly altered rocks. In: *Abstracts of papers of the American Chemical Society*, (Vol. 217, pp. U843-U843). 1155 16TH St, NW, Washington DC, USA, American Chemical Society, 1999.

Vasconcelos et al. (2004) Vasconcelos, A.M., Kosin, M., Souza, J.D. de, Valente, C.R., Neves, J.P., Heineck, C.A., Lacerda Filho, J.V., Teixeira, L.R., Borges, V.P., Bento, R.V., Guimarães, J.T., Neves, J.P., Oliveira, I.W.B., Gomes, I.P., Malouf, R.F., Carvalho, L.M. de, Abreu Filho, W., 2004. Folha SC.23 - Rio São Francisco. In: Schobbenhaus, C., Gonçalves, J.H., Santos, J.O.S., Abram, M.B., Leão Neto, R.,

Matos, G.M.M., Vidotti, R.M., Ramos, M.A.B., Jesus, J.D.A.de. (eds.), Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, Sistema de Informações Geográficas. Programa Geologia do Brasil, CPRM, Brasília. CD-ROM

Viehmann, S., Bau, M., Bühn, B., Dantas, E. L., Andrade, F. R., & Walde, D. H., 2016. Geochemical characterisation of Neoproterozoic marine habitats: Evidence from trace elements and Nd isotopes in the Urucum iron and manganese formations, Brazil. *Precambrian Research*, 282, 74-96.

Yu, W., Polgári, M., Gyollai, I., Fintor, K., Szabó, M., Kovács, & Zhou, Q., 2019. Microbial metallogenesis of Cryogenian manganese ore deposits in South China. *Precambrian Research*, **322**, 122-135.

Walde, D.H., Hagemann, S.G., 2007. The Neoproterozoic Urucum/Mutún Fe and Mn deposits in W-Brazil/SE-Bolivia: assessment of ore deposit models Die neoproterozoischen Fe-und Mn-Lagerstätten Urucum/Mutún in W-Brasilien/SE-Bolivien: Bewertung der Modelle zur Lagerstättenbildung. In: *Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften*, **158** (1), 45-55, 2007.

Walde, D.H.G, *et al*, 2015. *New aspects of Neoproterozoic-Cambrian transition in the Corumbá region (state of Mato Grosso do Sul, Brazil)*. Repositório Institucional de Geociências – CPRM, Elsevier, 2015.

Walde, D.H.G.; Hagemann, S.G., 2007. The Neoproterozoic Urucum/Mutún Fe and Mn deposits in W-Brazil/SE-Bolivia: assessment of ore deposit models Die neoproterozoischen Fe-und Mn-Lagerstätten Urucum/Mutún in W-Brasilien/SE-Bolivien: Bewertung der Modelle zur Lagerstättenbildung. In: *Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften*, **158** (1):45-55, 2007.

Webmineral - Disponível em: <http://webmineral.com/chem/Chem-Mn.shtml>. Acesso em: 24 jun. 2018.

Weis, P.L., Friedman, I., Gleason, J.P., 1981. The origin of epigenetic graphite: evidence from isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45** (12), 2325-2332, 1981.

Zarasvandi, A., Rezaei, M., Sadeghi, M., Pourkaseb, H., & Sepahvand, M.. 2016. Rare-earth element distribution and genesis of manganese ores associated with Tethyan ophiolites, Iran: A review. *Mineralogical Magazine*, **80**(1), 127-142.

Zhang, Z., *et al.*, 2012. Enrichment of REEs in polymetallic nodules and crusts and its potential for exploitation. *Journal of Rare Earths*, **30** (6): 621-626, 2012.

Zhao, J. H., Zhou, M. F., Yan, D. P., Zheng, J. P., & Li, J. W., 2011. Reappraisal of the ages of Neoproterozoic strata in South China: no connection with the Grenvillian orogeny. *Geology*, **39**(4), 299-302.

Anexo I

Tabela A – Composição Modal de amostras dos grupos Rio Preto e Santo Onofre

Amostra	Rocha	Unidade	QTZ	FDS	MSC	GRT	CA	CLT	RUT/ILM	OP	TUR	PY
RP-24	rutilo-granada xisto	Grupo Rio Preto	35		45	5			5	10		
RP-43B	granada-quartzo-xisto	Grupo Rio Preto	35		39	10				15	1	
RP-83	Muscovita-quartzito	Grupo Rio Preto	73		20			2		5		
RP-201	Metadolomito	Grupo Rio Preto	7				90					3
RP-387	Quartzito	Grupo Santo Onofre		97	1					2		
RP-412	Quartzito	Grupo Santo Onofre	96		1				3			
RP-41BB	Quartzito	Grupo Rio Preto	98	1						1		
RP-M17	granda-xisto	Grupo Rio Preto	25	20	48	7				2		
RP-M28	turmalina xisto	Grupo Rio Preto	48		44					2	6	

*Abreviações: QTZ: quartzo; FDS: Feldspato; MSC: muscovita; GRT: granada; CA; Carbonato; CLT; BT: Biotita; RUT: Rutilo; ILM: ilmenita; OP: opacos, óxidos e grafita; TUR: turmalina; PY: Pirita;

Tabela B – Composição Modal de amostras de grafita do Grupo Rio Preto

Amostra	Rocha	Unidade	QTZ	FDS	MSC	GRT	OP	BT	CLD	PO	RuT/ILM	TUR	ZC	PY
RP-10	xisto grafitoso	Grupo Rio Preto	30		33	14	34			2	1			
RP-11	grafita milonito	Grupo Rio Preto	10		40	14	35				1			
RP-24	xisto grafitoso	Grupo Rio Preto	35		45	5	15							
RP-322	grafita milonito	Grupo Rio Preto	1		60		39							
RP-418	grafita milonito	Grupo Rio Preto	23		42		34					1		
RP-42-A	xisto grafitoso	Grupo Rio Preto	43		3		23		1					2
RP-42-B	xisto grafitoso	Grupo Rio Preto	45		35		18							2
RP-452	xisto grafitoso	Grupo Rio Preto	49		27	4	20							
RP-60	grafita milonito	Grupo Rio Preto		25	30		45							
RP-M16	xisto grafitoso	Grupo Rio Preto	2	10	53	5	30	1						
RP-M32	xisto grafitoso	Grupo Rio Preto	50		20	7	13							
RP-S21	xisto grafitoso	Grupo Rio Preto	7		47	15	30					1	>1	

* Abreviações: QTZ: quartzo; OP: opacos, óxidos MSC: muscovita; GRT: granada; ANF: Anfibólio; CHC: sílica amorfa, calcedônia; RUT: Rutilo; ILM: ilmenita;; TUR: turmalina; ZC: zircão; PY: pirita

Tabela C – Composição Modal de ocorrências de manganês nos grupos Rio Preto e Santo Onofre

Amostra	Rocha	Unidade	QTZ	OP	MSC	GRT	ANF	CHC	RT/ILM	TUR
RP-41	Formação manganésifera	Grupo Rio Preto	52	35	10	3				
RP-52	Formação Manganésifera	Grupo Rio Preto	25	55				20		
RP-75	Xisto manganésifero	Grupo Rio Preto	39	35	25					>1
RP-258	Xisto manganésifero	Grupo Rio Preto	37	33	28					2
RP-279	Gondito	Grupo Rio Preto	23	30	>1	40				
RP-305	Gondito	Grupo Rio Preto	20	7		48	15	10		
RP-320	Formação manganésifera	Grupo Rio Preto	20	60	7	3				
RP-406	Formação manganésifera	Grupo Santo Onofre	45	40	10	2		3		
RP-446	Xisto manganésifero	Grupo Santo Onofre	45	20	30	5				
RP-423	Formação manganésifera	Grupo Rio Preto	60	30	10					
RP-183	Formação manganésifera	Grupo Rio Preto	47	42	4	3				

* Abreviações: QTZ: quartzo; OP: opacos, óxidos MSC: muscvita; GRT: granada; ANF: Anfibólio; CHC: sílica amorfa, calcedônia;
RUT: Rutilo; ILM: ilmenita; TUR: turmalina;

Tabela D – Composição modal das ocorrências de ferro dos grupos Rio Preto e Santo Onofre.

Amostra	Rocha	Unidade	QTZ	OP	MSC	GRT	RUT/ILM	ZIR
<i>RP-418</i>	Formação Ferrífera	Grupo Santo Onofre	15	85				
<i>RP-447</i>	Metassilito ferruginoso	Grupo Rio Preto	35	55	10			
<i>RP-439</i>	Xisto Ferruginoso	Grupo Rio Preto	25	60	15			
<i>RP-425A</i>	Formação Ferrífera	Grupo Santo Onofre	35	65				
<i>RP-291</i>	Quartzito Ferruginoso	Grupo Rio Preto	84	15	1			
<i>RP-425B</i>	Brecha Ferrífera	Grupo Santo Onofre	35	65				1
<i>RP-428</i>	Quartzito Ferruginoso	Grupo Santo Onofre	38	55	4	2	1	

* Abreviações: **QTZ:** quartzo; **OP:** opacos, óxidos **MSC:** muscovita; **GRT:** granada; **RUT:** Rutilo; **ILM:** ilmenita; **ZIR:** zircão.

Anexo II – Análises de isótopos de Sm-Nd

Amostra	Sm (ppm)	Nd (ppm)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} \pm 2\text{SE}$	$\epsilon_{\text{Nd}(0)}$	T_{DM} (Ga)	ROCHA
CD-R-28	3,946	21,230	0,1124	0,511525+/-13	-21,71	2,27	xisto
CD-R-42-B	6,444	32,423	0,1201	0,511617+/-6	-19,92	2,31	grafita xisto
CD-R-291-DL	7,243	24,887	0,1759	0,511164+/-4	-28,76	-	Quartzito ferruginoso
ER,R-75-B1	56,367	340,764	0,1000	0,511826+/-4	-15,84	1,62	xisto manganésífero
ER-R-279-CL	15,090	48,082	0,1897	0,511605+/-3	-20,15	-	xisto manganésífero
ER-R-304-AL	1,771	9,331	0,1147	0,511302+/-9	-26,07	2,68	xisto manganésífero
ER-R-305-L	4,435	8,096	0,3311	0,512902+/-4	5,15	-	gondito (rocha manganésífera)
ER-R-320-AL	35,857	173,109	0,1252	0,511871+/-3	-14,97	2,00	Formação Manganésífera
ER-R-323-AL	22,164	112,340	0,1193	0,511833+/-13	-15,71	1,94	grafita xisto
ER-R-324-CL	5,027	25,739	0,1181	0,511633+/-4	-19,61	2,24	grafita xisto
ER-R-329-L	10,708	54,494	0,1188	0,511652+/-7	-19,23	2,22	grafita xisto
ER-R-330-L	0,627	3,028	0,1251	0,511672+/-6	-18,84	2,35	quartzito com rutilo
ER-R-335-L	0,896	4,867	0,1112	0,511571+/-9	-20,81	2,18	quartzito
ER-R-364	13,972	72,337	0,1168	0,511611+/-3	-20,04	2,24	quartzito
ER-R-385-L	14,576	73,462	0,1199	0,512092+/-5	-10,65	1,53	xisto manganésífero
ER-R-403-BLB	10,674	48,305	0,1336	0,511780+/-3	-16,74	2,39	xisto manganésífero
ER-R-412L	0,661	3,424	0,1166	0,512125+/-57	-10,01	1,43	quartzito com rutilo
ER-R-428-BL	1,789	9,546	0,1133	0,511605+/-22	-20,15	2,17	xisto manganésífero
ER-R-439-BL	2,953	8,764	0,2037	0,511772+/-3	-16,90	-	xisto manganésífero
ER-R 446-BL	10,750	40,692	0,1597	0,511879+/-7	-14,81	3,35	xisto manganésífero
ER-R-448-CLA	1,286	6,408	0,1213	0,511618+/-5	-19,89	2,34	grafita xisto
ER-R-448-CLC	1,663	6,121	0,1642	0,511761+/-13	-17,10	-	grafita xisto
ER-R 201 A1	1,540	6,084	0,1530	0,512144+/-18	-9,63	2,25	dolomito

Anexo III

Tabela A – Análises químicas para elementos maiores

Amostra	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	Na2O	K2O	Cr2O3	TiO2	MnO	P2O5	SrO	BaO	LOI	Total
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
RP-41	54,4	4,02	2,56	0,04	0,13	0,09	1,69	0,023	0,1	22,8	0,36	0,01	1,71	7,21	95,14
RP-52	27,1	13,75	9,19	0,02	0,19	0,05	0,59	0,008	0,17	27,3	0,12	0,04	1,87	14,05	94,45
RP-75	26,9	14,9	5,42	0,03	0,86	0,13	4,74	0,034	1,45	27,9	0,24	0,08	2,02	9,68	94,38
RP-258	47,3	7,58	1,43	0,07	0,15	0,68	2,63	0,017	0,27	24,3	0,11	0,01	0,26	10,75	95,56
RP-279	47,9	10,05	8,24	1,4	0,41	0,01	0,18	0,062	0,59	22,3	0,05	0,02	0,54	7,51	99,26
RP-305	49,7	14,35	8,48	2,1	2,42	0,01	0,06	0,06	0,28	21,8	0,02	0,02	0,25	1,31	100,86
RP-320	41,8	8,45	7,41	0,03	0,06	0,02	1,82	0,002	0,54	29,2	0,16	0,05	0,49	10,4	100,43
RP-406	21,9	3,69	3,15	0,07	0,08	0,11	2,2	0,013	0,1	54,2	0,54	0,08	0,46	11,45	98,04
RP-446	42,7	8,57	11,9	0,06	0,21	0,42	2,21	0,035	0,29	21,9	0,37	0,03	0,5	8,07	97,27

Tabela B – Análises químicas para elementos terras raras

Amostra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	<i>ppm</i>														
RP-41	37,5	247	15,6	71,1	21,9	5,21	30,5	6,01	37,4	266	9,24	26,4	3,92		3,45
RP-52	122,5	878	37,5	130,5	28,8	4,66	19	3,28	17,15	53,5	3,15	8,4	1,36	8,44	1,19
RP-75	293	1130	80	293	51,2	8,86	33,4	4,9	22,2	66,7	3,73	9,96	1,56	9,79	1,5
RP-258	21,2	50,7	4,51	16,7	3,75	0,81	3,48	0,52	2,53	14,4	0,54	1,57	0,27	1,27	0,18
RP-279	38,7	77,1	10,7	40,4	8,54	1,3	8,29	1,32	7,15	35,8	1,46	4,19	0,64	3,97	0,68
RP-305	4,6	3,8	1,07	7,4	3,7	0,62	7,07	1,31	7,64	53,2	1,91	5,67	0,9	5,83	0,94
RP-320	185	392	45,7	154	33,4	5,57	18,05	2,9	13,5	35,2	2,52	6,49	1,11	7,44	1,06
RP-406	38,5	285	14,55	62,9	19,75	3,59	14,65	2,15	9,96	33,9	1,7	4,34	0,66	4,02	0,57
RP-446	32,2	196,5	8,85	35,7	9,59	2	10,5	1,95	10,9	47,7	2,29	6,39	1,02	6,13	0,93

Tabela C – Análises químicas para elementos traços

Amostra	Ba	Cr	Cs	Hf	Rb	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr	Ag	As	Cd	Co	Cu
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
RP-41	>10000	160	0,94	0,6	42,6	<1	106	<0.1	1,8	7,25	42	<1	26	<0.5	<5	11,1	1455	643
RP-52	>10000	50	0,21	1,5	7,9	1	274	0,5	1,7	2,42	91	1	54	<0.5	75	11,9	1300	252
RP-75	>10000	220	5,94	5,2	170,5	3	669	1,1	10,8	11,45	1430	2	195	0,8	<5	29,6	781	1650
RP-258	2200	110	3,16	2,2	73,1	1	64,5	0,1	2,75	2,19	90	<1	86	<0.5	<5	85,7	1255	433
RP-279	4230	380	0,03	2,5	1,9	4	136,5	0,5	4,1	2,55	171	19	96	<0.5	324	3,3	182	44
RP-305	2070	410	0,01	0,9	0,7	<1	148	<0.1	0,07	0,19	209	18	31	<0.5	<5	1,4	169	81
RP-320	3780	10	0,15	4,8	25,2	<1	426	1	6,53	6,74	56	376	188	<0.5	<5	9,5	1015	314
RP-406	3430	70	1,22	0,6	43,6	<1	635	<0.1	2,37	1,94	29	<1	27	<0.5	80	4,9	782	236
RP-446	4220	240	2,51	1,8	55,7	1	213	0,6	4,69	2,49	37	13	65	<0.5	<5	5,8	969	137

Amostra	Li	Mo	Ni	Pb	Sc	Tl	Li	Mo	Zn	Pb	Sc
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
RP-41	20	1	121	37	15	<10	20	1	429	37	15
RP-52	1430	28	1060	25	12	<10	1430	28	1240	25	12
RP-75	50	40	296	54	48	<10	50	40	148	54	48
RP-258	60	8	169	36	8	<10	60	8	1460	36	8
RP-279	40	8	245	20	18	<10	40	8	464	20	18
RP-305	<10	5	827	13	20	<10	<10	5	96	13	20
RP-320	<10	<1	67	71	17	<10	<10	<1	252	71	17
RP-406	10	1	122	52	13	<10	10	1	915	52	13
RP-446	630	2	693	29	17	<10	630	2	670	29	17