



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

---

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**IRONSTONES DA BASE DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS,  
BORDA NOROESTE DA BACIA DO PARNAÍBA, REGIÃO  
XAMBIOÁ-COLINAS DO TOCANTINS**

**Dissertação apresentada por:**

**GABRIEL DE JESUS LAVAREDA AMARO**

**Orientador: Prof. Raimundo Netuno N. Villas (UFPA)**

---

**BELÉM  
2011**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação(CIP)  
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

---

A485i Amaro, Gabriel de Jesus Lavareda  
*Ironstones* da base da Formação Pimenteiras, borda noroeste da  
bacia do Parnaíba, região Xambioá-Colinas do Tocantins./ Gabriel de  
Jesus Lavareda Amaro; Orientador: Raimundo Netuno Nobre Villas –  
2011  
xiv, 89 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Programa  
de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de  
Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

1. Ironstones. 2. Oólitos. 3. Fonte de ferro. 4. Formação  
Pimenteiras (TO). 5. Bacia do Parnaíba. I. Villas, Raimundo Netuno  
Nobre, *orient.* II. Universidade Federal do Pará. III. Título.

CDD 20. ed.: 553.1098117

---



**Universidade Federal do Pará**

**Instituto de Geociências**

**Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica**

**IRONSTONES DA BASE DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS,  
BORDA NOROESTE DA BACIA DO PARNAÍBA, REGIÃO  
XAMBIOÁ-COLINAS DO TOCANTINS**

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR**

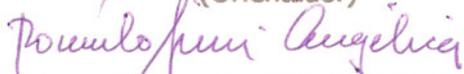
**GABRIEL DE JESUS LAVAREDA AMARO**

Como requisito à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na  
Área de **GEOQUÍMICA E PETROLOGIA**

Data de Aprovação: **05 /01 /2011**

**Banca de Dissertação:**

  
Prof. Dr. RAIMUNDO NETUNO N. VILLAS (UFPA)  
(Orientador)

  
Prof. Dr. RÔMULO SIMÕES ANGÉLICA (UFPA)  
(Membro)

  
Prof. Dr. FRANÇOIS GAULTIER LAFAYE (Univ. Strasbourg, Fr)  
(Membro)

*Dedico essa dissertação a Jesus Cristo, a minha esposa Nazaré, aos meus filhos João Gabriel e Thiago, a minha Mãe Inês, aos meus consangüíneos, por acreditarem nesse trabalho, investindo carinho, incentivos e credibilidade durante todas as etapas desta caminhada. Muito obrigado!!!*

## AGRADECIMENTOS

É comum agradecermos a tudo e a todos pela ajuda recebida durante a realização de uma tarefa. Contudo, em especial neste espaço, dedico a algumas pessoas e instituições que me ajudaram a transformar um sonho em realidade. Deixo aqui meus sinceros agradecimentos:

Primeiramente a Deus;

Aos meus familiares por todo apoio, compreensão, paciência e carinho ao longo desses anos;

À Universidade Federal do Pará, junto ao programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica pela infra-estrutura;

A CPRM, em particular ao Superintendente Geólogo Manfredo Ximenes e também geólogo Marcelo Vasquez pela concessão do Laboratório de Petrografia para captura de imagens;

Ao Instituto Federal do Pará, pela liberação parcial para realização do mestrado;

A Coordenação de Mineração, em especial ao grupo de amigos Edson Neves, Jaime Barbosa, João Gouvêa, Neilton Tapajós, Mário Rocha, Marlis Requelme, Taylor Collyer, Teodoro Maciel e Williamarce Lopes, aos quais foram facilitadores na execução de minhas tarefas no IFPA e na dissertação;

Ao Professor Basile Kotshoubey por ter iniciado comigo esta dissertação e pela perspicácia de continuarmos em um tema pouco explorado e diferenciado;

Ao Amigo e raro professor Raimundo Netuno Vilas, em que tive a honra, o prazer e a felicidade de ser aceito em pleno andamento da dissertação. Onde não fui apenas um aprendiz da arte da interpretação de dados geológicos, mas também um bom aprendiz na arte da gentileza, educação e senso profissional. Muito obrigado;

Ao Geólogo Hilton Túlio Costi, pela amizade e ajuda na obtenção das imagens em microscopia eletrônica da varredura;

Ao Geólogo e amigo Antonio Paiva que tive o prazer de conhecer e conviver nas aulas de Geoquímica. E que, nos momentos de dificuldades não mediu esforços em me ensinar e ajudar. Obrigado;

A Geóloga Fabriciana Guimarães que de modo muito gentil ajudou-me na arte da informática gráfica;

Aos funcionários e motoristas do Instituto de Geociências, Walter Pompeu e Carlos Alberto pelas viagens de campo, em nos conduzir com profissionalismo e responsabilidade;

Ao grupo de professores e funcionários do Instituto de Geociências que direta ou/e indiretamente possibilitaram a materialização deste sonho;

Todos são co-autores deste trabalho.

*Sábio é descobrir;*

*“ A vida é uma escola em que não dá diploma “*

## SUMÁRIO

	<b>DEDICATÓRIA</b> .....	iv
	<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	v
	<b>EPÍGRAFE</b> .....	vii
	<b>RESUMO</b> .....	xi
	<b>ABSTRACT</b> .....	xiv
<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1	GENERALIDADES.....	1
1.2	OBJETIVOS .....	2
1.3	LOCALIZAÇÃO E ACESSO .....	3
<b>2.</b>	<b>GEOLOGIA DA BACIA DO PARNAÍBA</b> .....	4
2.1	EMBASAMENTO DA BORDA OESTE DA BACIA DO PARNAÍBA .....	4
2.1.1	<b>Cráton Amazônico (Escudo Brasil Central)</b> .....	4
2.1.2	<b>Cinturão Araguaia</b> .....	5
2.2	UNIDADES LITOESTRATIGRÁFICAS DA BACIA DO PARNAÍBA .....	8
2.2.1	<b>Grupo Serra Grande (Siluriano)</b> .....	8
2.2.2	<b>Grupo Canindé (Devoniano)</b> .....	9
2.2.3	<b>Grupo Balsas (Carbonífero-Triássico)</b> .....	9
2.2.4	<b>Grupo Mearim (Jurássico)</b> .....	10
<b>3.</b>	<b>PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS</b> .....	11
3.1	PESQUISA BIBLIOGRÁFICA .....	11
3.2	TRABALHOS DE CAMPO .....	11
3.3	ATIVIDADES LABORATORIAIS .....	11
3.3.1	<b>Petrografia</b> .....	11
3.3.2	<b>Análises Químicas</b> .....	11
3.3.3	<b>Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	11
3.3.4	<b>Difração de Raios-X</b> .....	12
3.3.5	<b>Tratamento e Interpretação dos Dados</b> .....	12
<b>4.</b>	<b>GEOLOGIA DA ÁREA ESTUDADA</b> .....	13
4.1	FORMAÇÃO MORRO DO CAMPO.....	13
4.2	FORMAÇÃO XAMBIOÁ.....	14
4.3	FORMAÇÃO PIMENTEIRAS.....	15
4.3.1	<b>Ambiente de Sedimentação da Formação Pimenteiras</b> .....	16
4.3.2	<b>Os <i>Ironstones</i> da Formação Pimenteiras</b> .....	16
<b>5.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE <i>IRONSTONES</i></b> .....	18
5.1	DISTRIBUIÇÕES GEOGRÁFICA E TEMPORAL .....	18
5.2	PRINCIPAIS MODELOS DE FORMAÇÃO DOS <i>IRONSTONES</i> OOLÍTICOS .....	18
5.3	PRINCIPAIS PROBLEMAS RELACIONADOS COM OS <i>IRONSTONES</i> ...	20
5.4	FORMAÇÃO DOS OÓLITOS .....	21
5.4.1	<b>Fontes do Ferro</b> .....	23
5.4.2	<b>Transporte e deposição</b> .....	23
5.4.3	<b>A questão do retrabalhamento</b> .....	25

<b>6.</b>	<b>APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS</b> .....	26
6.1	<i>IRONSTONES</i> OOLÍTICOS (XAMBIOÁ-VANDERLÂNDIA).....	26
6.1.1	<b>Descrição Macroscópica</b> .....	26
6.1.2	<b>Descrição Microscópica Subsidiada por MEV-EDS</b> .....	28
6.1.3	<b>Geoquímica</b> .....	38
6.2	<i>IRONSTONES</i> NÃO-OOLÍTICOS (COLINAS DO TOCANTINS-COUTO MAGALHÃES) .....	42
6.2.1	<b>Descrição Macroscópica</b> .....	42
6.2.2	<b>Descrição Microscópica</b> .....	43
6.2.3	<b>Geoquímica</b> .....	46
<b>7.</b>	<b>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	49
7.1	A FONTE DOS SEDIMENTOS DOS <i>IRONSTONES</i> ESTUDADOS .....	49
7.1.1	<b>Sedimentos Detríticos</b> .....	49
7.1.2	<b>Sedimentos Químicos</b> .....	50
7.2	ASSINATURAS GEOQUÍMICAS .....	50
7.2.1	<i>Ironstones</i> oolíticos .....	50
7.2.2	<i>Ironstones</i> não oolíticos .....	56
<b>8.</b>	<b>PRINCIPAIS DIFERENÇAS ENTRE OS PERFIS ESTUDADOS</b> .....	58
<b>9.</b>	<b>COMPARAÇÃO DOS <i>IRONSTONES</i> ESTUDADOS COM OS DEPÓSITOS CLÁSSICOS TIPO MINETTE E CLINTON</b> .....	62
<b>10.</b>	<b>MODELO DE GERAÇÃO DOS <i>IRONSTONES</i> NA REGIÃO DE XAMBIOÁ-VANDERLÂNDIA E COLINAS DO TOCANTINS-COUTO MAGALHÃES</b> .....	64
<b>11.</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	66
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	69
	<b>ANEXO</b> .....	80

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Localização e vias de acesso à área de estudo .....	3
<b>Figura 2</b>	Contexto geológico de parte da borda oeste da bacia do Parnaíba .....	5
<b>Figura 3</b>	Distribuição temporal dos depósitos de <i>ironstone</i> oolítico no Fanerozoico.....	19
<b>Figura 4</b>	Perfil esquemático entre Xambioá-Vanderlândia (TO) .....	28
<b>Figura 5</b>	Difratogramas de raios-X das amostras de <i>ironstone</i> oolítico perfil Xambioá- Vanderlândia (TO).....	30
<b>Figura 6</b>	Fotomicrografias de <i>ironstones</i> oolíticos da Formação Pimenteiras, perfil Xambioá-Vanderlândia .....	31
<b>Figura 7</b>	Imagem de elétrons retroespalhados em MEV e espectro EDS de oólitos contendo zircão e hematita/goethita de Xambioá-Vanderlândia .....	34
<b>Figura 8</b>	Imagem de elétrons retroespalhados em MEV e espectro EDS de goiasita e ilmenita de Xambioá-Vanderlândia .....	36
<b>Figura 9</b>	Imagem de elétrons retroespalhados em MEV e EDS de oólitos contendo esmectita (núcleo) e monazita (invólucro) .....	37
<b>Figura 10</b>	Variação do coeficiente de distribuição dos ETR em vários minerais.....	38
<b>Figura 11</b>	Perfil esquemático entre Colinas do Tocantins-Couto Magalhães .....	42
<b>Figura 12</b>	Difratograma de raios-X das amostras de <i>ironstones</i> não oolítico perfil Colinas do Tocantins – Couto Magalhães (TO) .....	44
<b>Figura 13</b>	Fotomicrografias de <i>ironstones</i> não oolíticos .....	45
<b>Figura 14</b>	Diagramas de correlação entre componentes maiores e/ou elementos traços para os <i>ironstones</i> oolíticos e não-oolíticos.....	52
<b>Figura 15</b>	Diagramas do Vanádio no <i>ironstone</i> oolítico .....	53
<b>Figura 16</b>	Padrões de distribuição dos ETR em <i>ironstone</i> oolítico .....	55
<b>Figura 17</b>	Padrão de distribuição dos ETR em <i>ironstone</i> não oolítico .....	57
<b>Figura 18</b>	Diagramas de correlação entre o componente maior e elementos traços para os <i>ironstones</i> oolíticos e não-oolíticos .....	59
<b>Figura 19</b>	Diagramas ternários de comparação entre metais .....	61

### LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Composição química em termos de elementos maiores, traços e terras raras para os <i>ironstones</i> oolíticos .....	40
<b>Tabela 2</b>	Composição química em termos de elementos maiores, traços e terras raras para os <i>ironstones</i> não oolíticos .....	47
<b>Tabela 3</b>	Proporções estimadas de argilominerais e quartzo em <i>ironstones</i> oolíticos.....	49
<b>Tabela 4</b>	<i>Ironstones</i> oolítico e não-oolítico do Tocantins comparados aos tipos Minette e Clinton .....	63

## RESUMO

O presente estudo foi centrado nas formações ferríferas tipo *ironstones* que ocorrem na base da Formação Pimenteiras, de idade devoniana, na borda noroeste da bacia do Parnaíba. As amostras foram coletadas ao longo dos perfis Xambioá-Vanderlândia e Colinas do Tocantins-Couto Magalhães, distantes cerca de 180 km um do outro, ambos mostrando o pacote sedimentar em discordância angular sobre rochas do embasamento proterozóico. Os *ironstones* formam camadas de espessura decimétrica, descontínuas e intercaladas em arenitos e siltitos. No perfil Xambioá-Vanderlândia, os *ironstones* mostram abundantes oólitos cimentados ou sustentados por matriz rica em oxi-hidróxidos de ferro. Os oólitos apresentam tamanho entre 0,2 e 0,5 mm, excepcionalmente 1 mm, e estruturas concêntricas assimétricas que desenvolvem formas variadas desde esféricas até elipsoidais. Raramente estão quebrados e poucos não revelam estrutura interna. No núcleo central são comumente encontrados grãos detríticos (principalmente de quartzo, zircão e monazita) em torno dos quais se formaram invólucros de oxi-hidróxidos de Fe e, localmente, de monazita. Mineralogicamente os *ironstones* oolíticos são dominados por goethita/hematita (75-80%), quartzo (5-15%) e esmectita/caulinita (0-10%). Do ponto de vista químico, essas rochas são constituídas de SiO<sub>2</sub> (3-15%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,4-7,7%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (62,5-79%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,5-3,2%), TiO<sub>2</sub> (0,2-0,8%), com os demais componentes maiores registrando teores <0,2%. Perda ao fogo variou de 9,4 a 13,5%. Os teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não refletem as proporções dos minerais de fosfato (monazita e goiasita), sendo boa parte do P atribuída à adsorção nos oxi-hidróxidos de Fe. Com relação aos elementos traços, os de maior abundância são V (780-1990 ppm), Zr (125-600 ppm), Sr (15-296 ppm), Ba (25-266 ppm), Ni (22-225 ppm), Y (39-181 ppm) e Σ<sub>ETR</sub> (144-1630 ppm, com Ce>Nd≈La), refletindo as quantidades variáveis de zircão, monazita, goiasita e, no caso do V, possivelmente a presença de argilominerais interestratificados e/ou adsorção. Normalizadas ao NASC, as amostras dos *ironstones* oolíticos são mais enriquecidas em ETR por fatores normalmente superiores a 2, algumas apresentando discretas anomalias positivas de Ce. De modo geral, o padrão de distribuição dos ETR é convexo entre o La e o Dy, e a partir daí tende à sub-horizontalidade até o Lu, lembrando uma colher emborcada. Os *ironstones* da região de Colinas do Tocantins-Couto Magalhães, ao contrário dos do perfil Xambioá-Vanderlândia, não apresentam textura oolítica. São também constituídos basicamente de oxi-hidróxidos de ferro, que lhes emprestam coloração vermelha escura e cimentam grãos detríticos

de minerais diversos e de distribuição aleatória. Mineralogicamente os *ironstones* não-oolíticos são representados por hematita/goethita, quartzo, argilominerais, muscovita e quantidades acessórias de monazita e zircão. Os componentes principais são  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (41-60%),  $\text{SiO}_2$  (16-39%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (6-11%),  $\text{K}_2\text{O}$  (0,5-1,2%) e  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0,3-2%). A perda ao fogo variou entre (6-11%). Juntos,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  não alcançam 0,4%. Dentre os elementos traços, teores expressivos são registrados para V (83-3.488 ppm), Zr (62-372ppm), Ba (166-347 ppm), Rb (26-62 pm), Zn (19-868 ppm), Ni (3-106 ppm) e Sr (31-51 ppm).  $\Sigma_{\text{ETR}}$  varia entre 100 e 300 ppm, as maiores concentrações sendo devidas aos ETRL (Ce > La > Nd >15 ppm). Os demais ETR estão, em geral, abaixo de 5 ppm. A composição química é em grande parte controlada pelo conteúdo mineralógico, porém, no caso de alguns elementos traços, as elevadas concentrações provavelmente decorrem também de incorporação na rede cristalina dos filossilicatos (Ni e Ba) ou de adsorção nos oxi-hidróxidos de ferro (V). Normalizadas ao NASC, as amostras dos *ironstones* não-oolíticos são mais empobrecidos em ETR, com padrão de distribuição predominantemente côncavo e desenhado pelo fracionamento dos ETRI tanto em relação aos ETRL como aos ETRP. Além da textura oolítica, os *ironstones* de Xambioá-Vanderlândia diferem dos de Colinas do Tocantins-Couto Magalhães por conterem menores quantidades de material terrígeno, notadamente quartzo, e, por conseguinte, maiores proporções de oxi-hidróxidos de Fe. São ainda mais ricos em V, Sr, Zr e  $\Sigma_{\text{ETR}}$ , e mais pobres em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Rb. Diferem também no padrão de distribuição dos ETR, quando normalizados ao NASC, especialmente com relação aos valores de  $(\text{ETRI})_{\text{N}}$ , os quais, mais altos nos *ironstones* oolíticos, geram curvas convexas e, mais baixos nos não-oolíticos, geram curvas côncavas. Apesar de, no campo, não terem sido estabelecidas as relações espaciais entre as duas variedades de *ironstones*, sugere-se que representem diferentes fácies da mesma formação ferrífera. Possivelmente, a deposição da fácies não-oolítica ocorreu mais afastada da borda continental, em ambiente de águas pouco mais profundas e calmas, onde foram descarregadas maiores quantidades de sedimentos detríticos, enquanto que a deposição da fácies oolítica transcorreu em águas mais rasas e agitadas, com menor suprimento de material terrígeno. O transporte do Fe poderia ter resultado, em grande parte, da erosão fluvial de áreas continentais marcadas por ambientes redutores, o que teria favorecido a solubilidade daquele metal na forma de complexos orgânicos.

Palavras-Chaves: Ironstones, Oólitos, Fonte de ferro, Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba

### ABSTRACT

The present study deals with the ironstones that occur at the base of the Devonian Pimenteiras Formation in the northwestern border of the Parnaíba basin. Samples were collected along the Xambioá-Vanderlândia and Colinas do Tocantins-Couto Magalhães sections about 180 km away from each other. In both sections the sedimentary package lies unconformably over the Proterozoic basement represented by rocks of the Araguaia belt. The ironstones consist of discontinuous decimeter-thick layers intercalated in sandstones and shales. The ironstones of the Xambioá-Vanderlândia show abundant oörites immersed in an iron-oxide/hydroxide-rich matrix. The size of the oörites ranges from 0.2 to 0.5 mm, reaching exceptionally 1.0 mm, while the shape is generally spherical to ellipsoidal. Most oolites present concentric internal structure and only a few are broken. Their nucleus is commonly occupied by detrital grains of quartz, zircon or monazite around which iron-oxide/hydroxide concentric lamellae were formed. Locally some laminae are composed of chemically precipitated monazite. Goethite/hematite (75-80%), quartz (5-15%) and smectite /kaolinite (0-10%) are the main mineral constituents. Chemically the oolitic ironstones are made up of SiO<sub>2</sub> (3-15%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4.4-7.7%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (62.5-79%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.5-3.2%), TiO<sub>2</sub> (0.2-0.8%); other components total less than 0.2% and LOI values vary from 9.4 to 13.5%. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents are high enough to be accounted for the amounts of the phosphate minerals (monazite and goyasite), so that some P was most likely adsorbed on the iron oxides-hydroxides. Regarding the trace elements, the higher average concentrations were determined for V (780-1990 ppm), Zr (125-600 ppm), Sr (15-296 ppm), Ba (25-266 ppm), Ni (22-225 ppm), Y (39-181 ppm) and Σ<sub>REE</sub> (144-1630 ppm, with Ce>Nd≈La), which reflect the variable amounts of zircon, monazite and goyasite. The vanadium values in particular may be due to the presence of interbedded clay minerals and /or adsorption on the iron oxides-hydroxides. When normalized to the North American Shale Composite (NASC), the oölitic *ironstone* samples are enriched in REE by factors greater than 2 few of them exhibiting discrete positive Ce anomalies. In general, the distribution pattern for REE is convex between La and Dy, but towards Lu it tends to become sub-horizontal resembling a “capsized spoon”. Unlike the ironstones described above, those of Colinas do Tocantins-Couto Magalhães area do not present oolitic texture, although they are also basically composed of iron oxides-hydroxides, which not only imparts them a dark red coloration but also acts as a cement for the randomly distributed detrital grains of several

minerals. These non-oolithic *ironstones* consist of hematite/goethite, quartz, clay minerals, muscovite and accessory amounts of monazite and zircon. Their chemical composition reveals Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (41-60%), SiO<sub>2</sub> (16-39%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6-11%), K<sub>2</sub>O (0.5-1,2%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.3-2%) and H<sub>2</sub>O (6-11%) recorded as LOI. MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, MnO and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are minor components and represent less than 0.4% of the rock. V (83-3.488 ppm), Zr (62-372ppm), Ba (166-347 ppm), Rb (26-62 pm), Zn (19-868 ppm), Ni (3-106 ppm) e Sr (31-51 ppm) are the trace elements with more expressive contents.  $\Sigma_{\text{REE}}$  values range from 100 to 300 ppm. LREE (Ce > La > Nd) contents are usually >15 ppm whereas the other REE are in general below of 5 ppm. Although the chemical composition of these ironstones is largely controlled by the amounts of minerals present, the high concentrations of some trace elements may indicate incorporation in the phyllosilicate lattice (Ni and Ba) and adsorption on the iron oxides-hydroxides (V). Comparatively to NASC, the non-oolithic *ironstone* samples are poorer in REE, whose distribution pattern is dominantly concave and marked by the fractionation of the IREE in relation to both LREE and HREE. The Xambioá-Vanderlândia ironstones are texturally and chemically quite distinct from those of the Colinas do Tocantins-Couto Magalhães area. Besides the presence of oolites, the former show smaller amounts of terrigenous material (especially quartz) and higher iron oxide-hydroxides proportions. They also are more enriched in V, Sr, Zr and  $\Sigma_{\text{REE}}$ , and poorer in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Rb. The NASC-normalized REE distribution pattern is also different, especially concerning the IREE<sub>N</sub> values which, being higher in the oolitic ironstones, display convex curves and, being lower in the non-oolithic ironstones, display concave curves. In the field, however, spatial relationships could not be defined between the two ironstones types. It is then suggested that they represent different lithological facies of the same iron formation. Probably, the deposition of the non-oolith facies occurred in deeper and quieter waters away from the continental border, where larger amounts of detrital sediments were discharged, whereas the deposition of the oolitic facies took place in shallower and more agitated waters, with less supply of terrigenous material. Iron was largely derived from the erosion of continental areas where reduced environments favored its mobilization and transported by rivers along with suspended particles, colloids, and organic complexes.

Keywords: Ironstones, Oólitos, Iron source, Pimenteiras Formation, Parnaíba Basin

*Ironstones* da base da Formação Pimenteiras, borda NW da Bacia do Parnaíba, região Xambioá – Colinas do Tocantins

---

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 GENERALIDADES

Os depósitos de ferro de origem sedimentar têm ampla distribuição geográfica e foram gerados em todas as épocas geológicas. Segundo Stanton (1972), esses depósitos podem ser divididos em três grupos principais: as formações ferríferas bandadas (FFB ou *banded iron formations*, BIF), os *ironstones* e os depósitos ferríferos de tundras (*bog iron deposits*), os primeiros sendo, sem dúvida, os mais importantes.

As formações ferríferas bandadas têm idade exclusivamente pré-cambriana e são da maior relevância em termos econômicos, pois constituem as maiores reservas de ferro do globo terrestre. Trata-se de rochas laminadas, compostas de leitos alternados de quartzo e de hematita-magnetita, além de carbonatos e silicatos de ferro. São usados os termos taconito (magnetita + silicatos de Fe + quartzo ± siderita ± hematita) e itabirito (quartzo + hematita granulares) para designar FFB metamorfisadas. Distinguem-se os tipos Algoma e Superior, o primeiro formado em ambientes marinhos tectonicamente instáveis (*greenstone belts*) em tempos arqueanos e paleoproterozóicos, enquanto o outro foi depositado em plataformas continentais estáveis especialmente no Paleoproterozóico. Formações ferríferas bandadas neoproterozóicas, menos abundantes que as paleoproterozóicas, teriam sido formadas como resultado de processos vulcânico-exalativos, alguns sob condições de glaciação global (*snowball*).

Os *ironstones* têm como característica principal a presença de oólitos de limonita, hematita ou chamosita em matriz ferruginosa. Esses depósitos desenvolveram-se, sobretudo, durante o Fanerozóico e estão distribuídos em todos os continentes. Destacam-se os depósitos das bacias de Alsace e Lorraine (Alemanha-França-Luxemburgo), Alabama-Nova York (Estados Unidos), Wabana (Canadá), São Petersburgo (Rússia) e Yorkshire (Inglaterra), cuja composição mineralógica, aspectos texturais e genéticos são similares. Os *ironstones* da região de Alsace-Lorraine, do Jurássico Médio, que por muitas décadas alimentaram as usinas siderúrgicas da Europa, são conhecidos como tipo *minette* e constituídos de leitos oolíticos intercalados em folhelhos, arenitos e margas. Por sua vez, os *ironstones* norte-americanos, de idade ordoviciana a devoniana, e denominados do tipo *Clinton*, ocorrem intercamados em calcários e rochas detríticas (Guilbert & Park Jr 1986, Robb 2005).

Exemplos modernos de depósitos oolíticos de ferro são raros, mas têm sido registrados na Venezuela (Mala Pascua e El Fraile) e Indonésia (Mahengetang), e seu estudo permitido melhor

entendimento dos processos sedimentares responsáveis pela formação dos *ironstones* (Kimberley 1994, Heikoop *et al.* 1996).

As ocorrências de ferro oolítico no Brasil parecem restritas ao Devoniano Médio das bacias do Parnaíba (Formação Pimenteiras, TO), do Amazonas (rio Jatapu, AM) e do Paraná (Serra do Roncador, MT), consistindo num importante guia litoestratigráfico da sequência sedimentar dessas bacias (Hennies, 1969; Dardenne & Schobbenhaus, 2001). Na bacia do Parnaíba, em particular, *ironstones* com textura maciça a pisolítica já foram descritos na porção basal daquela formação, entre as cidades de Paraíso do Norte e Guaraí (Ribeiro & Dardenne 1978, Sá 1981, Ribeiro 1984), e a sudoeste da cidade de Colmeia, Tocantins (Amaro, 1985).

Observações recentes permitiram constatar que alguns depósitos ferríferos estendem-se para o norte do estado do Tocantins, marcando não só a borda ocidental da bacia do Parnaíba como também a base do espesso pacote das rochas sedimentares do Paleozóico, que repousa discordantemente sobre as unidades pré-cambrianas do Cinturão Araguaia. Bons afloramentos ocorrem entre as cidades de Xambioá – Vanderlândia e Colinas do Tocantins-Couto Magalhães, os quais motivaram a realização do presente trabalho com vista a contribuir com novos dados e informações geológicas para o conhecimento dos *ironstones* que ocorrem na Formação Pimenteiras.

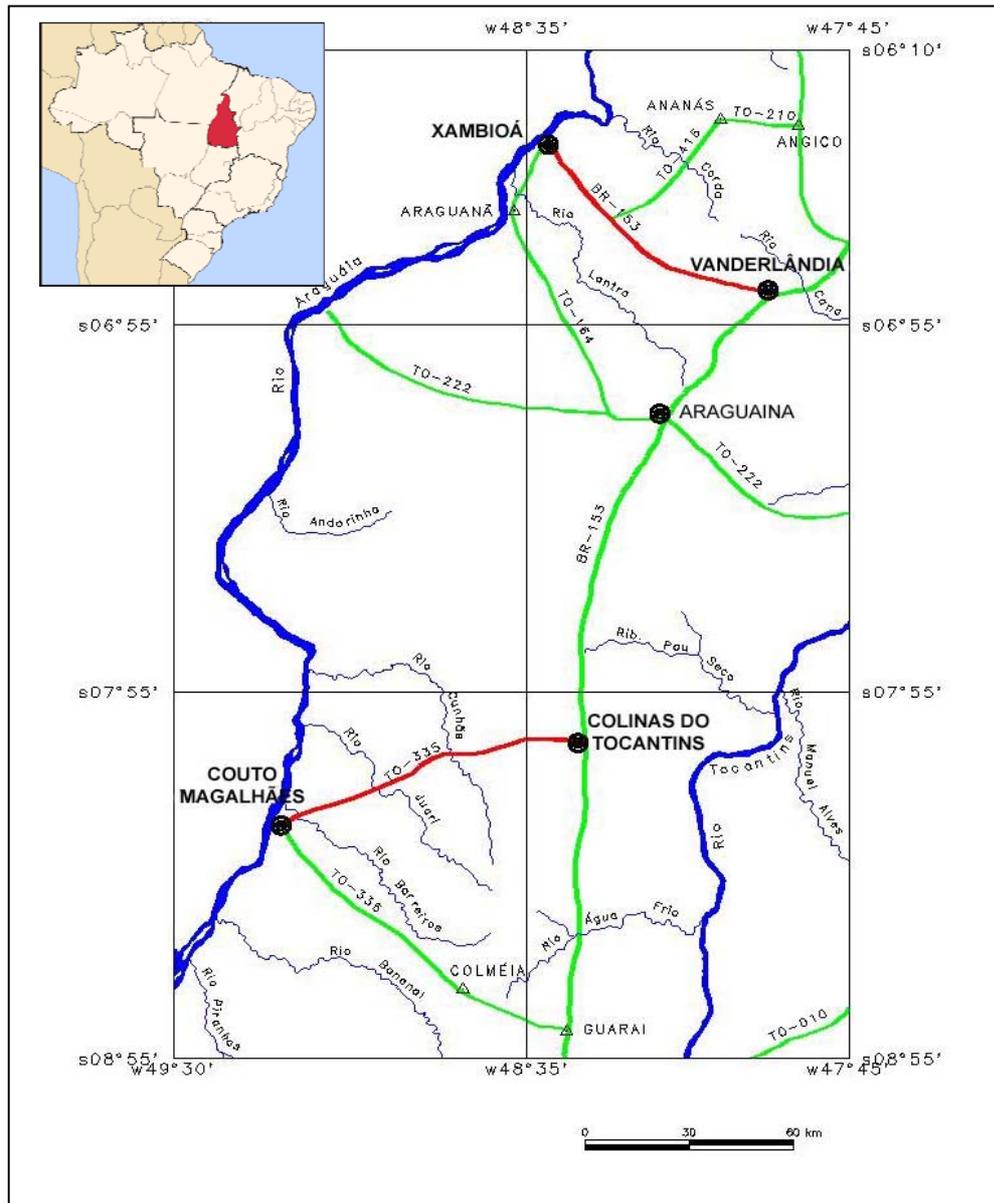
## 1.2 OBJETIVOS

O principal objetivo desta dissertação foi investigar os depósitos de *ironstones* que ocorrem na porção basal da Formação Pimenteiras, da bacia do Parnaíba, e afloram ao longo das rodovias Xambioá-Vanderlândia e Colinas do Tocantins-Couto Magalhães, buscando-se principalmente:

- a) Descrever seu modo de ocorrência e definir suas relações genéticas com as rochas encaixantes;
- b) Caracterizá-los textural, mineralógica e quimicamente; e
- c) Esclarecer as condições de formação e origem desses *ironstones*.

### 1.3 LOCALIZAÇÃO E ACESSO

A área de estudo localiza-se no estado do Tocantins, entre os meridianos de 47° 45' e 49° 30' W e paralelos de 06° 10' e 08° 55' S. O acesso é feito pela rodovia BR 153 (Belém - Brasília) e rodovias estaduais Vanderlândia-Xambioá e Colinas do Tocantins-Couto Magalhães (Fig. 1)



**Figura 1** – Localização e vias de acesso à área de estudo. As principais áreas de pesquisa encontram-se nas rodovias BR-153 (Xambioá-Vanderlândia) e TO-335 (Colinas do Tocantins-Couto Magalhães)

## 2 GEOLOGIA DA BACIA DO PARNAÍBA

A bacia intracratônica do Parnaíba cobre uma área de cerca de 600.000 km<sup>2</sup> pertencente aos estados do Pará, Tocantins, Maranhão, Piauí, Ceará e Bahia. Tem forma circular e o pacote sedimentar atinge em seu depocentro espessura de aproximadamente 3.500 m. De evolução que se estende do Siluriano ao Jurássico, esta bacia registra, além de seqüências sedimentares, dois importantes pulsos magmáticos mesozóicos que redundaram em intrusões e derrames máficos, o último deles relacionado à abertura do oceano Atlântico Sul (Milani & Zalán 1999).

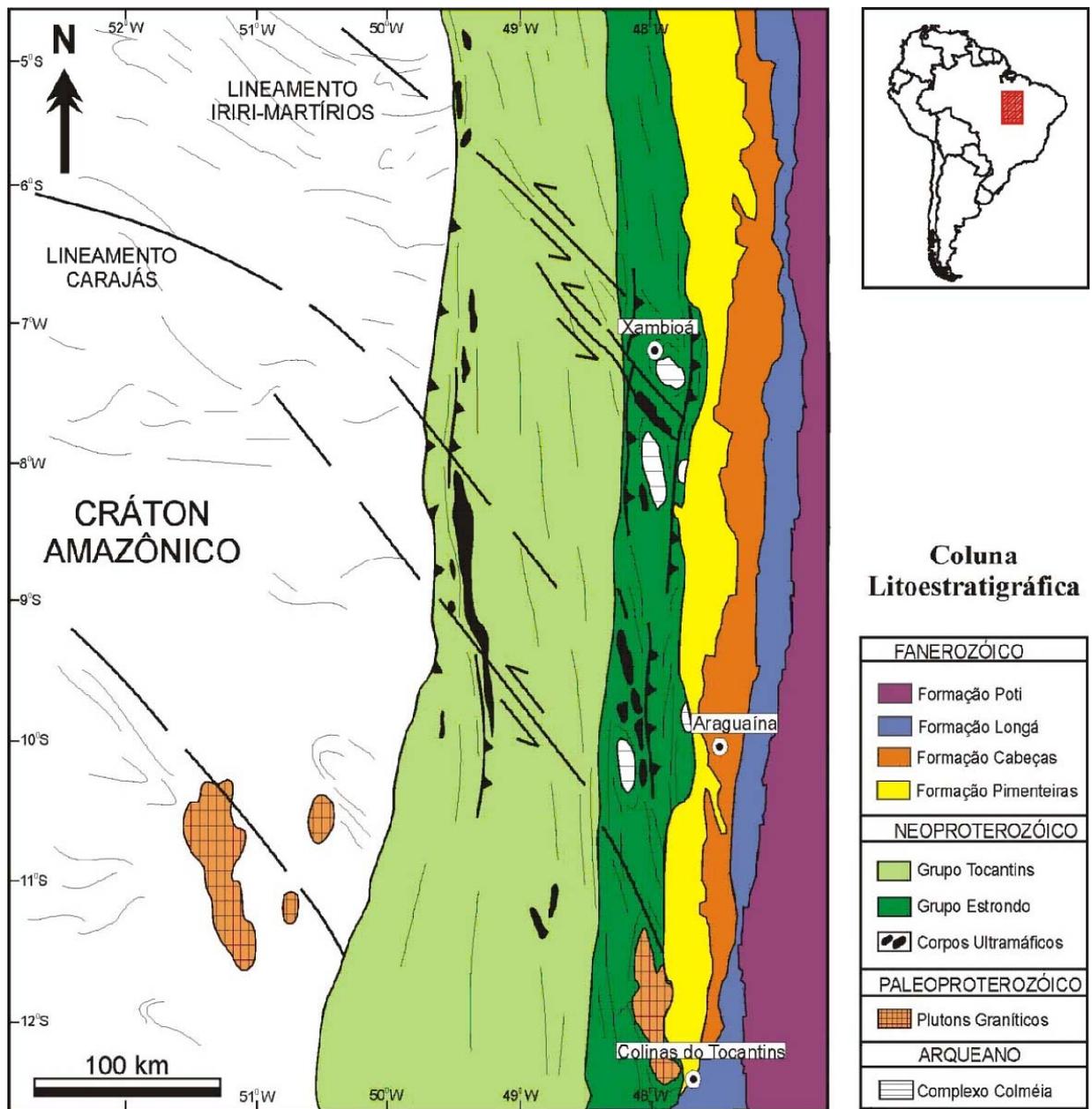
### 2.1 EMBASAMENTO DA BORDA OESTE DA BACIA DO PARNAÍBA

A bacia do Parnaíba se formou, em tempos paleozóicos, sobre terrenos pré-cambrianos dos crátons São Francisco e Amazônico, da província Borborema e do cinturão Araguaia. Tendo em vista a localização da área de estudo, o interesse maior voltou-se à borda oeste da bacia e, em decorrência, ao embasamento correspondente ao cráton Amazônico e ao cinturão Araguaia, especialmente este último (Fig. 2)

#### 2.1.1 Cráton Amazônico (Escudo Brasil Central)

O cráton Amazônico é separado nos escudos das Guianas (ao norte) e Brasil Central (ao sul) pelas bacias fanerozóicas do Solimões e Amazonas. A parte oriental do escudo Brasil Central é dominada pelas províncias geocronológicas Amazônia Central, de evolução essencialmente arqueana (>2,3 Ga), e Maroni-Itacaiúnas, de idade entre 2,2 e 1,95 Ga (Tassinari & Macambira 2004). Além de gnaisses e granulitos, estas províncias são constituídas por seqüências metavulcanossedimentares, incluindo faixas tipo *greenstone*, e por uma diversidade de intrusões graníticas alojadas do Neoarqueano ao Paleoproterozóico. Na porção sudeste da província Amazônia Central está situada a Província Mineral de Carajás (PMC), a qual constitui um dos mais ricos segmentos crustais do mundo, haja vista nela fazerem grandes reservas de minério de ferro, cobre, ouro, manganês e níquel.

Hoje, são poucos os vestígios da bacia do Parnaíba no cráton Amazônico, a mais notável exposição ocorrendo na serra do Paredão, cujas rochas foram atribuídas ao Grupo Serra Grande (Pinheiro 1997). Importantes também são rochas sedimentares e vulcanoclásticas confinadas em grábens encravados no substrato (formações Riachão e Mirador) e consideradas seqüências de *rift* precursoras daquela bacia (Góes *et al.* 1990; Góes & Feijó 1994; Milani & Zalán 1999).



**Figura 2** – Contexto geológico de parte da borda oeste da bacia do Parnaíba (Modificado de Gorayeb *et al.* 2008).

### 2.1.2 Cinturão Araguaia

O Cinturão Araguaia, de idade neoproterozóica (Moura & Gaudette 1993), estende-se com direção geral N-S por cerca de 1200 km de comprimento, tendo mais de 100 km de largura.

Limita-se a oeste com o Cráton Amazônico, a leste com a bacia do Parnaíba; ao sul é separado do Maciço de Goiás pelo lineamento Transbrasiliano e, ao norte, é encoberto por rochas sedimentares da bacia do Grajaú.

O Cinturão Araguaia está assentado discordantemente sobre um substrato arqueano constituído de gnaisses, granitos, migmatitos, biotita xistos, quartzitos micáceos e anfibólitos pertencentes ao Complexo Colméia (Costa 1980) com idade determinada em 2,86 Ga (Moura & Gaudette 1993). Esta unidade aflora nos núcleos de estruturas dômicas, como as de Colméia, Grota Rica, Cantão, Cacolândia, Lontra, Andorinhas-Martírios e Xambioá. Localmente, também aflora na parte externa dessas grandes estruturas e excelentes exposições podem ser observadas ao longo da estrada que liga Xambioá a Vanderlândia (Santos 1993). Outra unidade arqueana mapeada na região é o Complexo Rio do Coco de idade 2,62 Ga (Arcanjo *et al.* 2000) e composto por seqüências metavulcanossedimentares similares a *greenstone belts*.

Ao embasamento paleoproterozóico pertencem as rochas metassedimentares e metaígneas fêlsicas a máficas do Complexo Rio dos Mangues datadas entre 2,08 e 2,04 Ga (Arcanjo *et al.* 2000) e rochas granitóides deformadas e representadas pelos corpos Cantão e Serrote com idade de 1,85 Ga (Moura & Gaudette 1993, Souza & Moura 1995). As intrusões de nefelina sienito de Monte Santo e Serra da Estrela, hoje gnaissificadas, cortam, respectivamente, os complexos Colméia e Rio dos Mangues, e foram datadas em torno de 1,0 Ga (Arcanjo & Moura 2000, Arcanjo *et al.* 2001).

O Supergrupo Baixo Araguaia é a unidade litoestratigráfica mais importante do Cinturão Araguaia, estando dividido nos grupos Estrondo e Tocantins (Hasui *et al.* 1975). O Grupo Estrondo é constituído pelos quartzitos, quartzitos micáceos e xistos da Formação Morro do Campo (base) e pelos xistos, micaxistos, mármore e anfibólitos da Formação Xambioá (topo), enquanto o Grupo Tocantins é composto pelos clorita xistos, filitos e quartzitos da Formação Pequizeiro (base) e pelos filitos, ardósias, metarcósios e metacalcários da Formação Couto Magalhães (topo). A Formação Xambioá mostra ampla distribuição ao longo de todo o Cinturão Araguaia e é a unidade que atingiu as condições de mais alto grau metamórfico. Datações K/Ar obtidas por Macambira (1983) em muscovita e biotita de micaxistos revelaram idades de  $533 \pm 16$  Ma e  $533 \pm 16$  Ma, respectivamente, e de  $565 \pm 20$  Ma para hornblenda proveniente de um anfibólito. Estas idades são interpretadas como idades mínimas para o evento de deformação e metamorfismo que levou à edificação do Cinturão Araguaia.

Corpos gabróticos da Suíte Xambica, com idade de 820 Ma (Gorayeb *et al.* 2004), cortam as rochas do Grupo Estrondo. Muitos deles são foliados e mostram-se metamorfisados com presença comum de escapolita. O período entre 680 e 550 Ma foi marcado pela intrusão sucessiva, nas rochas do Grupo Estrondo, dos granitóides da Suíte Santa Luzia, do granodiorito Presidente Kennedy e dos granitos Matança e Ramal do Lontra (Macambira 1983, Moura & Gaudette 1993, Gorayeb *et al.* 2001, Alves 2006).

O Cinturão Araguaia remonta, assim, ao início do Neoproterózoico a partir de um *rift* que se abriu no embasamento (Alvarenga *et al.* 2000). A bacia que então se formou acolheu sedimentos essencialmente siliciclásticos, os quais deram origem ao Supergrupo Baixo Araguaia. Durante a fase de inversão tectônica, o pacote rochoso foi intensamente deformado e metamorfisado. As mais altas taxas de deformação e as mais severas condições de metamorfismo, que alcançou a fácies anfibolito médio, estão registradas na parte oriental do Cinturão, onde também ocorreu anatexia, gerando magma granítico entre 680 e 620 Ma. Próximo ao contato com o Cratón Amazônico, as rochas estão apenas anquimetamorfisadas ou não metamorfisadas. Os esforços compressoriais promoveram o transporte de massa rochosa para NW, de encontro ao cratón, fazendo com que unidades litoestratigráficas mais antigas do Cinturão (Grupo Estrondo) se sobrepussem às rochas do Grupo Tocantins, ou mesmo que rochas do embasamento fossem alçadas e projetadas sobre unidades do Supergrupo Baixo Araguaia (Abreu & Hasui 1978). Similarmente, esses esforços podem ter sido responsáveis pela colocação de prováveis lascas de crosta oceânica, hoje expostas em vários locais (Kotschoubey *et al.* 2005). Mais tarde, ocorreu o alojamento dos granitos Matança (560 Ma), Ramal do Lontra (550 Ma) e outros corpos menores. O evento termo-tectônico Brasileiro está também registrado nas rochas do embasamento, conforme indicam as idades K-Ar de cerca de 530 Ma obtidas em micas de gnaisses arqueanos (Macambira 1983) e idades Rb-Sr de 500-470 Ma e de  $536 \pm 37$  Ma obtidas em minerais do Gnaisse Cantão (Lafon *et al.* 1990) e do Granito Serrote (Souza & Moura 1995), respectivamente.

Estudos recentes de proveniência sedimentar realizados em rochas do Cinturão Araguaia, utilizando tanto o método Pb-Pb em zircão como Sm-Nd (idade modelo), sugerem que as principais fontes dos sedimentos, que deram origem às rochas do Cinturão Araguaia, seriam o Cratón São Francisco (Arqueano e Paleoproterozóico), o Maciço de Goiás (Paleoproterozóico) e o Arco Magmático de Goiás (Neoproterozóico). Esta conclusão é suportada pela presença de

cristais detríticos de zircão com idade em torno de 1,1 Ga e de idades modelo Sm-Nd ( $T_{DM}$ ), predominantemente, compreendidas entre 1,5 e 1,8 Ga. (Moura *et al.* 2005).

## 2.2 UNIDADES LITOESTRATIGRÁFICAS DA BACIA DO PARNAÍBA

O conhecimento estratigráfico da bacia do Parnaíba tem se apoiado no estudo de excelentes afloramentos e de inúmeros testemunhos de furos de sondagem realizados pela Petrobras. Vários trabalhos têm sido publicados sobre o empilhamento das diferentes unidades e dos ambientes em que foram depositadas, resultando em diferentes propostas estratigráficas. Adotou-se, neste trabalho, o arcabouço proposto por Góes & Feijó (1994), como apresentado a seguir.

Na bacia do Parnaíba são registradas cinco superseqüências, sendo três paleozóicas e duas mesozóicas. A superseqüência mais antiga é representada pelo Grupo Serra Grande, de idade essencialmente siluriana, o qual caracteriza um ciclo sedimentar regressivo-transgressivo completo. A superseqüência devoniana (Grupo Canindé) mostra rochas derivadas de sedimentos depositados em ambientes de maré, marinho raso e fluvial, enquanto a superseqüência carbonífero-triássica (Grupo Balsas) é composta por uma sucessão de rochas sedimentares clástico-evaporíticas. As atividades magmáticas marcam dois grandes ciclos, o primeiro no Triássico-Jurássico (Formação Mosquito) e correlacionado ao magmatismo Penatecaua das bacias do Solimões e Amazonas (abertura do oceano Atlântico Norte) e o outro datado do Cretáceo Inferior (Formação Sardinha) e relacionado à abertura do oceano Atlântico Sul.

### 2.2.1 Grupo Serra Grande (Siluriano)

Este grupo assenta-se em discordância angular sobre o embasamento metamórfico e é composto por três formações: Ipu (inferior), Tianguá (média) e Jaicós (superior). A Formação Ipu reúne principalmente arenitos médios a grossos, de origem fluvial anastomosada, e raramente siltitos, folhelhos e diamictitos, denotando influência periglacial. A Formação Tianguá contém folhelhos cinza, siltitos e arenitos muito micáceos, depositados em ambiente marinho nerítico, enquanto que a Formação Jaicós engloba arenitos médios a grossos, localmente intercalados em pelitos, depositados por sistemas fluviais entrelaçados.

### **2.2.2 Grupo Canindé (Devoniano)**

Este grupo sobrejaz discordantemente o Grupo Serra Grande, estando, no extremo leste da bacia, assentado diretamente sobre o embasamento. Esta unidade é constituída pelas formações Itaim, Pimenteiras, Cabeças, Longá e Poti.

A Formação Itaim é composta por arenitos finos esbranquiçados e folhelhos cinzentos médios a escuros, depositados em ambientes deltaicos e plataformais, e dominados por correntes induzidas por marés e tempestades. Espessas camadas de folhelhos cinza-escuros a pretas e delgadas camadas de arenito muito fino compõem a Formação Pimenteiras, retratando um ambiente nerítico de plataforma que foi sujeito a freqüentes tempestades. A Formação Cabeças consiste de arenitos finos, bem selecionados, depositados em ambiente nerítico plataformais sob ação predominante de correntes de marés ou oceânicas, com influência periglacial local evidenciada pela presença de diamictitos. Outra fácies importante é representada por arenitos finos a médios, bem selecionados, localmente associados a arenitos grossos, que foram depositados em ambiente fluvial (estuarino), também sob influência periglacial. Por sua vez, a Formação Longá abrange folhelhos e siltitos cinza-médio e arenitos brancos, finos e argilosos, cujos sedimentos foram também acumulados em ambiente nerítico e plataformais dominado por tempestade. Já a Formação Poti inclui arenitos cinza-esbranquiçados, intercalados e interlaminados em folhelhos e siltitos, depositados em deltas e planícies de maré sob influência ocasional de tempestades.

### **2.2.3 Grupo Balsas (Carbonífero-Triássico)**

Reúne um complexo clástico-evaporítico sobreposto em discordância erosiva ao Grupo Canindé e sotoposto, também em discordância, pelas formações Mosquito (a leste) e pelo Grupo Mearim na parte central, além de unidades da bacia do Grajaú (formações Grajaú, Codó e Itapecuru, ao norte e nordeste, e Urucuaia, ao sul). O Grupo Balsas é constituído por quatro formações: 1) Formação Piauí, constituída por arenitos cinza esbranquiçados, predominantemente finos a médios e bem selecionados, localmente conglomeráticos, folhelhos vermelhos e calcários esbranquiçados; estas rochas foram depositadas em ambiente continental e litorâneo, sob severas condições de aridez; 2) Formação Pedra de Fogo, caracterizada pela presença de sílex e calcário oolítico e pisolítico creme a branco, localmente estromatolítico, intercalados em arenitos fino-médios amarelados, folhelhos cinzentos e leitos finos de anidrita; são característicos desta

formação os grandes troncos petrificados de *Psaronius*; o ambiente deposicional para esta formação é nerítico raso a litorâneo com planícies de *sabkha*, sob a eventual influência de tempestades; 3) Formação Motuca composta de siltitos avermelhados a amarronzados, arenitos brancos finos a médios, e raros calcários, cujo material foi depositado em ambientes continentais desérticos, controlados por sistemas lacustres; e 4) Formação Sambaíba, constituída de arenitos róseos a amarelos, médios a finos, bem selecionados, de caráter bimodal, que exibem estratificação cruzada de grande porte, tendo sido os sedimentos depositados por sistemas eólicos em ambiente desértico.

#### **2.2.4 Grupo Mearim (Jurássico)**

Este grupo é constituído pelas formações Pastos Bons e Corda, que ocorrem interdigitadas e sobrepostas em discordância erosional ao Grupo Balsas e às rochas vulcânicas da Formação Mosquito (basalto toleítico, amigdaloidal, de idade juro-triássica), bem como cortadas por diques e/ou subjacentes às rochas vulcânicas da Formação Sardinha (basalto amigdaloidal de idade eocretácea). A Formação Pastos Bons é constituída de siltitos e folhelhos/argilitos verdes e castanho-avermelhados com grãos de quartzo inclusos. A Formação Corda se caracteriza por arenitos cinza-esbranquiçados a avermelhados, finos a grossos, de caráter bimodal, e raros leitos de sílex. Admite-se para essas rochas uma deposição em ambiente continental desértico, controlado por sistemas flúvio-lacustres, localmente retrabalhados por processos eólicos e sujeitos à ação esporádica de processos semelhantes as correntes de turbidez.

### 3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Para se alcançar os objetivos propostos neste trabalho, foram adotados os seguintes procedimentos metodológicos:

#### 3.1 PESQUISA BIBLIOGRÁFICA

A pesquisa bibliográfica abrangeu leitura e análise de trabalhos relacionados à bacia do Parnaíba, ao seu embasamento (cinturão Araguaia e cráton Amazônico), à petrologia sedimentar e, em especial, aos *ironstones* enfatizando aspectos geológicos, mineralógicos e geoquímicos.

#### 3.2 TRABALHOS DE CAMPO

Foram realizadas duas expedições de campo: uma na BR-153, sentido Xambioá-Vanderlândia e outra na TO-335, sentido Colinas do Tocantins-Couto Magalhães. As atividades constaram de reconhecimento geológico regional e local, descrições de afloramentos, coleta e cadastramento de amostras do minério e das rochas encaixantes para estudos petrográficos e geoquímicos.

#### 3.3 ATIVIDADES LABORATORIAIS

##### 3.3.1 Petrografia

Foram confeccionadas dezoito (18) lâminas delgadas polidas das vinte amostras coletadas, sendo treze (13) da região de Xambioá-Vanderlândia e cinco (5) de Colinas do Tocantins-Couto Magalhães com vista a caracterizá-las mineralógica e texturalmente. O exame microscópico foi realizado no Laboratório de Microscopia do IG/UFPa.

##### 3.3.2 Análises Químicas

Foram selecionadas dezoito (18) amostras de *ironstones* para dosagem dos elementos maiores, menores e traços, incluindo os elementos terras raras, o que foi feito nos laboratórios da Acme Analítica, no Canadá. Os teores dos elementos maiores e menores foram obtidos por ICP-ES e os traços e terras raras por ICP-MS.

##### 3.3.3 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no LabMEV do Museu Paraense Emílio Goeldi, sob a supervisão do Dr. Hilton Túlio Costi, tendo sido

utilizado um microscópio eletrônico de varredura LEO modelo 1430VP com operações controladas automaticamente. As lâminas foram metalizadas com carbono, recobrando as amostras com uma película de espessura de 15 nm. As imagens foram geradas por detecção de elétrons retroespalhados. As microanálises semiquantitativas foram realizadas por meio de detector de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) marca Gresham, equipado com janela de Be e analisador multicanal Q500 da IXRF, utilizando *software* próprio. As análises foram obtidas com aceleração de voltagem de 17,5 kV e tempo de leitura de 30 s. Essas análises serviram para refinar o reconhecimento de fases minerais e de microestruturas, bem como a realização de análises de minerais selecionados.

### **3.3.4 Difração de Raios-X**

A difração de raios-X foi utilizada para a determinação da composição mineralógica de amostras das formações ferríferas. Todas as análises foram realizadas no laboratório de raios-X do IG/UFPa, adotando-se o método do pó. Utilizou-se um 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 (40 kw, 35 mÅ), fenda divergente fixada em ½°. Os registros foram realizados no intervalo de exposição de 5 a 70° (2θ) para amostra total. Aquisições dos dados foram realizadas com base no *software X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento com o *software X'Pert HighScore* versão 2.1b, também da PANalytical.

### **3.3.5 Tratamento e Interpretação dos Dados**

De posse dos resultados obtidos por meio dos procedimentos metodológicos, bem como dos gráficos binários e ternários a partir de dados e informações geoquímicas dos elementos maiores, traços e terras raras foi elaborado um planejamento para o tratamento e interpretação de dados ao estudo dos *ironstones* na área da bacia.

## 4 GEOLOGIA DA ÁREA ESTUDADA

Na área de ocorrência dos *ironstones* investigados, afloram rochas das formações Morro do Campo e Xambioá, as quais compõem o Grupo Estrondo, bem como da Formação Pimenteiras, que pertence ao Grupo Canindé. Estas unidades estão descritas abaixo com base em informações coletadas no campo e disponíveis na literatura.

### 4.1 FORMAÇÃO MORRO DO CAMPO

Na área, a Formação Morro do Campo é composta predominantemente por quartzitos puros com intercalações de muscovita quartzitos, quartzo-muscovita xistos, cianita xistos, quartzitos feldspáticos e magnetita quartzitos.

A ocorrência mais expressiva desta unidade está na Serra das Andorinhas, estado do Pará, cujas espessas camadas de quartzito desenham em planta uma feição tipo amêndoa. Outra ocorrência importante encontra-se na Serra do Sororó, estado de Tocantins, a qual desenha os flancos da braquianticlinal de Xambioá, em cujo núcleo afloram ortognaisses arqueanos do Complexo Colméia. Boas exposições podem ser ainda observadas no ribeirão Sucupira, na confluência com o rio Araguaia. Na rodovia BR-153, próximo à cidade de Xambioá, bem como na estrada Xambioá-São João da Chapada, paredões de quartzito da braquianticlinal de Xambioá estão também expostos (Gorayeb *et al.* 2008).

Os quartzitos apresentam coloração branco-amarelada, granulação fina a média e textura granoblástica poligonal em que grãos de quartzo definem pontos tríplexes e palhetas de muscovita mostram orientação preferencial. Os quartzitos micáceos diferem dos anteriores pela maior quantidade de micas (10-20%) e xistosidade bem mais evidente. Normalmente são encontrados cristais de turmalina com forma prismática ou acicular contidos nos planos de foliação. Zircão e minerais opacos são os acessórios mais comuns (Gorayeb *et al.* 2008).

Leitos de muscovita-biotita xistos, contendo granada, cianita e/ou estauroлита, estão associados aos quartzitos. Essas associações mostram que foram alcançadas, pelo menos, condições metamórficas da fácies anfíbolito baixo na Formação Morro do Campo.

## 4.2 FORMAÇÃO XAMBIOÁ

É representada basicamente por muscovita-biotita-quartzo xistos, granada micaxistos com ou sem cianita ou estauroлита e, localmente, grafita xistos, mármore e corpos de anfíbolitos. Mármore, grafita xistos e anfíbolitos ocorrem geralmente em forma de lentes de tamanhos variados intercalados aos micaxistos (Abreu *et al.* 1980).

Os micaxistos são as rochas mais abundantes da Formação Xambioá e os afloramentos mais representativos estão localizados em diversos pontos da cidade de São Geraldo do Araguaia e nos arredores de Xambioá. Boas exposições são encontradas nos cortes da rodovia Xambioá-Vanderlândia (BR-153) e na estrada Xambioá-Araguanã (TO-164), nas encostas da serra de Bodocó, nas ilhas e corredeiras do rio Araguaia. Essas rochas mostram coloração cinza escura quando a biotita é o mineral mais abundante e apresenta tonalidades mais claras quando a muscovita ocorre em maior proporção. Os constituintes minerais principais são biotita, muscovita, quartzo e oligoclásio, ocorrendo granada, cianita e estauroлита em menores quantidades. Como acessórios, ocorrem titanita, turmalina, zircão e fases opacas. Carbonato, sericita, clorita e epidoto são minerais secundários.

Biotita e muscovita apresentam-se amplamente distribuídas nas rochas em arranjo lepidoblástico e seguem orientação preferencial que define marcante xistosidade. O quartzo ocorre como agregados de cristais ao longo de faixas bem definidas, cujos cristais estão articulados em pontos tríplices. Entretanto, em alguns casos esses agregados formam bandas e lentes, que se intercalam com bandas ricas em minerais micáceos (Gorayeb *et al.* 2008).

Os granada micaxistos revelam textura porfiroblástica bem definida, proporcionada por porfiroblastos centimétricos de granada e, mais raramente, de plagioclásio imersos em matriz micácea. Também são encontrados porfiroblastos de cianita e estauroлита. Grafita xistos são rochas foliadas de granulação fina e coloração cinza escuro, constituídos principalmente por grafita e quartzo e, secundariamente, por muscovita e biotita. Os mármore ocorrem em formas de lentes com espessuras decimétricas e métricas e são de composição dolomítica e calcífera (Gorayeb *et al.* 2008).

#### 4.3 FORMAÇÃO PIMENTEIRAS

A Formação Pimenteiras é representada, na área, por intercalações de leitos decimétricos a métricos de arenitos, siltitos e argilitos, além de conglomerados.

A seqüência basal é constituída por uma camada decimétrica de ortoconglomerado oligomítico, com seixos arredondados a subarredondados de quartzo sustentados por matriz siltico-arenosa de coloração amarelada. As camadas de arenito são mais espessas, formando pacotes decimétricos a métricos. Esses arenitos apresentam cor branca, granulação fina a média e são bem selecionados. Geralmente a seqüência de arenitos tem aspecto maciço e, em sua base, próximo ao contato com os siltitos e argilitos, revelam estruturas convolutas, com pequenas porções de argilito em seu interior. Os siltitos e argilitos formam camadas milimétricas a centimétricas intercaladas aos arenitos. Normalmente são bastante ferruginosos com cor amarela ou marrom avermelhada característica. Em determinados locais, os siltitos e argilitos podem também formar pacotes decimétricos, intercalando camadas milimétricas a centimétricas, e estão em geral bastante lateritizados.

Aguiar (1971) descreveu esta formação como sendo constituída de espessas camadas de folhelhos cinza escuros a esverdeados, micáceos, contendo intercalações de arenitos amarelados, finos, e siltitos argilosos, em que podem ser observadas estruturas de aleitamento regular e ocorrência local de camadas de oólitos piritosos na sua parte superior. Com base em micro e macrofósseis, este autor considerou idade devoniana inferior à média para esta unidade estratigráfica. Nela também estão incluídos diamictitos, que foram interpretados como tilitos por Kegel (1953)

Estudos palinológicos e observações bioestratigráficas sugerem que o mar transgrediu pelo flanco SW da bacia do Parnaíba, durante o Devoniano Médio. Posteriormente, no Devoniano Superior, houve deposição de produtos clásticos predominantemente finos, porém mudanças locais da energia do ambiente foram responsáveis pela deposição de diamictitos (Andrade & Daemon 1974).

Ribeiro & Dardenne (1978) dividiram a Formação Pimenteiras em dois membros. O membro inferior é representado por arenitos grossos ferruginosos e conglomeráticos; arenitos conglomeráticos oolíticos esverdeados, siltitos cinza, micáceos com abundantes restos vegetais; leito oolítico ferruginoso, além de arenitos finos, cinza, micáceos, mal selecionados, contendo seixos e siltitos esverdeados intercalados com folhelhos negros betuminosos. O membro superior,

por sua vez, é constituído por folhelhos negros betuminosos, com intercalações de siltitos e arenitos cinza micáceos, fossilíferos, contendo abundantes tubos de vermes.

#### **4.3.1 Ambiente de Sedimentação da Formação Pimenteiras**

Na borda ocidental da bacia do Parnaíba, os sedimentos da Formação Pimenteiras são considerados como litorâneos a sublitorâneos (Ribeiro & Dardenne 1978).

Os sedimentos litorâneos estão divididos em: fácies planície de maré representada pelos siltitos esverdeados, intensamente bioturbados, que apresentam marcas de ondas, estruturas *flaser* e laminação plana paralela; fácies de canal de maré que corresponderia aos arenitos e oólitos ferruginosos com estratificação cruzada acanaladas. A porção basal dos canais de maré é caracterizada pela presença de conglomerados, arenitos conglomeráticos e concentrações de conchas (braquiópodes) e fragmentos vegetais.

Os sedimentos sublitorâneos são representados por fácies sublitorânea rasa constituída por siltitos e folhelhos betuminosos com intercalações calcíferas do membro superior, em que a sedimentação por gravidade predominou. São comuns tubos de vermes e nódulos de pirita em grande abundância.

Dados sedimentológicos, fossilíferos e paleomagnéticos indicam a prevalência de clima frio durante o Devoniano e Carbonífero Inferior na bacia do Parnaíba, chegando a regime periglacial (Ribeiro 1984). Mapas dos continentes nestes períodos, construídos com base em dados paleomagnéticos, posicionam aquela bacia entre as latitudes 60° e 70° S (Scortese *et al.* 1979 apud Ribeiro 1984), permitindo inferir que a Formação Cabeças foi depositada sob condições de clima pelo menos temperadas.

#### **4.3.2 Os *Ironstones* da Formação Pimenteiras**

Os dados que se seguem são restritos à região de Paraíso do Norte-Guaráí. Foram descritos, na base da Formação Pimenteiras, leitos oolíticos ferruginosos intercalados em rochas sedimentares detríticas, notadamente arenitos e siltitos (Ribeiro & Dardenne, 1978), muito semelhantes aos depósitos de *Lorraine* (França) e *Clinton* (EUA). Pouco foi acrescentado por Sá (1981), que se limitou a posicionar esses leitos ferruginosos em duas unidades dentro daquela formação, uma mais inferior, descrita como minério de ferro cloritoso, de aspecto microconglomerático, coloração marrom esverdeada, contendo porções detríticas de quartzo e

oólitos cloritosos cimentadas por material argiloso, e outra mais superior caracterizada por minério de ferro oolítico, de mesmos cimento e coloração, composto por grãos de quartzo de tamanho areia e oólitos de goethita e clorita.

Por sua vez, Ribeiro (1984) descreveu na região entre Paraíso do Norte e Miranorte uma sequência sedimentar em que ocorrem leitos ricos em oxi-hidróxidos de ferro e silicato de ferro (chamosita), cujo ferro é, em grande parte, encontrado como constituintes dos oólitos. Ressalta que essa fácies oolítica é difícil de ser definida devido a variações laterais de espessura e litológicas. Apesar disso, distingue minério de ferro relacionado a várias subfácies oolíticas constituídas por minerais detríticos (quartzo, feldspatos, muscovita e argila herdada) e por minerais neoformados (limonita, clorita, calcita, além de fosfatos e sulfeto de Pb e Zn). Oólitos também foram registrados a oeste de Colméia, município do Morro do Mato (TO), em sequência sedimentar clástica, de idade paleozóica, cuja base é marcada por lentes ferro-manganesíferas que gradam lateralmente para leitos conglomeráticos constituídos de seixos ferruginosos e manganesíferos, estes últimos bem mais raros. Os oólitos ocorrem nos seixos ferruginosos em meio à matriz fina, homogênea, dominada por hidróxidos de ferro, e mostram estrutura concêntrica, composição goethítica e tamanho entre 0,1 e 0,5 mm. É comum os núcleos consistirem de grãos de quartzo e muito localmente de zircão (Amaro 1985).

## 5 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE *IRONSTONES*

### 5.1 DISTRIBUIÇÕES GEOGRÁFICA E TEMPORAL

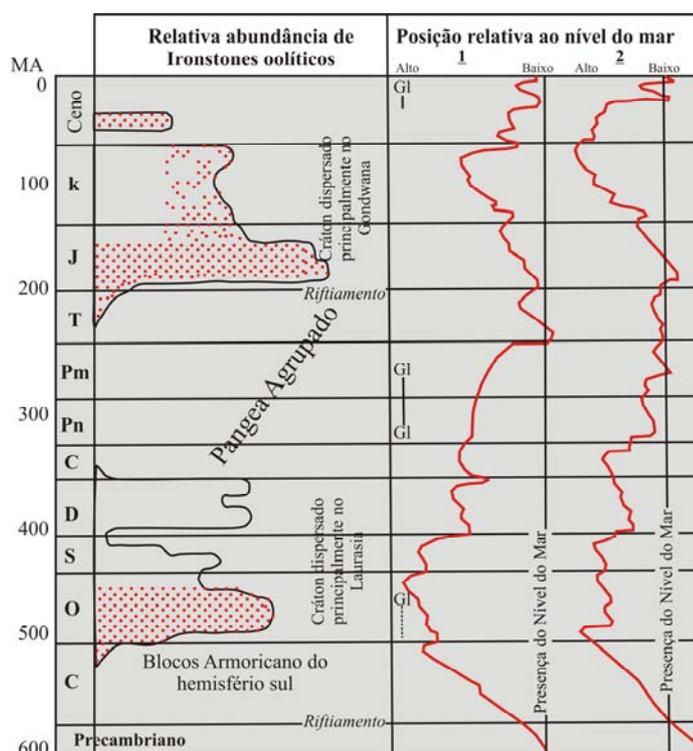
As condições mais favoráveis ao desenvolvimento de *ironstones* oolíticos requerem clima úmido quente na área fonte para liberar minerais precursores de argilas e óxidos de ferro, plataforma amplamente inundada e regiões tectonicamente estáveis ou com tectonismo já atenuado (Hallam, 1975; Van Houten e Bhattacharyya, 1982). Constata-se, também, que a maioria dos *ironstones* fanerozóicos foi acumulada durante dois longos intervalos de tempo quando os continentes se encontravam dispersos e o nível global do mar era elevado (Fig. 3). O primeiro durou cerca de 150 Ma, do início do Ordoviciano até o final do Devoniano, enquanto que o outro se estendeu do Jurássico ao final do Terciário com duração em torno de 175 Ma. Dentro desses intervalos, ressalta-se que quase metade dos depósitos de *ironstones* oolíticos foi formada durante o Ordoviciano e o Jurássico (Van Houten, 1985).

Em tempos ordovicianos, a maioria dos *ironstones* se acumulou tanto em redor da margem NW do Gondwana e Armorica, sob nível do mar elevado e na ausência de plantas terrestres, como em regiões de altas latitudes do hemisfério sul, que foram, no final do período, cobertas por geleiras. Pelo menos metade das massas continentais se situava entre 30° S e o polo sul. Em contraste, no Jurássico, a maioria dos *ironstones* se desenvolveu nas latitudes médias do hemisfério norte, na porção européia tectonicamente instável da Laurásia, quando o nível do mar era baixo e prevalecia clima úmido temperado com abundante vegetação. Ademais, as massas continentais tinham distribuição longitudinal mais compacta dentro de uma grande faixa de latitudes. Evidentemente, baixas latitudes, dispersão de crátons e uma particular configuração global parecem não ter sido fatores fundamentais para a formação dos *ironstones*, ainda que a deriva dos continentes possa ter premiado alguns sítios com condições favoráveis à deposição dessas rochas (Van Houten, 1985).

### 5.2 PRINCIPAIS MODELOS DE FORMAÇÃO DOS *IRONSTONES* OOLÍTICOS

Segundo Young (1989), existem três modelos gerais para a gênese dos *ironstones* em ambiente marinho: (1) a produção de aloquímicos ferruginosos próximo à costa, provavelmente restrita a ambiente lagunar durante os períodos em que o nível do mar está baixo, e o retrabalhamento desse material dentro da bacia de deposição por tempestades ou durante

subseqüente evento transgressivo (Bayer 1989; McGhee & Bayer 1985); (2) o desenvolvimento de *ironstones* oolíticos em áreas elevadas da plataforma continental, as quais recebem poucos sedimentos clásticos, mas onde eles podem ser intensamente retrabalhados pela atividade das ondas (Halam 1975); e (3) o desenvolvimento *in situ* de oóides na plataforma continental durante as fases de pouco aporte de sedimentos, tal como ocorre quando da elevação do nível do mar (Young 1989).



**Figura 3** – Distribuição temporal (à esquerda) dos depósitos de *ironstone* oolítico no Fanerozoico. As áreas pontilhadas em vermelho registram os maiores picos de acumulação desses depósitos (Ordoviciano e Jurássico). GI: glaciação generalizada. À direita, curvas estimadas para a oscilação do nível do mar. Compilado de Van Houten (1985).

Esses três modelos não se excluíam mutuamente e todos eles poderiam explicar a geração de *ironstones* em áreas de sedimentação clástica reduzida. Erosão continental e formação de lateritas ganham espaço na proposta de Siehl & Thein (1989) *apud* Robb (2005), segundo a qual solos e oóides lateríticos, transferidos para ambiente marinho raso, seriam retrabalhados e concentrados em locais favoráveis. Processos diagenéticos subseqüentes levariam às mudanças texturais e mineralógicas dos *ironstones*.

Kimberley (1994), por seu turno, recorre à exalação submarina de fluidos quentes ricos em ferro para explicar a formação dos oóides. A textura concêntrica e a forma elíptica sugerem precipitação química direta dos oxi-hidróxidos de Fe e sílica, em vez de crescimento mecânico no fundo oceânico (Heikoop *et al.* 1996).

Em recente trabalho, Bekker *et al.* (2010) sugerem que o ferro foi provido por sistemas hidrotermais submarinos contemporâneos com a deposição dos *ironstones*, a qual teria ocorrido em tempos de anoxia global dos oceanos durante eventos de superplumas mantélicas.

Ao contrário dos chamados processos relativamente simples que explicam a formação dos depósitos de ferro dos pântanos (*bog iron deposits*), os *ironstones* parecem requerer uma combinação de condições ambientais específicas, bem como uma variedade de processos (oxidação-redução, diagênese, sedimentação mecânica e atividade microbológica) para formar depósitos expressivos.

### 5.3 PRINCIPAIS PROBLEMAS RELACIONADOS COM OS *IRONSTONES*

Um dos pontos mais controversos acerca da gênese dos *ironstones* oolíticos tem a ver com a formação autóctone ou alóctone dos oólitos de oxi-hidróxidos de ferro. Para os defensores do modelo *in situ*, os oólitos requereriam, além da solubilização do Fe em condições oxidantes, águas rasas relativamente agitadas possibilitando o desenvolvimento da textura concêntrica em torno de um núcleo, não raramente de natureza detrítica (Young 1989; Kimberley 1994, Sturesson *et al.* 2000). Outros estudiosos defendem a formação dos oólitos inicialmente em solos lateritizados e seu posterior transporte para dentro da bacia, em geral por via fluvial (Ambrosi & Nahon 1980; Nahon *et al.* 1980; Siehl & Thein 1989).

Estas duas hipóteses poderiam ser discutidas ressaltando-se duas questões: 1) Como minerais de ferro, particularmente minerais de  $Fe^{2+}$ , formam texturas oolíticas que normalmente estariam associadas a águas agitadas, ricas em oxigênio? e 2) Considerando os minerais de  $Fe^{3+}$ , como transportar este cátion em ambiente oxidante? Refletindo sobre o assunto, Maynard (1986) avalia quatro situações distintas: a) os oólitos dos *ironstones* decorreriam da redeposição de oólitos de solo pré-existent; b) os oólitos goethíticos seriam formados pela oxidação de oólitos chamosíticos; c) os oólitos dos *ironstones* resultariam da substituição diagenética de oólitos calcários; e d) os oólitos chamosíticos seriam derivados da transformação da caulinita detrítica. Com base em amostras de depósitos de *ironstone* de diferentes idades e localidades, aquele autor

concluiu que tanto os oólitos chamosíticos como os goethíticos eram primários, sem encontrar evidências, na maioria dos casos, de que os oólitos goethíticos tivessem sido derivados da oxidação da chamosita ou da erosão de solos lateríticos ou mesmo de precursores carbonáticos. Além disso, sua análise termodinâmica indicou que o mais sério desvio de equilíbrio entre os minerais contendo ferro se refere à quase total dominância da chamosita sobre a glauconita nos *ironstones*. Atribuiu a problemas cinéticos a pouca precipitação de glauconita em ambiente de sedimentação clástica próximo do litoral, o qual parece favorecer a formação de oólitos chamosíticos. O ferro proviria de intensa laterização, sob condições climáticas quentes, e suas altas concentrações seriam favorecidas pelos valores mínimos de oxigênio dissolvido em épocas de elevação do nível do mar e de pouca circulação da água do mar.

A formação *in situ* é corroborada pela descoberta de depósito recente não consolidado de oóides de ferro nas vizinhanças da ilha vulcânica Mahengetang, Indonésia (Heikoop *et al.* 1996), o que mostra ser geologicamente rápido o processo de formação dessas estruturas (Sturesson *et al.* 2000). Os oóides se formariam pela precipitação química de oxi-hidróxidos de ferro em grãos detriticos disponíveis no ambiente de deposição, cujas águas estariam enriquecidas em Fe, Al e Si, podendo estes elementos ser oriundos de fluidos hidrotermais, cinzas vulcânicas ou intemperismo rápido de rochas vulcânicas.

#### 5.4 FORMAÇÃO DOS OÓLITOS

Ao se discutir a formação de oólitos, torna-se necessário abordar três pontos fundamentais: (1) a fonte dos elementos, principalmente Fe e Al; (2) o ambiente físico e químico em que foram gerados; e (3) retrabalhamento e transporte dos oóides para gerar leitos oolíticos (Sturesson *et al.* 1999). Numerosos modelos têm sido propostos, porém nenhum deles alcançou aceitação universal, provavelmente devido à falta de depósitos análogos modernos que servissem de comparação com os mais antigos. Esses modelos incluem crescimento mecânico, substituição de oóides calcários, derivação a partir de material pedogênico, crescimento *in situ* como microconcreções, cristalização a partir de gel ferruginoso que teria funcionado como material precursor, além da formação em ambientes especiais controlados biologicamente (Young 1989). O transporte pelos rios de produtos do intemperismo laterítico para o mar combinado com mudanças do nível do mar é um dos modelos mais frequentemente encontrados na literatura (Young, 1989, 1992). Porém, se assim fosse, a razão material clástico/ferro seria alta,

contrapondo-se à observação de que os oóides de ferro se formam em ambientes onde a taxa de sedimentação é muito baixa. No fundo, este modelo gera mais problemas do que os resolve, particularmente quando aplicado a ambientes com pouca evidência de material transportado por rios. A contemporaneidade de ocorrências de depósitos de oólitos de ferro em escala global requer um modelo que possa explicar como o ferro, silício e alumínio em grandes quantidades puderam ser produzidos e acumulados em bacias marinhas rasas.

Segundo Young (1989), oóides de *ironstones* marinhos podem ter se originado por um processo similar ao da formação de oóides pedogênicos, em condições de baixo suprimento de sedimentos, adequado fornecimento de ferro e intenso retrabalhamento. Flutuações nas condições químicas podem levar a mudanças no estado redox do ambiente, particularmente relacionadas ao retrabalhamento físico e biológico que é evidente em muitos *ironstones* oolíticos. Essas flutuações poderiam produzir microambientes diagenéticos similares àqueles dos solos hidromórficos. Desse modo, a formação de *ironstones* em ambiente marinho poderia ocorrer mediante a introdução de produtos ferruginosos do intemperismo terrestre.

Recentes descobertas de oóides de ferro no fundo do mar venezuelano indicam que fluidos hidrotermais submarinos possam ter desempenhado papel crucial na formação dos oóides (Kimberley, 1994). Foram descritas ocorrências em Cabo Mala Pascua, cujos oóides consistem de silicato autigênico rico em ferro com borda de hidróxido férrico, formado a cerca de 40 m de profundidade e a 5 km do litoral. Fluidos exalativos quentes seriam responsáveis pelo fornecimento do Fe e pela conseqüente formação dos oóides. Esta hipótese é também corroborada pela ocorrência de oóides de ferro na já citada na ilha Mahengetang, Indonésia (Heikoop *et al.*, 1996; Sturesson *et al.* 2000). Esses oóides consistem de limonita com núcleo de fragmentos de rocha andesítica. O elevado pH da água do mar provoca hidrólise progressiva daqueles fragmentos com conseqüente dissolução da sílica e enriquecimento de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir da borda, até o grão ser totalmente alterado. Essa transformação é mais efetiva quando o sedimento ainda não foi consolidado e os oóides rolam no fundo oceânico em ambiente oxidante.

A textura concêntrica desenvolvida no interior do material vítreo moderno, bem como a forma elíptica sugerem direta precipitação dos oxi-hidróxidos de ferro e sílica ao invés de acreção mecânica de material presente no fundo oceânico (Heikoop *et al.*, 1996). Os oxi-hidróxidos de Fe precipitariam principalmente sobre três lados dos grãos detríticos, de modo que

a seção longitudinal cresceria de modo contínuo, enquanto a vertical cresceria mais lentamente, devido apenas o lado de cima estar em contato com a água do mar (Sturesson *et al.* 2000).

#### **5.4.1 Fontes do Ferro**

O Fe nos *ironstones* deriva muito provavelmente de três fontes principais: erosão continental, vulcanismo (exalações submarinas contendo sais de Fe, lavas e rochas piroclásticas) e detritos do assoalho oceânico capturados por correntes ascendentes. Como elas não são mutuamente exclusivas, em alguns *ironstones* pode ter havido contribuição de mais de uma fonte (Stanton, 1972).

Cálculos termodinâmicos demonstram que muito mais ferro é necessário para os *ironstones* do que o disponibilizado na água do mar normal. Rios transportam Fe, porém grandes quantidades deste elemento em solução são pouco prováveis devido à atmosfera oxidante reinante no Fanerozoico, o que não invalida seu fornecimento por processos mecânicos incorporado a material detrítico (Maynard, 1986).

Rochas continentais são constantemente sujeitas aos processos intempéricos, de que resulta a lixiviação e o transporte do ferro até as bacias de deposição. Emanações vulcânicas adicionam à água do mar quantidades incalculáveis de ferro que migram por longas distâncias até serem depositadas em vários ambientes. Similarmente, as cinzas vulcânicas que caem diretamente no mar ou em terra firme podem contribuir com ferro ao ambiente marinho. Por fim, correntes de ressurgências trazem das profundezas oceânicas sais de ferro que percorrem milhares de quilômetros até serem capturados por algum sedimento.

Em suma, haveria, aparentemente, suficiente Fe nas bacias de deposição, oriundo de fontes diversas, para a formação dos oólitos.

#### **5.4.2 Transporte e deposição**

Em se tratando de erosão continental, os rios transportam ferro em suspensão e/ou solução. Para gerar elevadas concentrações de ferro em ambiente marinho, é necessário que haja comparativamente pouco transporte de material detrítico à bacia de deposição, condição esta que é favorecida quando o terreno for senil e estável, e o clima for quente e úmido.

Experimentos demonstram que águas fluviais aeradas e com  $\text{pH} \leq 7$  podem transportar quantidades significativas de Fe ferroso em solução. Ao chegarem ao ambiente marinho, onde

carbonato de cálcio sólido está em equilíbrio com a água do mar a um  $\text{pH} \geq 7$ , Fe precipitará como Fe férrico tanto diretamente como em substituição ao carbonato de cálcio (Castaño & Garrels 1950). As conclusões sobre o transporte de elevadas quantidades de Fe são corroboradas por estudos em várias bacias hidrográficas como, por exemplo, a que abastece o lago Tahoe, California-Nevada. No período de um ano, o riacho Ward sozinho teria tido a capacidade de transportar 0,2% do ferro total contido naquele lago, grande parte oriunda da erosão dos terrenos drenados pelos cursos d'água e transportada em forma particulada (Elder *et al.* 1976). Segundo Kratchler *et al.* (2005) e Kratchler *et al.* (2010), a alta taxa de produção de complexos húmicos e fúlvicos de Fe decorrente da drenagem de turfeiras (*peat-bog*) seria um mecanismo natural para aumentar a solubilidade do Fe e, assim, suprir os oceanos com elevadas concentrações deste metal, estimadas em quase duas ordens de grandeza maiores que a média mundial dos rios ( $\sim 40 \text{ nmol L}^{-1} \text{ Fe}$ ). O transporte, tanto de íon ferroso como férrico, ocorreria na forma de partículas coloidais em suspensão, as quais seriam coaguladas e depositadas quando os rios alcançassem a zona estuarina. Estudos de sedimentos no delta do rio Amazonas levaram Aller *et al.* (1986) a propor que a deposição dos *ironstones* poderia ser favorecida pela alta carga de matéria orgânica, anoxia na interface água-sedimento e intenso retrabalhamento físico que promoveria reoxidação do ferro.

Cinzas vulcânicas recentes contêm menos de 3% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$  e, caso sejam elas a fonte principal de Fe, deve ter havido dissolução de considerável volume para a formação dos oólitos. É provável que nem toda a cinza tenha caído diretamente na bacia de deposição, parte tendo provindo dos terrenos circundantes e carreada ao mar pelo vento e rios. Uma vez dissolvidos, Fe, Al e Si seriam transportados e, em sítios favoráveis, poderiam atingir a supersaturação, precipitar e eventualmente formar oóides. A ocorrência de camadas de argila, que são depositadas em ambiente quieto, e de oóides de ferro, que requerem agitação do meio aquoso para sua formação, poderia ser explicada como resultado de retrabalhamento. Os oóides nas margens e sobre banco de areias ao longo da costa poderiam ser varridos por correntes ou durante tempestades e assentados sobre camadas de argila pré-existent (Sturesson *et al.*, 1999).

Mais recentemente, tem sido ressaltada a grande correspondência da distribuição secular dos *ironstones* fanerozoicos com os depósitos de sulfetos maciços vulcanogênicos e sugerido que o Fe para a deposição dos *ironstones* foi suprido por sistemas hidrotermais submarinos

contemporâneos. Neste modelo, a formação dessas rochas estaria mecanicamente ligada ao tempo da anoxia global oceânica durante os eventos de superplumas mantélicas (Bekker *et al.* 2010).

#### **5.4.3 A questão do retrabalhamento**

Pisólitos e oóides ricos em ferro em perfis de intemperismo terrestre têm sido registrados em vários locais (Adeleye 1973, 1975; Ambrosi & Nahon 1980; Nahon *et al.* 1980; Siehl & Thein 1989). Esses aloquímicos (*allochems*) ferruginosos são caracterizados pela estrutura bastante complexa causada pela progressiva decomposição da rocha hospedeira e pelos repetidos revestimentos dos pisólitos/oólitos anteriormente fraturados por dissecação.

Teoricamente, o retrabalhamento de pisólitos/oólitos é processo possível mesmo em ambiente marinho, pelo menos localmente. A questão maior é avaliar se o retrabalhamento dos aloquímicos é fenômeno comum na geração de *ironstones* marinhos (Siehl & Thein 1989). De acordo com estes autores, há evidências que sustentam serem os *ironstones* marinhos formados por oóides tanto aloquímicos (não marinhos) como marinhos (autóctones).

## 6 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

### 6.1 *IRONSTONES* OOLÍTICOS (XAMBIOÁ-VANDERLÂNDIA)

#### 6.1.1 Descrição Macroscópica

Unidades litoestratigráficas basais da bacia do Parnaíba distribuem-se pela região, algumas delas recobrando as rochas do Grupo Estrondo. Constituem áreas topograficamente elevadas semelhantes a platôs. Em vários locais, ocorrem crostas lateríticas, as quais capeiam serras e morros, tornando os topos mais resistentes à erosão. Bons afloramentos ocorrem geralmente em cortes de estradas.

As exposições mais expressivas de *ironstones* localizam-se na BR-153, entre os Km 29 e 31, no sentido Xambioá-Vanderlândia. As formações ferríferas, alvo de maior interesse desta dissertação, fazem parte da Formação Pimenteiras e repousam em discordância erosional sobre rochas metamorfisadas neoproterozoicas do cinturão Araguaia.

Os afloramentos da Formação Pimenteiras localizados nos arredores do Km 31 são compostos por camadas horizontalizadas. Em direção à cidade de Xambioá, próximo do Km 29, ocorrem rochas quartizíticas da Formação Morro do Campo que se sobrepõem a micaxistos da Formação Xambioá por meio da falha de cavalgamento Andorinhas, o que levou a uma inversão estratigráfica nesta área. Não há registros de rochas cambro-silurianas e tampouco da Formação Itaim (base do Devoniano) na área estudada, em claro testemunho de que houve um hiato estratigráfico, ou seja, um intervalo sem sedimentação ou de erosão de unidades pré-existentes.

Na base da Formação Pimenteiras observa-se camada decimétrica de conglomerado oligomítico exibindo seixos quartzosos de tamanhos variados e formas arredondadas, ovaladas e achatadas, envolvidos em uma matriz siltico-arenosa de coloração esbranquiçada com tons avermelhados a amarelados. A porção siltica apresenta quartzo e material pelítico rico em micas. A porção arenosa, por sua vez, mostra granulometria fina a média, com concentrações locais de grânulos. Consiste predominantemente de grãos de quartzo pobremente selecionados com formas que variam de subarredondada a angular, estando consolidados por cimento vermelho a amarelo possivelmente de constituição hematítica e goethítica.

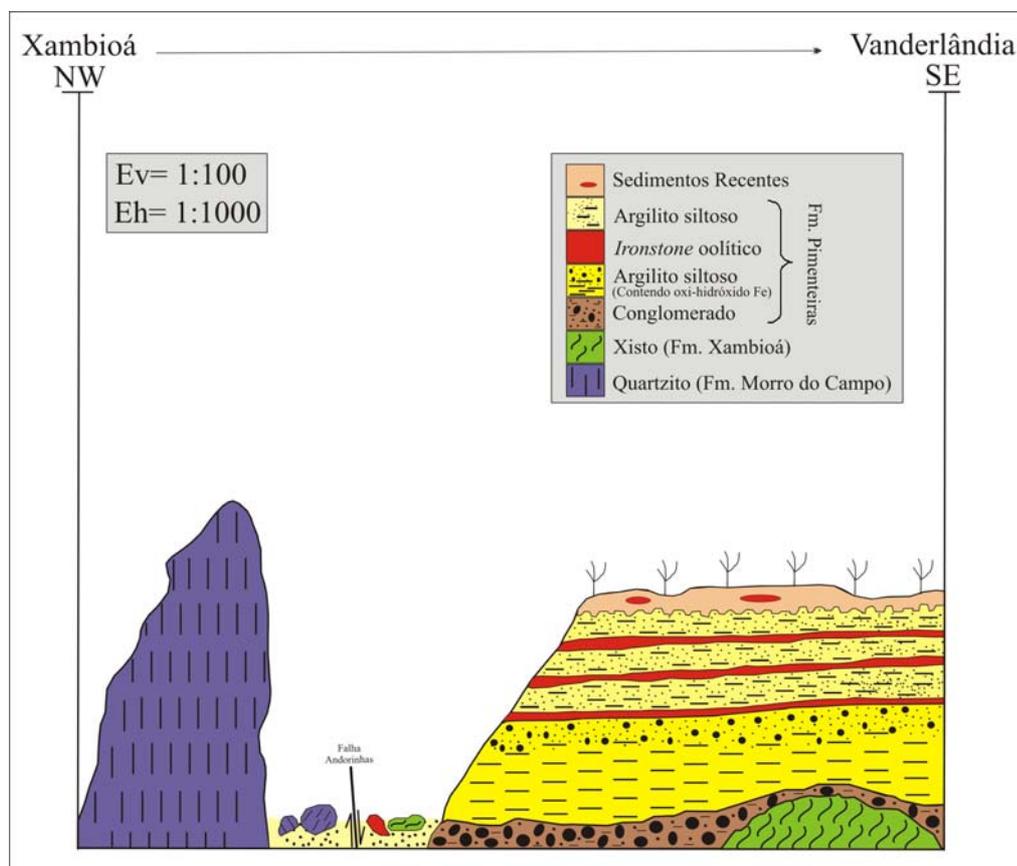
Acima do conglomerado, ocorre camada argiloso-siltosa de pouco mais de 1 m de espessura, de cor marrom pálido, com concentrações pontuais argilosas de coloração esbranquiçada. Esta camada se inicia com material argiloso, friável e de aspecto lamoso no qual argilominerais acham-se misturados com oxi-hidróxidos de ferro. Em direção à superfície, nota-

se aumento gradativo da granulometria para silte, porém, já no topo, em contato com os leitos ferríferos, observam-se grânulos e seixos esparsos bastante angulosos, de composição ferruginosa, os quais estão envoltos por matriz arenosa composta de grãos finos de quartzo.

Mais acima, foram identificados três leitos ferríferos, que se encontram intercalados com material grosso (grânulos e seixos), de coloração marrom avermelhada e composição ferruginosa, mesclado a grãos de areia quartzosa fina a média que são suportados por matriz siltico-arenosa de coloração marrom-avermelhada (Fig. 4).

As concentrações ferríferas apresentam-se em leitos tabulares com espessuras que variam entre 15 e 20 cm. Mostram cores variadas desde marrom escuro a vermelho amarronzado, bem como tons lilases esparsos. Localmente, eles estão truncados, o que os faz perder a continuidade lateral. Devido ao intemperismo, boa parte desses leitos mostra-se friável, tendo-se preservado, não obstante, porções maciças. Fraturas, abertas em várias direções, são abundantes, muitas delas preenchidas por material argiloso e arenoso.

As concentrações ferríferas compactas são constituídas por oxi-hidróxidos de ferro (hematita e goethita) com proporções subordinadas de material arenoso fino a médio representado por grãos subangulares a angulares de quartzo. Localmente esses grãos se concentram em pequenos agregados. Registram-se nas porções maciças ondulações suaves de amplitude centimétrica desenhadas por lâminas milimétricas de cores vermelho e amarelo. Nas porções mais friáveis dos leitos ferruginosos, observam-se estruturas convolutas, semelhantes à foliação esferoidal, que se desfazem facilmente ao leve toque do martelo.



**Figura 4** - Seção NW-SE esquemática entre Xambioá e Vanderlândia mostrando os leitos ferríferos da Formação Pimenteiras, a qual está assentada discordantemente sobre a Formação Xambioá. À esquerda, afloramento verticalizado de quartzitos da Formação Morro do Campo que foram alçados por falha de cavalgamento, cujo plano favoreceu a formação de grandes desníveis topográficos.

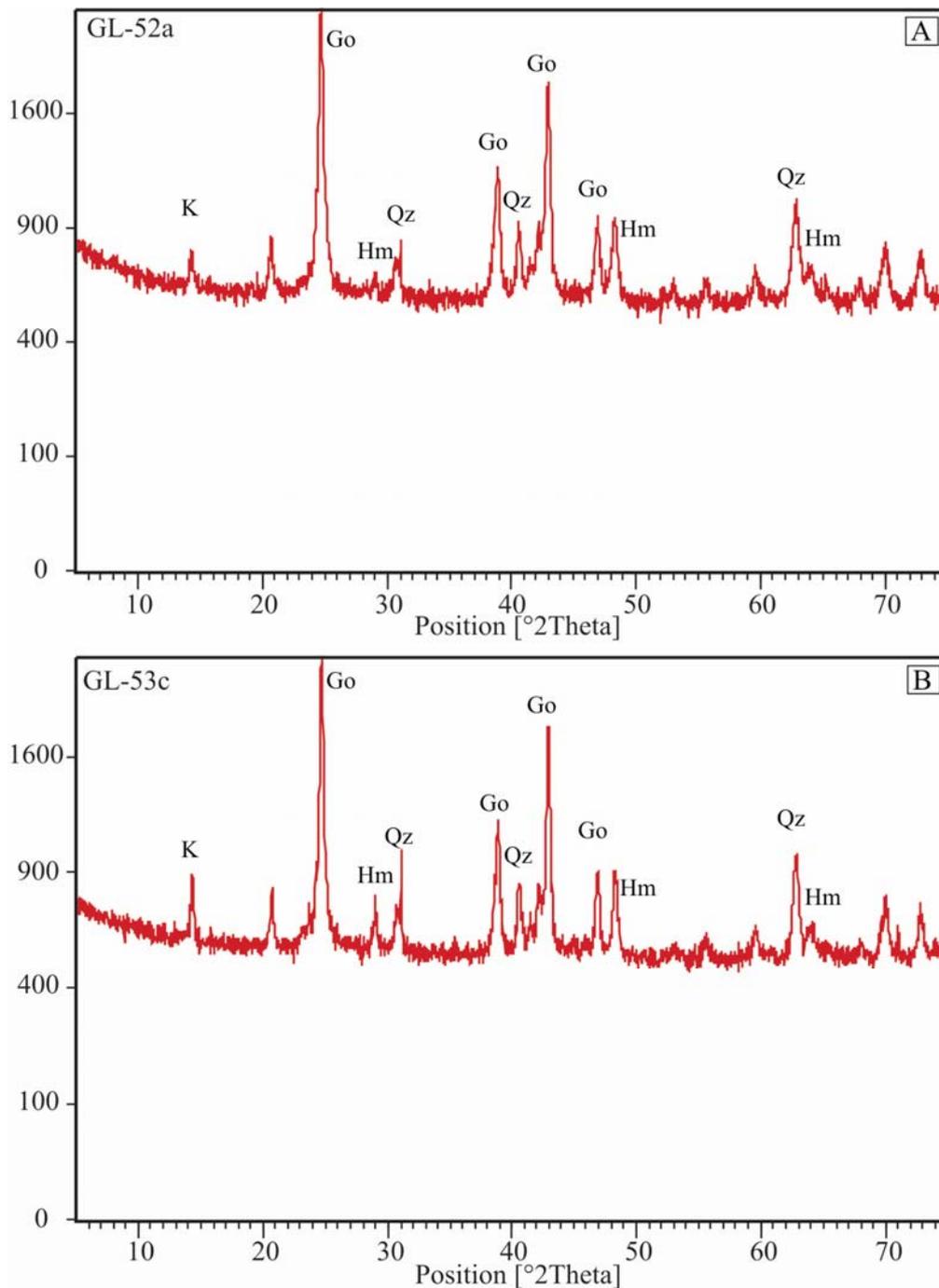
### 6.1.2 Descrição Microscópica Subsidiada por MEV-EDS

Foram confeccionadas nove lâminas delgadas polidas para análise petrográfica. Todas as amostras apresentam como característica marcante a presença de oólitos, caracterizando para as formações ferríferas da região de Xambioá-Vanderlândia uma textura tipicamente oolítica.

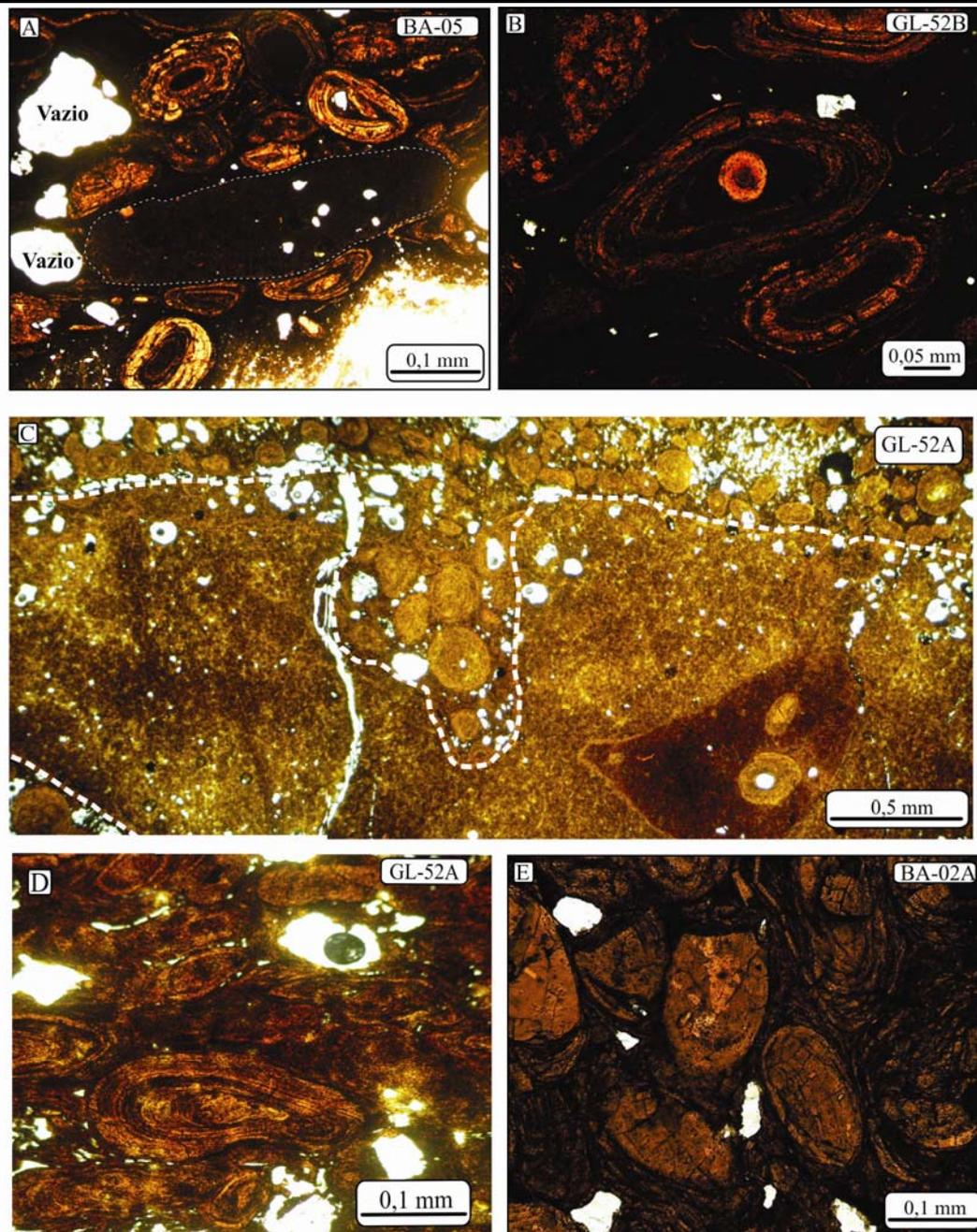
Os oólitos quase sempre exibem estruturas concêntricas assimétricas em tons laranja forte e marrom escuro. Em menores quantidades ocorrem oólitos sem estruturação, ou seja, maciços. Independentemente de serem ou não estruturados, eles são constituídos de hematita e/ou goethita, conforme dados difratométricos (Fig. 5). A abundância dos oólitos é bastante variável e o tamanho cobre a faixa de 0,2 a 0,5 mm, alcançando excepcionalmente 1 mm. A maioria dos oólitos está inteira, porém muitos se mostram quebrados. Predominam as formas elipsoidais, mas

as ovóides, alongadas e arredondadas são também comuns. Em algumas amostras há oólitos com forma de baguete e com dimensões de até cerca de 0,5 mm, que são relativamente raros, sem estrutura, contendo em seu interior, de forma disseminada, finos grãos de quartzo e palhetas de filossilicatos (Fig. 6A). Muito localmente, as dimensões são ainda maiores (~2 mm) e caracterizam verdadeiros pisólitos, ainda que sem estrutura concêntrica. Em alguns deles observam-se tanto invaginações ocupadas por oólitos estruturados de tamanhos diversos misturados a grãos subangulosos de quartzo, quanto oólitos de gerações anteriores (estruturados e não-estruturados) em seu interior (Fig. 6C). Em geral, os oólitos costumam ser tão abundantes que comumente se tocam, formando agregados nos quais se acham prensados (Fig. 6B), a ponto de alguns adquirirem formas goticulares (Fig. 6D). Aparentemente, esses oólitos encontravam-se ainda no estado plástico, tendo sido deformados pelo peso das rochas sobrejacentes. Encontram-se localmente aglomerados de oólitos quebrados, fraturados e inteiros imersos em uma matriz de oxi-hidróxidos de ferro (Fig. 6E). Quando menos abundantes, os oólitos estão separados por massa compacta, de coloração escura amarronzada, de composição hematítica e/ou goethítica, que não só os envolve, mas também cimenta material detrítico fino e grãos de quartzo, aleatoriamente distribuídos. Esses grãos são angulares e de bordas corroídas, e mostram-se fraturados e com extinção ondulante, alguns deles sendo maiores que os próprios oólitos. A matriz detrítica fina apresenta, além de grãos de quartzo, ripas de mineral placoso. Fraturas normalmente atravessam os oóides de um lado ao outro, algumas em arranjo radial.

É comum o núcleo dos oólitos ser ocupado por grãos detríticos, porém alguns desses grãos estão lateralmente deslocados (Fig. 6F), significando dizer que provavelmente foram incorporados após o início do crescimento dessas microestruturas. Raros oólitos revelam núcleos constituídos por fragmentos de oólitos pré-existentes (Fig. 6G), fragmentos esses também observados na matriz. Os grãos detríticos são dominados por quartzo (Fig. 6H), seguidos de zircão e raramente monazita (Fig.6I). Os grãos de quartzo apresentam formas variáveis, desde angulosas (maioria) até arredondadas (menos comuns) e, via de regra, mostram franjas ou bordas corroídas. Poucos grãos de zircão preservam as linhas de zoneamento ou as características terminações piramidais. Raros são aqueles encontrados inteiros (Fig.6J).



**5- Figura** Difratoogramas de raios-X das amostras de *ironstone* oolítico (GL-52a e GL53c) da região de Xambioá-Vanderlândia (TO). K - Caulinita; Go - Goethita; Hm - Hematita; Qz - Quartzo.



**Figura 6** – Fotomicrografias de *ironstones* oolíticos da Formação Pimenteiras, perfil Xambioá-Vanderlândia. A) Macro-oolito não-estruturado de oxi-hidróxido de ferro (parte central) com forma de baguete e com finos grãos de quartzo em seu interior cercado por oólitos menores estruturados; B) Oólitos com formas elípticas a ovais, um dos quais apresentando núcleo esférico também de oxi-hidróxido de ferro; C) Pisólito (~9 mm) com invaginação preenchida tanto por oólitos esféricos como por grãos de quartzo, e contendo inclusões variadas de oólitos pré-existent; D) Oólito em forma de gota, adquirida pela compressão de sedimentos subjacentes; E) Oólitos quebrados e inteiros, ambos sem núcleos definidos e separados por matriz de material ferruginoso;

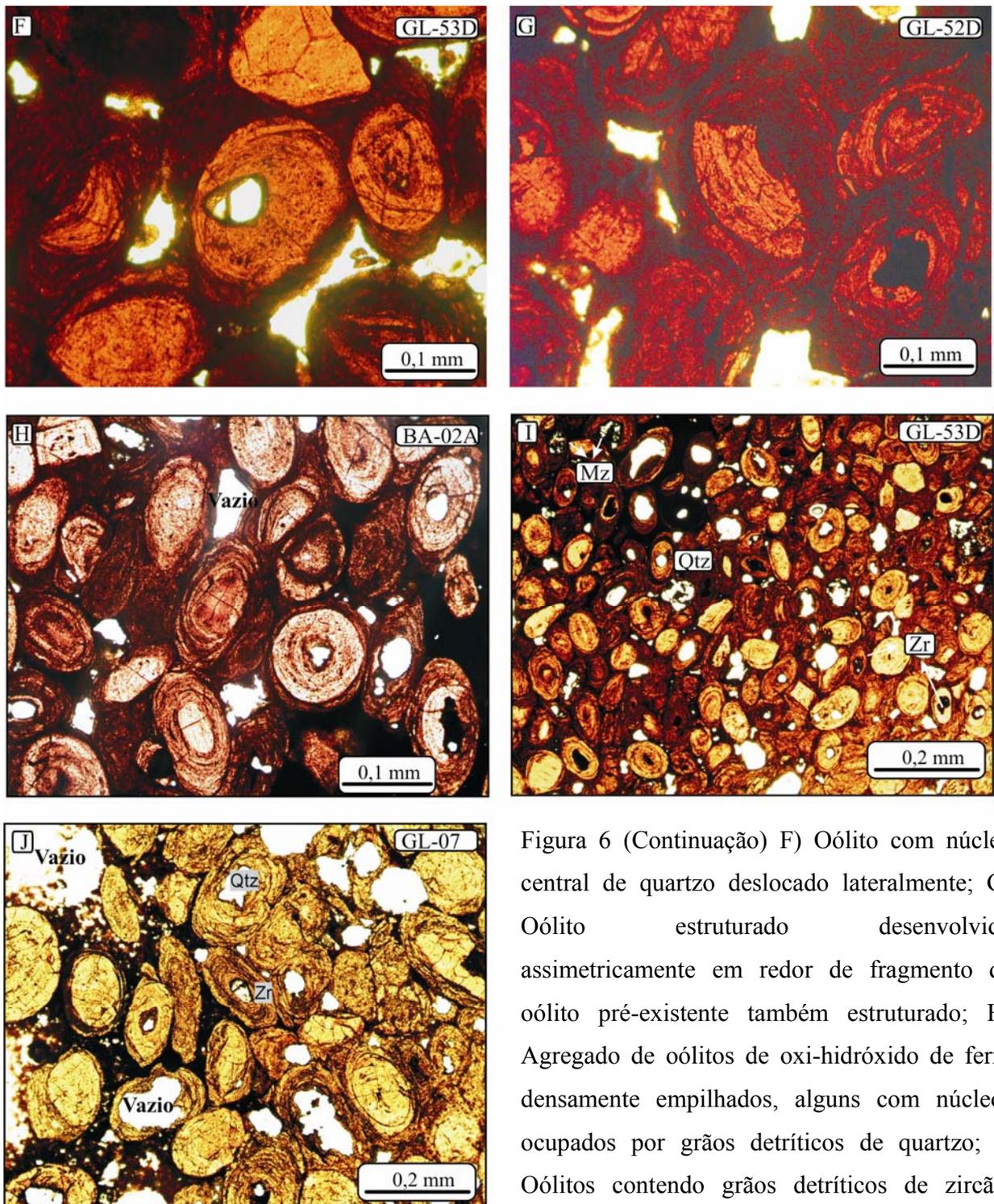


Figura 6 (Continuação) F) Oólito com núcleo central de quartzo deslocado lateralmente; G) Oólito estruturado desenvolvido assimetricamente em redor de fragmento de oólito pré-existente também estruturado; H) Agregado de oólitos de oxi-hidróxido de ferro densamente empilhados, alguns com núcleos ocupados por grãos detríticos de quartzo; I) Oólitos contendo grãos detríticos de zircão, monazita e quartzo em seus núcleos; e

J) Oólitos arredondados e alongados, alguns com zircão (Zr) e quartzo (Qtz) detrítico no núcleo central. Luz transmitida. Nicóis //.

Nas amostras pobres em oólitos, a matriz ferruginosa é abundante e nelas são comuns grãos angulosos de quartzo, mal selecionados (fração areia a grânulos), com bordas corroídas e extinção ondulante.

Muitos grãos de quartzo são de coloração negra com dimensões entre 160 e 200  $\mu\text{m}$  quando encontrados na matriz. Nos núcleos dos oólitos esses grãos são inferiores a 100  $\mu\text{m}$ .

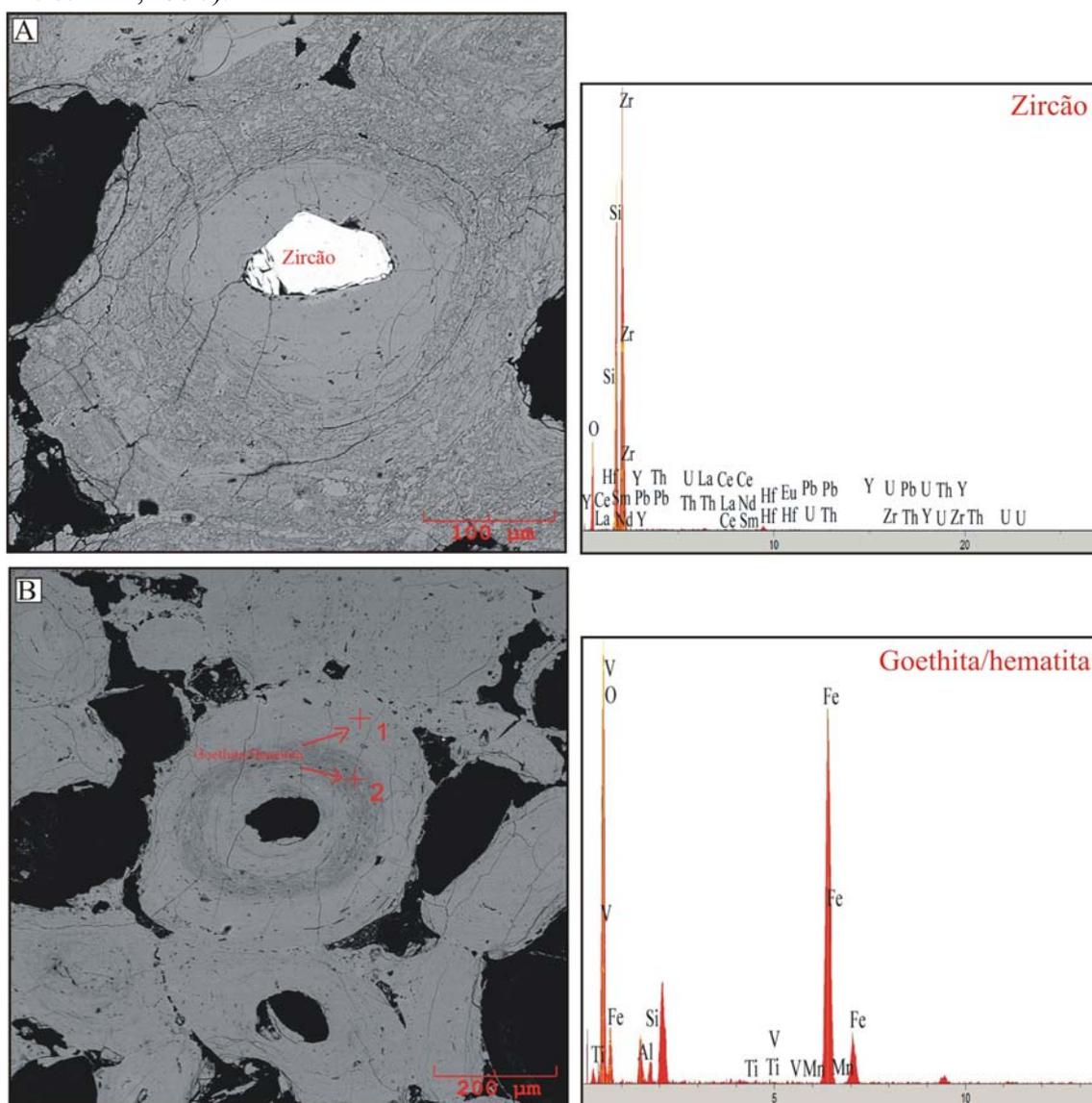
Grãos incolores de zircão, arredondados a subarredondados, com tamanhos entre 5 e 100  $\mu\text{m}$ , ocupam tanto o núcleo de oólitos (em geral  $> 30 \mu\text{m}$ ; Fig. 7A) como se distribuem pela matriz hematítico-caulinítica (entre 5 e 30  $\mu\text{m}$ ). Hf ocorre em concentração significativa (1,1 a 2,3%), em consonância com a tão bem conhecida afinidade geoquímica com o Zr. Os teores de Th e U, juntos, não somam 0,5%, com o U, em geral, em quantidades bem maiores. Por sua vez, o Pb revela teores que variam entre 1,0 e 1,8% e certamente provém da desintegração radioativa do U e Th. A concentração total dos ETR varia de 4,0 a 5,9% e dentre eles Dy e Eu apresentam os mais elevados teores com médias de 0,76% e 0,53%, respectivamente (Anexo). Ademais, os ETRI (Sm a Ho) registram teores médios de 2,42%, o dobro dos ETRP (Er a Lu), contrariando o fato de o zircão ser, normalmente, mais enriquecido em ETRP do que em ETRI (Fig. 10).

Hematita e goethita são os principais constituintes minerais tanto dos oólitos como da matriz ou cimento. Curiosamente, porém, o espectro EDS do material ferruginoso dos oólitos registra, além do Fe, picos elevados de Al, Si e V, e pouco pronunciados de Ti, P e Mn (Fig. 7B). De fato, as análises semiquantitativas (Anexo) revelam teores de Al (1,4 a 4,3%) bem maiores que os de Si (0,2 a 1,8%). É possível que se trate de caulinita e quartzo ou de mistura de cristais muito finos de diversos minerais (oxi-hidróxidos de ferro, titânio ou manganês e filossilicatos degradados) ou mesmo de compostos complexos e cátions adsorvidos. Outra possibilidade é ser a goethita rica em Al. Já que muitos sedimentos químicos contêm quantidades apreciáveis de Fe, predominantemente como goethita aluminosa, é esperada a substituição mútua, ainda que parcial, do Fe por Al (Mendelovici et al. 1979). Bem a propósito, trabalhos recentes comprovam a substituição de  $\text{Fe}^{+3}$  por  $\text{Al}^{+3}$  no sítio tetraédrico da estrutura de óxidos e hidróxidos de Fe (Ohkawa et al. 2007; Blanch et al. 2008). Picos da goethita registrados nos difratogramas (4,17 a 4,16 $\text{\AA}$  e 2,44 a 2,43 $\text{\AA}$ ) estão deslocados em relação aos principais (4,18 $\text{\AA}$  e 2,45 $\text{\AA}$ ), dando consistência à hipótese da presença de Al-goethita (Solymar 1969).

Quanto ao V, os teores alcançam 0,5% e podem resultar da presença de argilominerais interestratificados ricos em V ou de adsorção. A adsorção de V em goethita tem sido

demonstrada experimentalmente em soluções aquosas muito ácidas (pH=1,5) a muito básicas (pH=12) sob condições atmosféricas (Peacock & Sherman, 2004).

Com relação ao P, sua distribuição é errática, tanto que em algumas análises ele não foi detectado, enquanto que em outras as concentrações cobrem a faixa de 0,2 a 3,6%. Muito provavelmente, o P também se encontra adsorvido nos oxi-hidróxidos de Fe (Lijklema, 1980; Byrne & Kim, 1990).



**Figura 7** - Imagem de elétrons retroespalhados em MEV. A) Grão subarredondado de zircão em núcleo de oólito hematítico-goethítico. Ao lado, o espectro EDS deste grão de zircão; B) oólitos constituídos por oxi-hidróxidos de Fe, com núcleo vazio previamente ocupado por grão detrítico. Ao lado, o espectro EDS de oxi-hidróxidos de Fe.

A ilmenita forma grãos subarredondados a subangulares de dimensões entre 10 e 200  $\mu\text{m}$  (Fig. 8A). As análises detectaram V (0,5-0,7%) e Mn (0,2-0,7%), e localmente também Al (5%) e Si (0,8%).

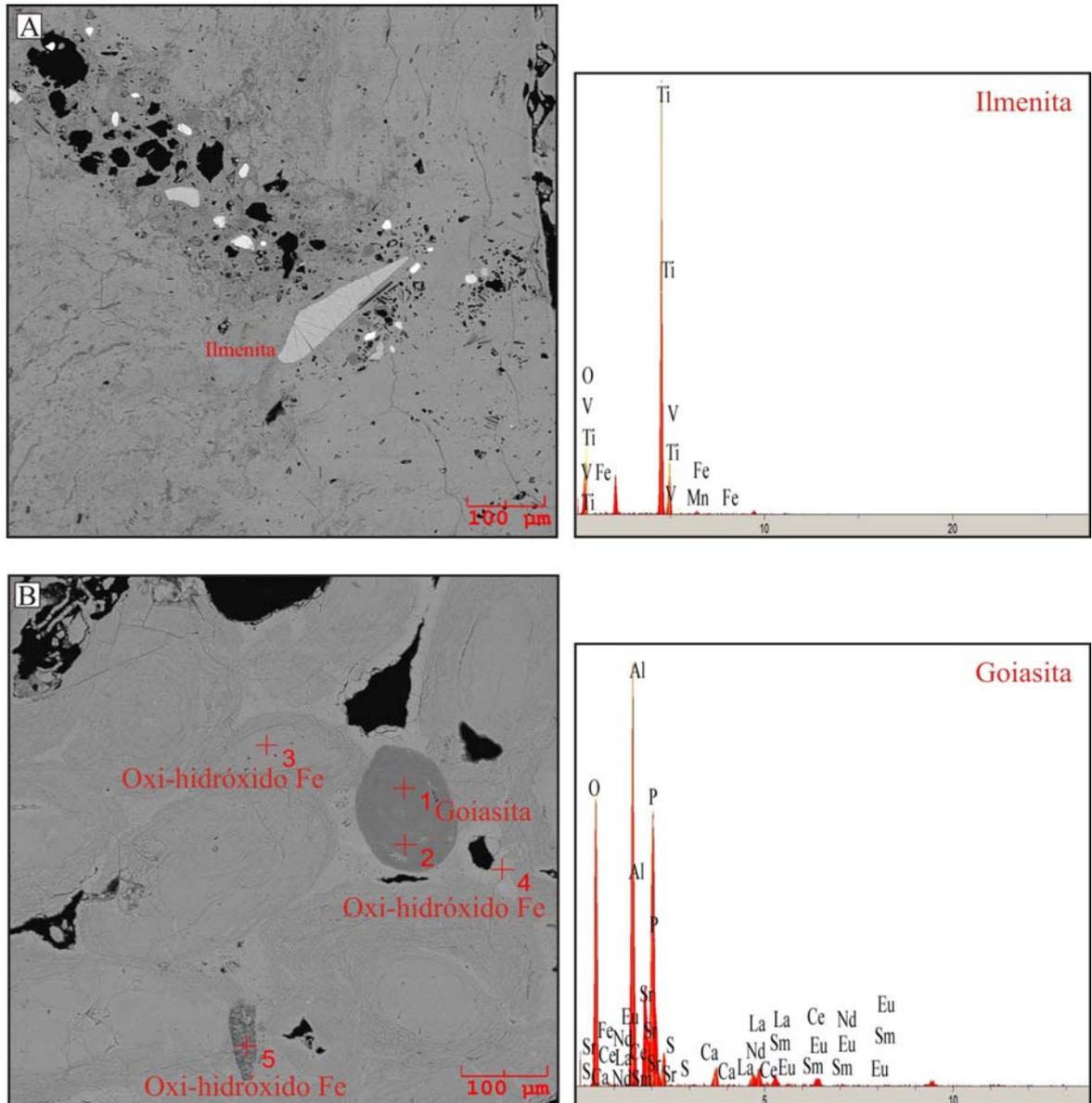
A magnetita é muito subordinada. Mostra formas irregulares, comumente pontiagudas, bem como tamanho pouco superior a 200  $\mu\text{m}$ . O espectro EDS apresenta picos elevados de Ti, alguns correspondendo a teores entre 3,5 e 8,3% (Ti-magnetita?). Os teores de V e Mn não ultrapassam, em geral, 0,5%.

Dentre os fosfatos se destacam a monazita e goiasita. A monazita ocorre em grãos isolados e em finos agregados. Os grãos isolados são arredondados a subangulosos e mostram tamanhos de 100 a 220  $\mu\text{m}$  (Fig. 9A). São enriquecidos em ETRL (Ce=26,8%; La=9,96%; Nd=9,1%) e em Th (5,4%). As somas dos ETRP e ETRI fornecem 3,82% e 1,54%, respectivamente, com destaque para os teores de Lu (1,77%), Tm (0,97) e Gd (0,85%). Os agregados tendem a acompanhar as estruturas concêntricas dos oólitos (Fig. 9B) de modo mais e menos contínuo, indicando que este fosfato não é detrítico, mas teria sido coprecipitado com o material ferruginoso das camadas mais externas dos oólitos. A monazita ainda ocorre em grãos submicroscópicos distribuídos aleatoriamente no interior dos oólitos. Os altos teores de Fe obtidos na maioria das análises semiquantitativas desses agregados (Anexo) são indicativos de que o feixe de raios-X ultrapassou os limites dos cristais deste fosfato, sendo os resultados, nestes casos, de pouco valor.

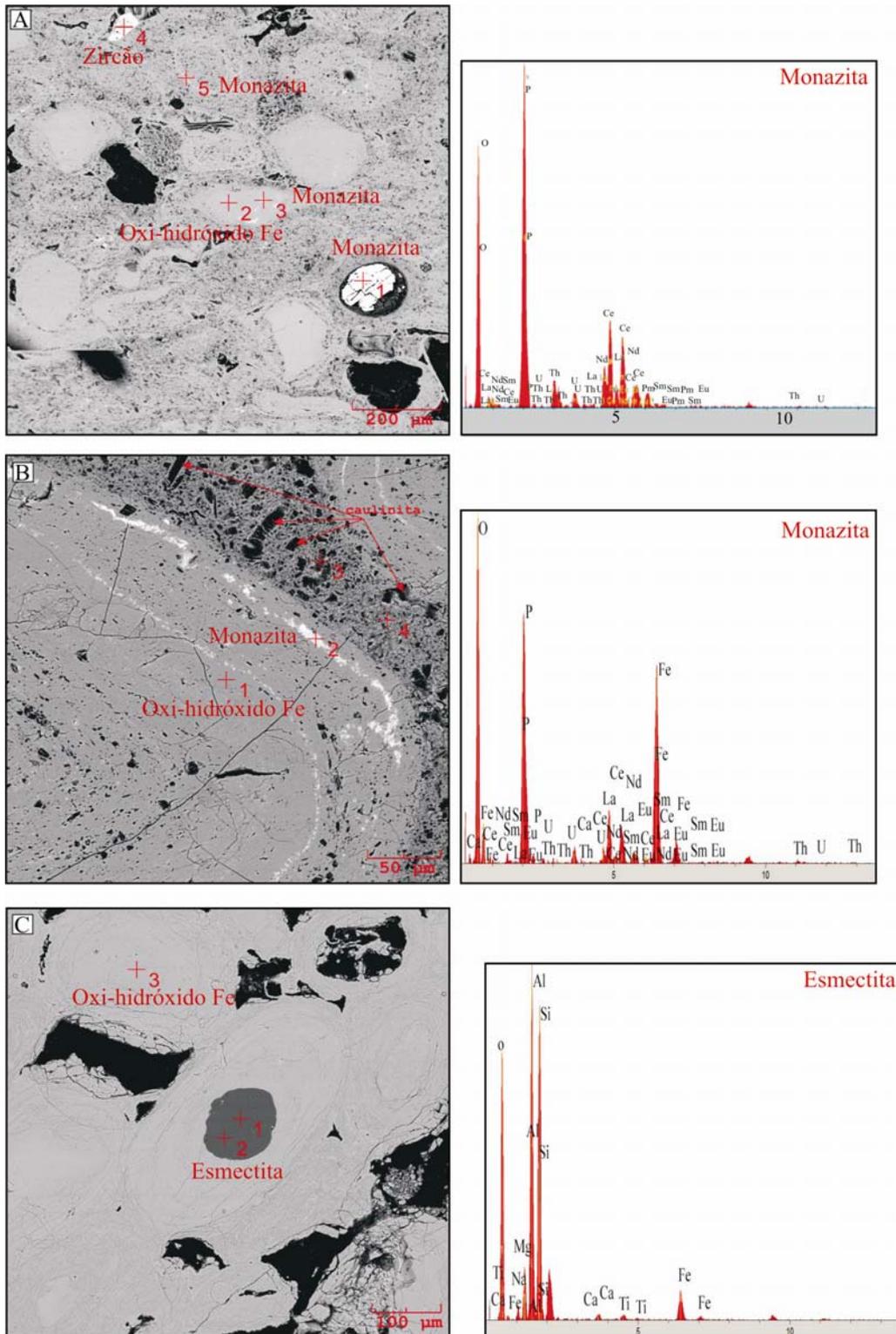
A goiasita  $[\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\cdot\text{H}_2\text{O}]$  é mais rara e ocorre em grãos arredondados com tamanho acima de 150  $\mu\text{m}$  sem que ocupe o núcleo de oólitos (Fig. 8B). Este fosfato foi assim identificado, no espectro EDS, pelos picos marcantes de Sr, Al e P, juntos dos quais também sobressaem os de La e Ce. Análises semi-quantitativas registram teores médios de 7,7% (Sr), 3,5% (La) e 5,8% (Ce). Chamam atenção, em particular, as concentrações de S (0,5-1,7%) e de Fe (1,6-8,8%), que podem indicar tendência de solução sólida com a alunita-jarosita  $[\text{K}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ .

Os argilominerais ocorrem na matriz que sustenta os oólitos, porém em quantidades bem subordinadas em relação às dos oxi-hidróxidos de ferro. Mostram formas e tamanhos variados: tubulares (30-40  $\mu\text{m}$ ), retangulares a quadradas (10-15  $\mu\text{m}$ ) e irregulares (> 10  $\mu\text{m}$ ), sendo as últimas as mais abundantes. Observam-se também intercrescimentos de minúsculos cristais que se organizam em folhas paralelas (*booklets*), típicos do mineral caulinita.

Em apenas uma amostra (GL-53d) foi observado argilomineral como núcleo central de um único oólito, com tamanho de pouco mais de 100  $\mu\text{m}$  e forma arredondada (Fig. 9C). A presença de picos referentes ao Ca, Mg, Na e K no espectro EDS pode indicar que se trata de variedade do grupo da esmectita. Nota-se ainda pequeno pico referente a gibbsita.

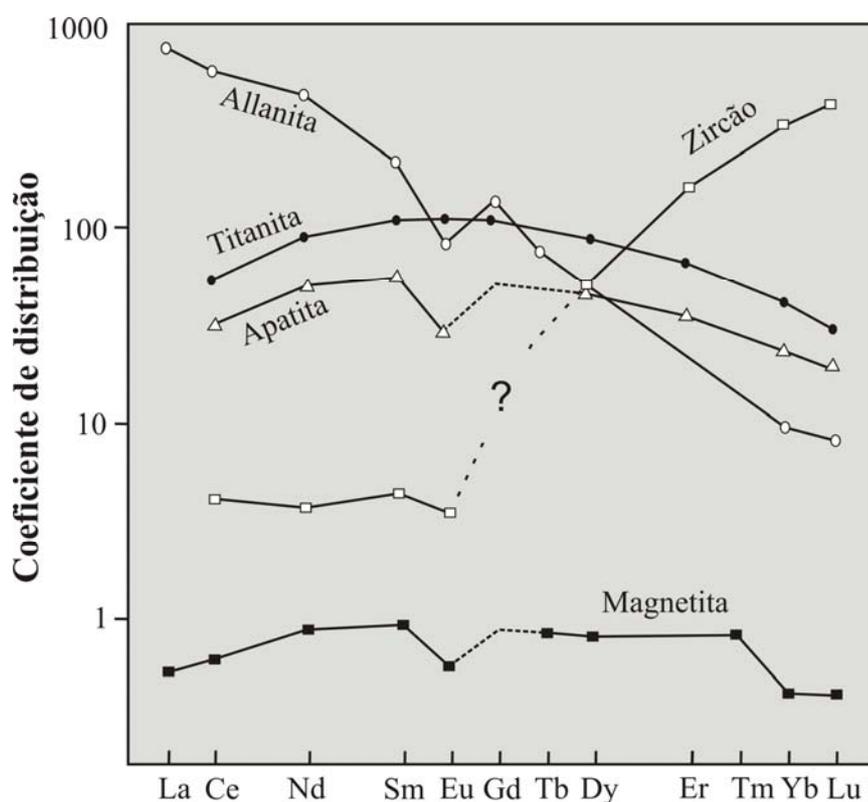


**Figura 8** – Imagem de elétrons retroespalhados em MEV. A) grão de ilmenita de cor cinza claro rodeado por grãos esbraquiçados de monazita e zircão. Ao lado, espectro EDS da ilmenita sobressaindo o pico de titânio; B) raro cristal de goiasita junto à oxihidróxidos de ferro. Ao lado, espectro EDS da goiasita com presença de ETR leves.



**Figura 9** – Imagem de elétrons retroespalhados em MEV. A) Grão detrítico isolado de monazita imerso na matriz; ao lado, espectro EDS do grão de monazita; B) Agregado de finos cristais de monazita acompanhando a estruturação concêntrica dos oólitos; no canto superior direito, cristais

de caulinita na forma de *booklets* dentro de matriz ferruginosa que separa os oólitos; ao lado, o espectro EDS da monazita com possível interferência de outros elementos; e C) raro grão de esmectita ocupando núcleo central de um oólito hematítico-goethítico; ao lado, o espectro EDS deste argilomineral, ressaltando os elevados picos de Si e Al, e picos menores de Fe, Na e Mg.



**Figura 10** – Variação do coeficiente de distribuição dos ETR em vários minerais mostrando, em especial, o enriquecimento em ETRP no zircão (Henderson 1984).

### 6.1.3 Geoquímica

Foram analisadas treze amostras de *ironstones* oolíticos oriundas da região de Xambioá-Vanderlândia, estando os resultados apresentados na tabela 1.

Os principais componentes destes *ironstones* são SiO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (todo Fe como Fe<sup>+3</sup>), os quais somam mais de 75%, com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variando de 62,5 a 79 % e SiO<sub>2</sub> de 3 a 15,3 %. À parte a

perda ao fogo (9,4 a 13,5%), outro componente de maior de expressão é o  $Al_2O_3$ , cujos teores cobrem a faixa de 4,4 a 9,2%. Os demais componentes registram valores inferiores a 0,1 %, à exceção do  $P_2O_5$  que, em geral, está presente com concentrações pouco acima de 1%, embora chegue a alcançar 3,25%. Estas variações certamente refletem os diferentes conteúdos modais dos constituintes minerais das amostras analisadas (principalmente goethita, quartzo e caulinita), bem como o maior ou menor grau de incorporação na estrutura de certos elementos ou de adsorção na superfície desses minerais.

Com relação aos elementos traços, as análises revelam teores expressivos apenas para alguns elementos. Considerando os teores médios, elas registram 1353 ppm (V), 323 ppm (Zr), 147 ppm (Sr), 91 ppm (Ba), 62 ppm (Ni), 30 ppm (Th), 18 ppm (Ga) e 9 ppm (U e Hf). No caso particular dos ETR, os leves são mais abundantes, constatando-se que  $Ce \gg La$ ,  $Nd \gg Sm$ ,  $Pr$ ,  $Gd > Dy$ ,  $Er \dots$ , com razões variadas de  $Ce/La$  (1,84 a 3,58),  $Ce/Nd$  (1,74 a 3,97) e  $La/Nd$  (0,61 a 2,15). A soma dos ETR ( $\Sigma_{ETR}$ ) varia dentro de grande intervalo (144 a 1630 ppm), acusando valor médio de 690 ppm.

**Tabela 1-** Composição química em termos de elementos maiores (%em peso) e elementos terras raras (ppm) de amostras de *ironstone* oolítico da Formação Pimenteiras, região de Xambioá (TO).

	BA-							GL-					
	GL01	GL02	GL07	02A	BA-03	BA-04	BA-05	52A	52B	53A	53B	53C	GL-53D
SiO <sub>2</sub>	12,60	13,07	14,38	3,02	15,2	15,28	2,85	6,14	12,16	7,11	11,1	13,06	3,36
TiO <sub>2</sub>	0,49	0,44	0,62	0,23	0,7	0,61	0,25	0,16	0,19	0,32	0,75	0,83	0,51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,26	6,45	6,59	4,39	9,24	6,32	4,66	6,18	6,48	6,24	7,67	7,74	4,36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64,89	64,50	67,20	78,97	64,54	64,4	78	71,23	66,09	71,3	65,48	62,55	76,36
MgO	0,01	0,01	0,01	0,06	0,01	0,02	0,06	0,01	0,03	0,04	0,01	0,01	0,05
CaO	0,14	0,12	0,05	0,02	0,01	0,05	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
Na <sub>2</sub> O	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02
K <sub>2</sub> O	0,13	0,10	0,06	0,04	0,1	0,05	0,04	0,08	0,06	0,06	0,05	0,04	0,01
MnO	0,04	0,04	0,05	0,05	0,46	0,04	0,06	0,06	0,06	0,13	0,06	0,07	0,08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,25	3,07	0,87	0,85	0,46	1,73	1,28	2,23	1,81	1,03	1,48	2,43	1,72
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,03	0,05	0,16	0,04	0,04	0,02	0,03	0,04	0,04	0,07	0,08	0,05
PF	11,60	11,70	9,50	12,5	9,4	11,3	12,7	13,5	12,6	13,4	12,8	12,5	13,1
Total	99,45	99,54	99,39	100,31	100,18	99,85	99,96	99,66	99,55	99,70	99,50	99,34	99,64
La	193,00	210,20	91,20	90,7	117,9	223,7	102,4	91	140,1	16,5	123,2	246	85,6
Ce	548,20	554,30	201,80	187,5	217,1	655,6	260	294,1	433,6	59,1	284	741,7	163,1
Pr	69,63	66,50	20,96	19,61	18,22	76,94	26,91	32,2	45,89	4,8	32,12	85,58	16,06
Nd	314,70	280,70	84,10	70,8	54,7	291	99,2	131,9	192,1	21,3	121,5	366,9	55,7
Sm	72,24	60,22	18,12	15,53	9,9	52,7	19,2	27,25	34,9	5,48	22,3	66,9	10,47
Eu	16,58	13,98	4,56	3,32	1,98	11,79	4,07	5,51	7,34	1,33	4,51	13,43	2,22
Gd	77,15	60,79	18,50	13,73	8,78	41,19	16,54	20,33	26,48	6,75	16,98	45,23	9,71
Tb	10,70	8,84	3,07	2,02	1,79	6,42	2,92	2,63	3,33	1,21	2,32	5,52	1,42
Dy	52,67	46,70	17,96	13,27	11,16	28,91	14,94	15,07	18,95	9,69	14,66	28,37	9,62
Ho	8,10	7,63	3,14	2,44	2,04	4,3	2,31	2,45	3,09	2,04	2,63	4,28	1,81
Er	19,21	17,86	8,97	7,43	6,74	11,97	6,77	7,26	8,99	6,55	7,52	11,15	5,7
Tm	2,37	2,22	1,28	1,14	1,11	1,83	1,05	1,15	1,45	1,02	1,2	1,71	0,88
Yb	13,34	12,61	8,99	7,8	7,55	12,68	6,82	7,84	10,09	6,82	8,21	11,27	6,03
Lu	1,61	1,50	1,15	1,1	1,11	1,81	1	1,12	1,4	1,02	1,16	1,58	0,85
ΣETR	1399,50	1344,05	483,80	436,39	460,08	1420,84	564,13	639,81	927,71	143,61	642,31	1629,62	369,17

**Tabela 1** (Continuação)- Composição química em termos de elementos traços (ppm, exceto Au em ppb) de amostras de *ironstone* oolítico da Formação Pimenteiras, região de Xambioá (TO).

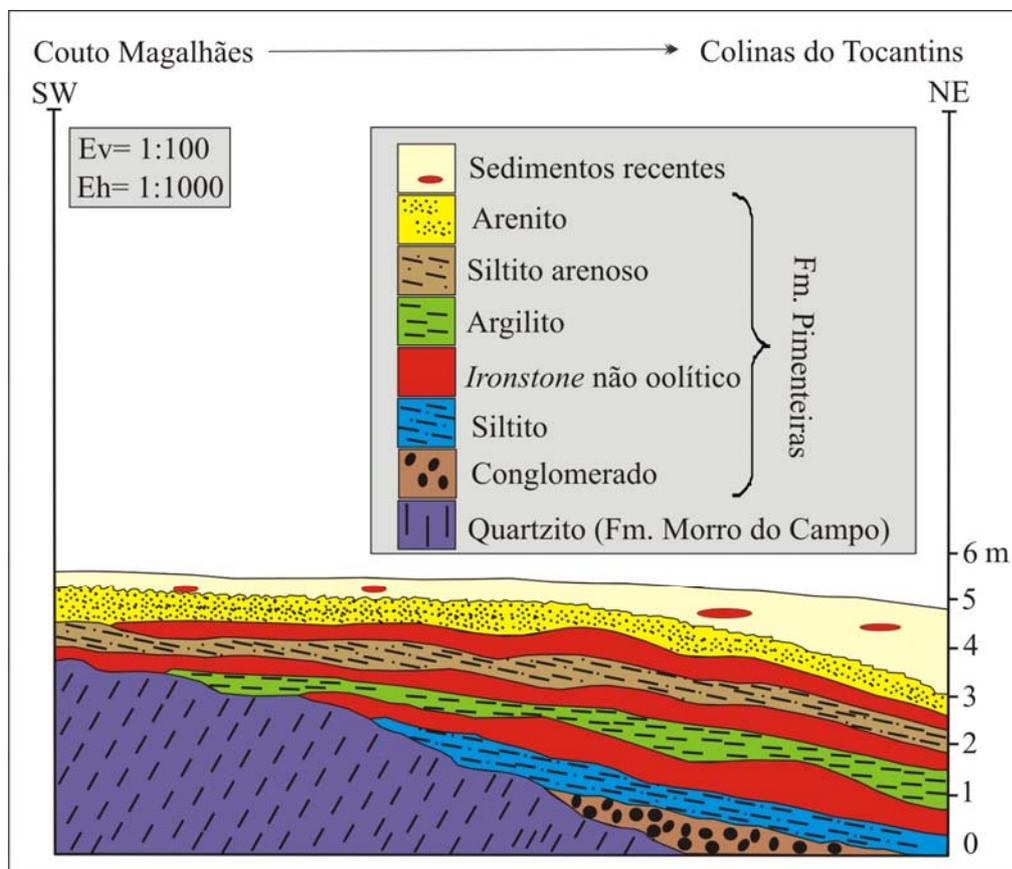
	GL-			BA-				GL-		GL-		GL-	
	GL01	GL02	GL07	02A	BA-03	BA-04	BA-05	52A	52B	53A	53B	53C	53D
Ba	266	248	62	70	131	57	88	86	25	29	39	55	53
Sr	295	271	168	124	233	172	141	86	27	15	116	133	128
Rb	6	5	2	0,3	4	2	1	11	2	2	2	1,8	0,3
Zr	324	244	484	353	601	518	297	125	173	212	514	588	394
Y	181	165	63	49	53	102	55	47	64	42	57	86	39
Nb	12	12	16	13	19	13	10	7	13	7	18	20	13
Hf	8	7	13	9	15	13	8	3	4	6	13	15	10
Ga	17	20	21	15	23	19	16	11	11	13	22	22	17
Th	23	23	39	25	45	42	24	19	26	23	33	38	26
Ta	1	1	1	1	1	0,6	0,4	0,3	0,3	0,5	1	1	1
Ni	20	40	50	59	23	40	31	69	49	63	225	59	42
Cr	280	290	490	160	450	400	160	320	400	390	750	780	490
Cs	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1
V	1259	1456	1988	783	1279	1654	1065	1032	1462	829	1333	1806	1179
U	7	7	7	7	10	9,5	9	7	9	12	11	10	11
Mo	1	2	2	3	3	1	2	3	4	6	2	4	3
Cu	14	11	10	6	23	7	7	19	12	17	13	13	14
Pb	5	6	19	8	9	14	13	30	40	20	26	19	30
Zn	88	89	87	71	45	68	76	77	59	79	52	88	116
Bi	0,4	0,4	0,5	0,4	0,6	0,6	0,3	01	0,5	0,5	1,0	1	0,5
Au	2	7	4	2	1	1	2	1,0	<0,5	2	<0,5	19	*
As	55	45	52	8	7	155	11	67	57	99	60	70	32
Be	8	8	4	5	2	9	8	5	5	8	2	3	6
Co	11	18	20	6	6	18	6	25	23	28	16	14	14
W	<1,4	15	2	12	3	10	14	3	11	6	4	3	6
Sc	22	24	33	23	24	28	28	34	39	40	28	33	38

## 6.2 *IRONSTONES* NÃO-OOLÍTICOS (COLINAS DO TOCANTINS-COUTO MAGALHÃES)

### 6.2.1 Descrição Macroscópica

Os afloramentos de formações ferríferas encontrados na rodovia TO-355 (km 15 a 17), às proximidades da cidade de Colinas do Tocantins, estão assentados em discordância erosiva sobre rochas metassedimentares do Grupo Estrondo.

Os perfis, estudados em ambos os lados do corte da rodovia, mostram até 10 m de espessura e consistem de camadas que mergulham de 20 a 30° para leste, estando cobertas por



materiais recentes (Fig.11).

**Figura 11** - Seção SW-NE esquemática entre Couto Magalhães e Colinas do Tocantins mostrando os leitos ferríferos da Formação Pimenteiras, a qual está assentada discordantemente sobre a Formação Morro do Campo.

Na porção basal, imediatamente sobre as rochas metassedimentares, ocorre conglomerado de matriz ferruginosa escura a marrom avermelhada, sustentando seixos silicosos arredondados a subarredondados de coloração cinza escura, localmente. Logo acima, observa-se camada compacta de siltito com espessura entre 1 e 1,5 m, coloração avermelhada a arroxeada e aspecto homogêneo.

As formações ferríferas apresentam-se em três leitos, sendo que os mesmos estão interestratificados em rochas sedimentares clásticas, que variam de argilito até arenito fino a médio. As cores mudam de vermelho forte ao amarelo intenso, denunciando a abundância de hematita e goethita, respectivamente. Esses leitos apresentam-se maciços e com espessura entre 1,5 e 2 m.

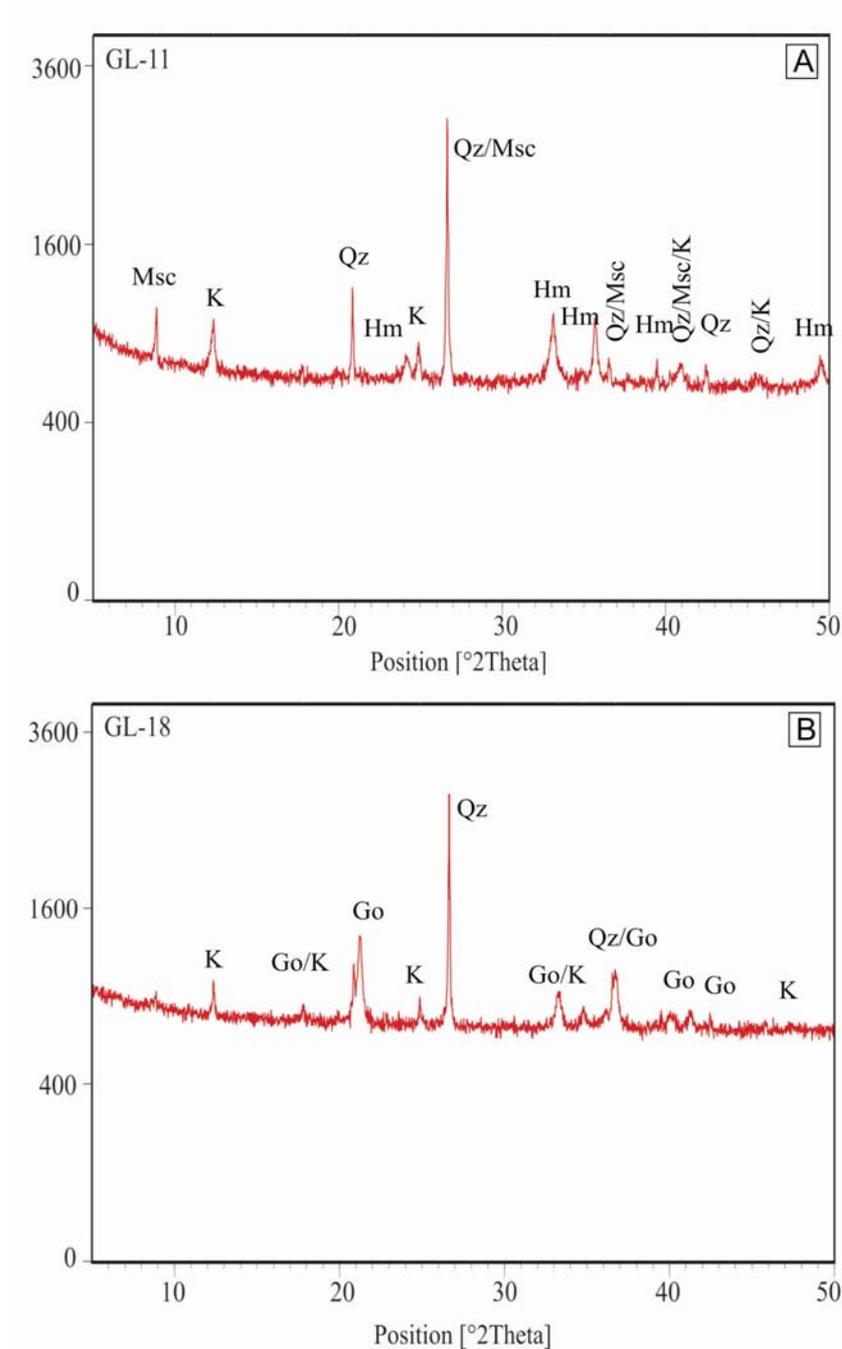
A camada de argilito mostra espessura de até 2 m e coloração esbranquiçada. Untuosa ao tato e muito friável, essa rocha desintegra-se facilmente. Na seqüência também ocorre camada de siltito de tonalidade levemente lilás, bastante friável, com espessura de no máximo 1 m, mesclada com porções argilosas e arenosas de granulometria fina a muito fina.

Em direção ao topo do perfil, encontra-se camada de arenito de coloração marrom clara a amarelada, composta por grãos de quartzo finos a médios imersos em matriz ferruginosa. Devido ao intemperismo, encontra-se desagregada e com muitas estruturas primárias obliteradas.

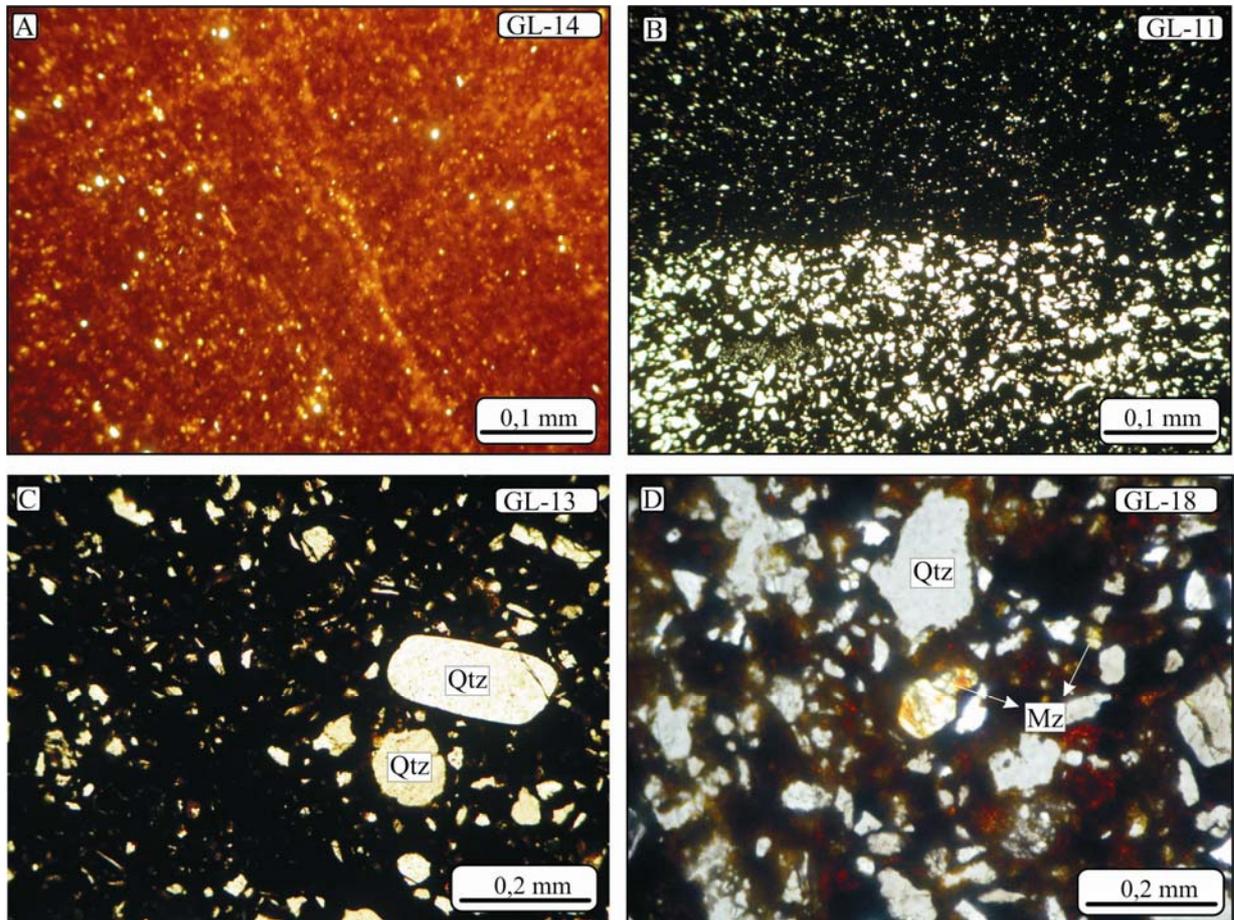
### 6.2.2 Descrição Microscópica

A análise petrográfica, feita em lâminas delgadas de cinco amostras dessas formações ferríferas, revelou que, de modo geral, a textura é muito variável. Observam-se grãos detríticos de quartzo (mais abundantes), mica (muscovita), monazita e zircão aleatoriamente distribuídos e cimentados por oxi-hidróxidos de ferro (hematita/goethita), detectados pela análise de raios-X, (Fig. 12) em cores preto, vermelho e amarelo. (Fig. 13A).

A composição mineralógica é muito semelhante à do *ironstone* oolítico de Xambioá. A ocorrência de quartzo se dá de duas formas: grãos angulosos e arredondados a subarredondados. Os primeiros mostram tamanho na faixa de 0,02 a 0,25 mm, bordas bastante corroídas e, de modo geral, perfazem a maior fração de clásticos nas amostras. O segundo grupo apresenta tamanho entre 0,1 e 1,6 mm, que é bem maior que o dos grãos do primeiro grupo, apesar de localmente se constatarem dimensões na faixa de 0,8 a 1 mm. Com raras exceções,



**Figura 12** – Difratoograma de raios-X das amostras de *ironstone* não oolítico (GL-11 e GL-18) do perfil Colinas do Tocantins – Couto Magalhães (TO). K - Caulinita; Go - Goethita; Hm - Hematita; Qz - Quartzo.



**Figura 13** – Fotomicrografias de *ironstones* não oolíticos. A) Grãos de quartzo e poucas palhetas de mica imersas em uma massa marrom avermelhada hematítico-goethítica; B) Laminação plano-paralela destacada pela alternância de microleitos enriquecidos e empobrecidos em grãos de quartzo e cimentados por material hematítico-goethítico; C) Grãos detríticos de quartzo (Qtz) angulosos a subarredondados sustentados por cimento negro de oxi-hidróxidos de ferro; D) Grão de monazita (Mz) com forma de “fruto” de caju em meio a grãos subangulosos de quartzo (Qtz). Nicóis //.

o quartzo ocorre com superfície lisa e limpa. A maioria mostra extinção ondulante, com presença de fraturas e inclusões fluídas minúsculas.

A mica (provavelmente muscovita), com dimensões de 0,1 a 0,4 mm e em quantidade bem inferior ao quartzo, apresenta aspecto fibroso.

O cimento é relativamente homogêneo e basicamente constituído por hematita e goethita. Em algumas amostras, observa-se alternância de lâminas finas que são distinguidas pela diferença

na cor. Normalmente, a quantidade de cimento supera a dos detritos, porém o inverso também é observado.

Em algumas amostras (GL-11 particularmente), observa-se laminação plano-paralela fina bem definida e marcada pela alternância de lâminas ricas em quartzo ou em material hematítico-goethítico. Nas lâminas mais esbranquiçadas, os grãos de quartzo mostram contatos pontuais e tamanho entre 0,01 e 0,05 mm, estando imersos na massa de oxi-hidróxidos de ferro. Naquelas em que a quantidade de cimento ferruginoso é maior, a coloração tende a negra com pontos esparsos vermelhos (Fig. 13B).

Em outras amostras (a exemplo da GL-18), constatam-se grãos de quartzo com formas bastante irregulares em meio à massa vermelho escuro de oxi-hidróxidos de ferro, se bem que localmente mostram-se arredondados e fraturados (Fig. 13C). A monazita, sem exceção, ocorre em grãos subarredondados a angulosos fraturados com tamanho entre 0,1 e 0,5 mm. Notam-se, ainda, entre eles, um grão de monazita, com forma semelhante ao “fruto” do caju (Fig. 13D). Os grãos de zircão ocorrem em proporção e tamanho bem menores que os de monazita. Suas dimensões estão entre 0,05 e 0,25 mm, e as formas que variam de arredondadas e angulosas até, mais raramente, cristais prismáticos piramidais que ainda preservam linhas de zoneamento típico.

### 6.2.3 Geoquímica

Os *ironstones* não oolíticos são constituídos predominantemente por  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (todo Fe como  $\text{Fe}^{+3}$ ), que totalizam 76 a 84% do peso da rocha, sendo o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (41,5 a 60,4%) até quase quatro vezes maior que o  $\text{SiO}_2$  (15,85 a 39,13%). Além de  $\text{H}_2\text{O}$ , registrada como perda ao fogo (6 a 10,9%), outro componente de maior expressão é o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cujos teores estão na faixa de 6 a 10,8% (Tab. 2). Seguem  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ , que estão presentes com concentrações que em geral não ultrapassam 1,4%, embora o último chegue a atingir 2%. Os demais componentes registram valores inferiores a 0,1 % (Tab. 2).

Dentre os elementos traços (Tab. 2), aqueles que mostram conteúdos médios mais significativos são V (878 ppm), Zr (189 ppm) e Ba (239 ppm), seguidos de Rb (47 pm), Ni (46 ppm) e Sr (41 pm). Th e Ga estão abaixo de 15 ppm e U registra apenas 3 ppm.

Com referência aos elementos terras raras, a  $\Sigma_{\text{ETR}}$  cobre o intervalo de 100 a 300 ppm (Tab. 2), com algum destaque para as ETRL, cujas concentrações apontam  $\text{Ce} \gg \text{La} > \text{Nd}$  e razões

Ce/La (1,79 a 3,11) e Ce/Nd (1,95 a 3,17) mais variáveis do que as de La/Nd (0,96 a 1,36). As demais ETR estão, em geral, abaixo de 5 ppm.

**Tabela 2-** Composição química em termos de elementos maiores (%em peso) e terras raras (ppm) de amostras de *ironstone* não-oolítico da Formação Pimenteiras, região de Colinas do Tocantins.

	GL11	GL12	GL13	GL17	GL18
SiO <sub>2</sub>	38,9	15,9	39,1	35,9	25,8
TiO <sub>2</sub>	0,6	0,4	0,7	0,6	0,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,8	9,5	7,0	10,2	6,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41,5	60,4	44,9	44,7	54,5
MgO	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1
CaO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Na <sub>2</sub> O	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0
K <sub>2</sub> O	1,1	1,0	0,5	1,2	0,5
MnO	0,0	0,0	0,1	0,3	0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3	1,4	0,7	0,3	2,0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PF	6,0	10,9	6,8	6,5	10,1
Total	99,4	99,8	100,0	99,9	99,8
La	21,4	19,9	27,6	24,3	48,8
Ce	39,9	35,7	67,9	44,9	151,7
Pr	4,4	4,7	6,4	5,1	13,9
Nd	15,7	18,3	21,4	19,7	51,0
Sm	2,6	3,6	3,4	3,5	7,5
Eu	0,6	0,8	0,7	0,8	1,4
Gd	2,5	4,1	3,1	3,4	5,1
Tb	0,5	0,7	0,6	0,6	0,9
Dy	3,5	3,5	4,2	3,6	5,0
Ho	0,7	0,9	0,8	0,8	1,0
Er	2,7	2,6	2,8	2,5	3,1
Tm	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5
Yb	2,7	2,2	3,1	2,5	3,0
Lu	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4
Σ <sub>ETR</sub>	98,0	97,8	142,7	112,4	293,3

**Tabela 2** (Continuação)- Composição química em termos de elementos traços (ppm, exceto ouro em ppb) de amostras de *ironstone* não-oolítico da Formação Pimenteiras, região de Colinas do Tocantins.

	<b>GL11</b>	<b>GL12</b>	<b>GL13</b>	<b>GL17</b>	<b>GL18</b>
Ba	234	166	191	347	257
Sr	41	32	35	45	51
Rb	56	60	26	62	29
Zr	112	62	372	119	279
Y	23	25	22	23	28
Nb	12	7	15	13	13
Ga	16	12	9	16	9
Th	11	8	11	11	9
Hf	4	2	10	3	8
Ta	1	0,5	1	0,7	1
Ni	20	161	60	20	55
Cr	120	80	90	60	70
Cs	6	6	3	6	5
V	3.488	83	198	314	308
U	3	2	4	2	3
Mo	4	3	1	1	2
Cu	6	38	9	7	29
Pb	7	9	7	5	11
Zn	25	868	63	19	139
Bi	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
Au	1	3	1	15	4
As	410	4	178	142	202
Be	2	4	3	3	5
Co	4	21	32	25	27
W	5	2	21	3	13
Sc	19	10	10	12	8

## 7 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 7.1 A FONTE DOS SEDIMENTOS DOS *IRONSTONES* ESTUDADOS

Os dados petrográficos e de microscopia eletrônica de varredura mostram que na formação dos *ironstones* de ambas as áreas estudadas houve tanto contribuição detrítica como química, significando dizer que, além da precipitação marinha, foram aportados para a bacia, ainda que em menores proporções, produtos da erosão continental.

#### 7.1.1 Sedimentos Detríticos

Como já registrado, o material detrítico é representado principalmente por quartzo, zircão, monazita, micas, argilominerais e goiasita, nem todos, entretanto, reconhecidos nas duas ocorrências de *ironstones* estudadas. As áreas-fonte foram provavelmente rochas do embasamento e do Cinturão Araguaia. Por ser mineral comumente formado em ambiente supergênico, a presença de goiasita pode indicar derivação a partir de alguma cobertura laterítica que teria sido desmantelada em períodos pré-devonianos. É possível também que raros fragmentos de oólitos possam provir dessa mesma cobertura.

Não foram realizadas análises modais dos *ironstones*, porém pode-se inferir, com base nos dados petrográficos e químicos, que os oxi-hidróxidos de ferro dos *ironstones* oolíticos constituem pelo menos 80% do volume dessas rochas. Ademais, considerando as análises semi-quantitativas da esmectita/caulinita (médias de 40% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 45% de SiO<sub>2</sub>) e Al-goethita (média de 6,5% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtidas por MEV-EDS, bem como que toda a alumina restante é devida às quantidades destes argilominerais, chega-se a estimativas de zero até 10% para a esmectita/caulinita e de 5 até 14% para quartzo nesses *ironstones* (Tab. 3).

**Tabela 3** – Estimativas das proporções de argilominerais e quartzo (% peso) baseadas em dados de composição química e de MEV- EDS em *ironstones* oolíticos.

Minerais	GL-01	GL-02	GL-07	BA-02a	BA-03	BA-04	BA-05	GL-52a	GL-52b	GL-53a	GL-53b	GL-53c	GL-53d
Argilominerais	3,1	3,6	3,9	0,0	10,6	3,3	0,0	2,9	3,7	3,1	6,6	6,8	0,0
Quartzo	11,2	11,4	12,6	3,0	10,4	13,8	2,8	4,8	10,5	5,7	8,1	9,9	3,3

Ao que parece, independentemente da fonte, relativamente pouco material detrítico (<15%) foi aportado aos sítios onde se depositaram os *ironstones*, ainda que na região de Colinas do Tocantins-Couto Magalhães tenha havido maior contribuição clástica, notadamente de quartzo (>20%).

### 7.1.2 Sedimentos Químicos

As evidências apresentadas dão conta da relativa escassez de material detrítico na constituição dos *ironstones*, em especial os oolíticos, que, assim, devem ter sido formados por processos francamente químicos. A questão principal está centrada em torno da fonte e transporte do ferro que veio a ser depositado como goethita e hematita (cimento e os próprios oólitos). Sem registro na área estudada em tempos paleozóicos, fica descartada a existência de fonte vulcânica e/ou hidrotermal e, como alternativa, recorre-se a condições climáticas e físico-químicas especiais capazes de solubilizar o ferro a partir de minerais pré-existentes e mobilizá-lo até os sítios deposicionais, o que será discutido adiante ao se abordar o modelo de formação dos *ironstones*.

## 7.2 ASSINATURAS GEOQUÍMICAS

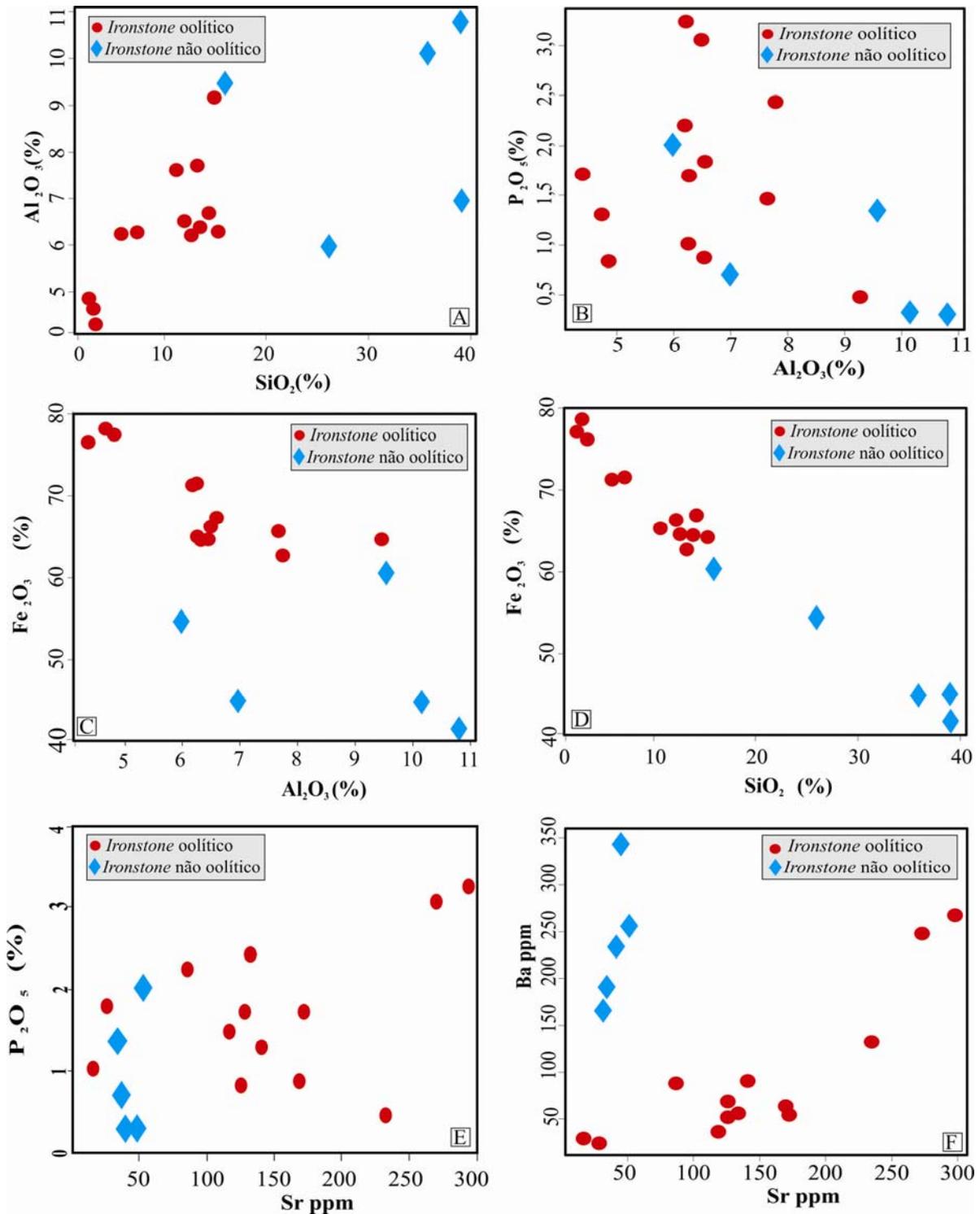
### 7.2.1 *Ironstones* oolíticos

Os teores de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das amostras dos *ironstones* oolíticos revelam correlação positiva (Fig. 14A), o que deve ser, em grande parte, controlado pela abundância de argilominerais. Algumas amostras encontram-se deslocadas para a direita (maiores teores de sílica), denunciando certamente maiores proporções de quartzo. No gráfico P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 14B), a distribuição dos pontos é essencialmente errática, embora alguns deles esbocem tendência a uma discreta correlação positiva. Essa tendência poderia, pelo menos em parte, ser resultado do aporte concomitante dos fóstatos e argilominerais como materiais detríticos à bacia de deposição. Acontece, porém, que há muito mais P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nos *ironstones* do que poderia ser fornecido pela monazita (detrítica e precipitada quimicamente) + goiasita neles presentes. Mesmo que a proporção modal destes minerais fosse 1%, o que estaria evidentemente superestimado, eles contribuiriam no máximo em torno de 0,4% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para aquelas rochas, valor bem inferior aos teores obtidos (Tab.1). Dessa forma, aparentemente, a principal fonte de fósforo nos *ironstones* decorre de sua adsorção nos oxi-hidróxidos de Fe (Lijklema,1980; Sanyal & De Datta, 1991;

Piasecki & Sverjensky, 2008). Em solos ricos em óxidos de Fe, estimativas da adsorção de P chegam a  $2,5 \mu\text{mol P/m}^2$  (Borggaard, 2006).

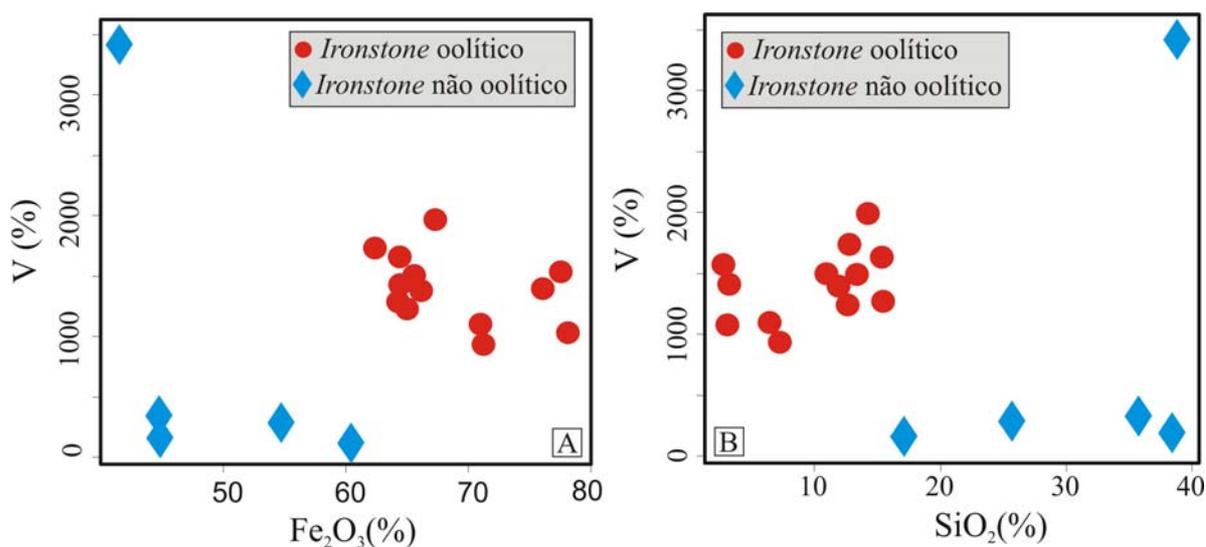
Confrontando-se o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 14C) e com a  $\text{SiO}_2$  (Fig. 14D) observa-se correlação negativa em ambos os casos, embora bem mais evidente e acentuada com o  $\text{SiO}_2$ .

A mais importante fonte de Sr é a goiasita detrítica, a qual ocorre em diferentes proporções nos *ironstones*. A relação com o  $\text{P}_2\text{O}_5$  é pobremente definida (Fig. 14E) talvez pelo fato de os teores de P resultarem bem mais de adsorção. Duas amostras (GL-01 e GL-02) acusam os teores mais elevados de Sr (296 e 271 ppm) e de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (3,25 e 3,07%), o que pode significar que nelas a goiasita é mais abundante, mas não em proporções suficientes para responder pelos altos teores de P.



**Figura 14** – Diagramas de correlação entre componentes maiores e/ou elementos traços para os ironstones oolíticos e não-oolíticos. A) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versus SiO<sub>2</sub>; B) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> versus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; C) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; D) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versus SiO<sub>2</sub> E) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> versus Sr e F) Ba versus Sr.

Os teores de V variam discretamente com o aumento das concentrações de Fe e de sílica, sendo a relação antipatética com o primeiro (Fig. 15A) e simpatética com a outra (Fig.15B). O vanádio é elemento de grande mobilidade em ambiente sedimentar, onde se concentra a valores subeconômicos em depósitos de U-Cu-V em arenitos, por exemplo. No caso dos *ironstones* da Formação Pimenteiras, é possível que o V faça parte da estrutura de algum argilomineral do tipo interestratificado ou esteja adsorvido em oxi-hidróxidos de Fe (Peacock & Sherman 2004). Estudos experimentais mostram que a adsorção de  $V^{+5}$  em goethita, sob condições atmosféricas, é favorecida na faixa de pH entre 6 e 9, desde que  $[V]_{total}$  em solução seja superior a 2,5 ppm (Schwertmann & Pfab 1996). Contudo, se a adsorção tivesse prevalecido era de se esperar correlação positiva entre eles, o que não se observa. Similarmente, U pode ser adsorvido como íons uranil, sendo os oxi-hidróxidos de Fe, além de argilominerais e matéria orgânica, os principais adsorventes (Nash et al. 1981).



**Figura 15** – Diagramas V versus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A) e V versus SiO<sub>2</sub> (B) para amostras de *ironstone* oolítico.

Quantidades de 0,02-0,12% são estimativas bem plausíveis para a quantidade de zircão (Zr=52-57%; Hf=1,6-2,4% / MEV-EDS) presente nos *ironstones* e, assim, respondem plenamente pelos teores de Zr detectados nestas rochas, bem como pelos de Hf com o qual tem forte afinidade geoquímica. Semelhantes quantidades modais de monazita (Th=5,6% / MEV-EDS) e de goiasita (Sr≈11% / MEV-EDS) seriam suficientes para dar conta dos teores de Th e Sr

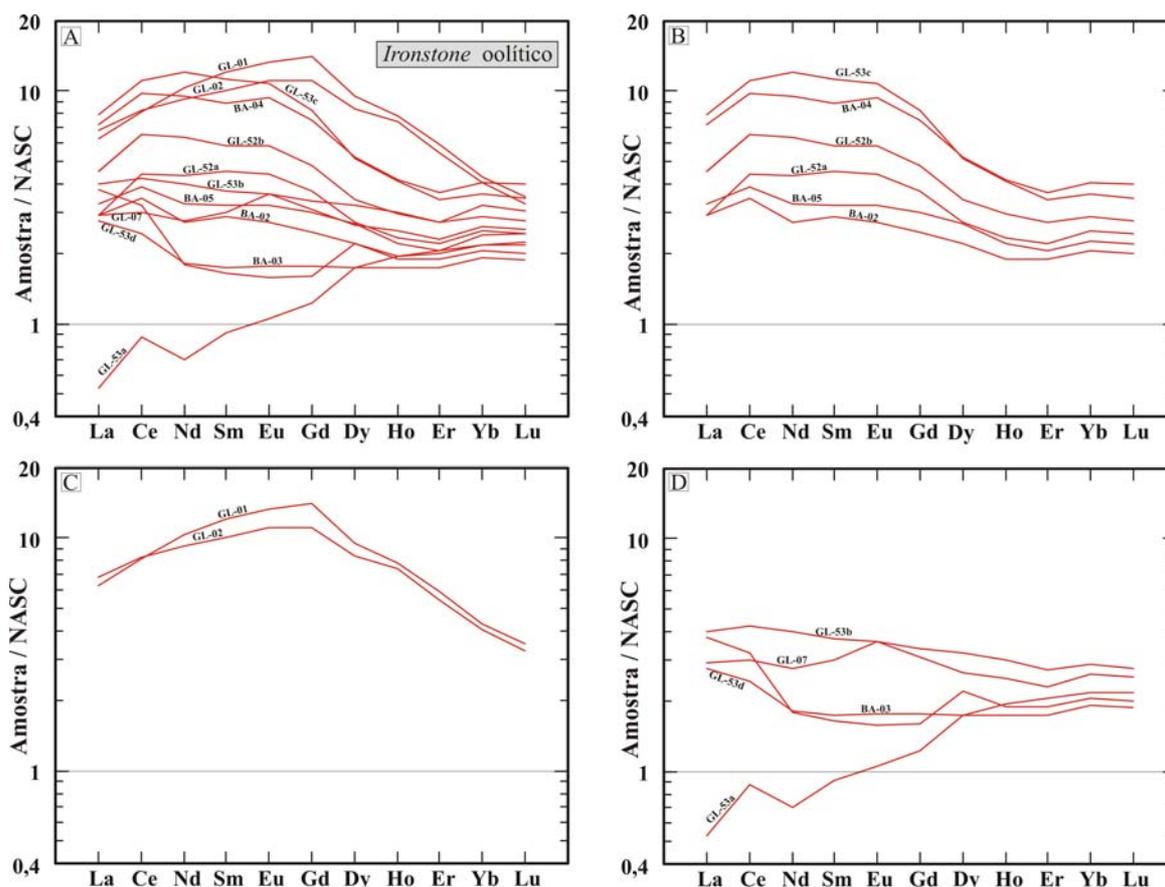
nos *ironstones*. Considerando que o Ba comumente substitui o Sr na estrutura da goiasita, poder-se-ia atribuir também a este mineral os teores de Ba determinados nos *ironstones*. Significativamente, os teores destes dois elementos guardam forte correlação positiva (Fig. 14F). Face à grande afinidade geoquímica com o Al, os teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (média de 6,35%) são mais do que suficientes para justificar as concentrações de Ga que foram dosadas. Mais problemática seria a explicação para os moderados conteúdos de Ni, porém rochas máfico-ultramáficas, de comum ocorrência no cinturão Araguaia, poderiam ser a fonte deste metal nos sedimentos que foram aportados à bacia do Parnaíba.

Importante fonte dos elementos terras raras nesses *ironstones* é a monazita detrítica, para a qual análises semiquantitativas por MEV-EDS forneceram teores médios de 28,2% (Ce), 10,4% (La) e 9,6% (Nd), bem como razões Ce/La (2,70), Ce/Nd (2,93) e La/Nd (1,08). Bastariam quantidades de até 0,25% de monazita para justificar os teores de ETR detectados nessas rochas (Tab. 1). Se, entretanto, este valor for superestimado, parte dos ETR pode ser devida à adsorção (Sturesson 1995; Piasecki et al. 2008).

Quando normalizadas ao North American Shale Composite - NASC (Gromet *et al.*, 1984), as amostras de *ironstone* oolítico situam-se acima da linha de referência (=1) sendo, portanto, mais enriquecidas nestes elementos do que este padrão (Fig. 16A). Excetua-se, em parte, a amostra GL-53A, na qual La, Ce, Nd e Sm são mais empobrecidos. Não há uniformidade no padrão de distribuição dos ETR, observando-se, ademais, modestas anomalias positivas de Ce em algumas amostras. Em contrapartida, apenas uma anomalia, também positiva, de Eu se destaca na porção mediana do gráfico. Para melhor analisar esses comportamentos, a Fig. 16A foi desmembrada nas Fig. 16B, C e D, nas quais estão agrupadas: 1) seis amostras que lembram o formato de uma colher emborcada (Fig. 16B); 2) duas amostras que definem um arco com concavidade voltada para baixo (Fig. 16C); e 3) cinco amostras, cujo comportamento, à exceção da amostra GL-53a, tende à sub-horizontalidade (Fig. 16D).

Nas amostras da Fig. 16B, o enriquecimento dos ETRL em relação aos ETRI, especialmente a partir do Gd, é discreto, mas torna-se bem mais acentuado em relação aos ETRP. As duas amostras da Fig. 16C revelam enriquecimento das ETRI relativamente tanto aos ETRL como aos ETRP, ambas revelando os mais elevados valores de Gd<sub>N</sub>, os quais permitem dividir as curvas em dois segmentos distintos, um crescente de La<sub>N</sub> para Gd<sub>N</sub> e outro decrescente de Gd<sub>N</sub> para Lu<sub>N</sub>. O padrão das curvas correspondentes às amostras das Fig. 16B e 16C deve ser pelo

menos em parte controlado pela abundância de monazita ( $\Sigma\text{ETRL}=46\%$ ;  $\Sigma\text{ETRI}=1,5\%$ ;  $\Sigma\text{ETRP}=3,8\%$ ) e de zircão ( $\Sigma\text{ETRL}=1,1\%$ ;  $\Sigma\text{ETRI}=2,2\%$ ;  $\Sigma\text{ETRP}=1,2\%$ ). Na Fig. 16D, o enriquecimento dos ETRL ou ETRI em relação aos ETRP é muito sutil e há, até mesmo, contrariamente, o enriquecimento dos ETRP em relação aos ETRL em uma amostra (GL-53a), denunciando a escassez de monazita e o comportamento da distribuição dos ETR controlado essencialmente pelo zircão. Entretanto, como não foi possível avaliar a que extensão se deu a possível adsorção dos ETR nos oxi-hidróxidos de Fe, reconhece-se a dificuldade de atribuir somente à monazita e ao zircão o comportamento destes elementos nas amostras dos *ironstones* oolíticos. Além disso, com relação às amostras representadas nas figuras 16B e 16C a forma convexa é típica de fosfatos antigos e parece ser produzida quando ETR adsorvidos pelos oxi-hidróxidos de ferro são transferidos para fases fosfáticas durante os estágios iniciais da diagênese (Grandjean-Lécuyer et al., 1993).



**Figura 16** – Padrões de distribuição dos ETR de amostras de *ironstone* oolítico da região de Xambioá-Vanderlândia normalizados ao NASC. A) todas as amostras; B, C e D) amostras separadas por similaridades de padrões.

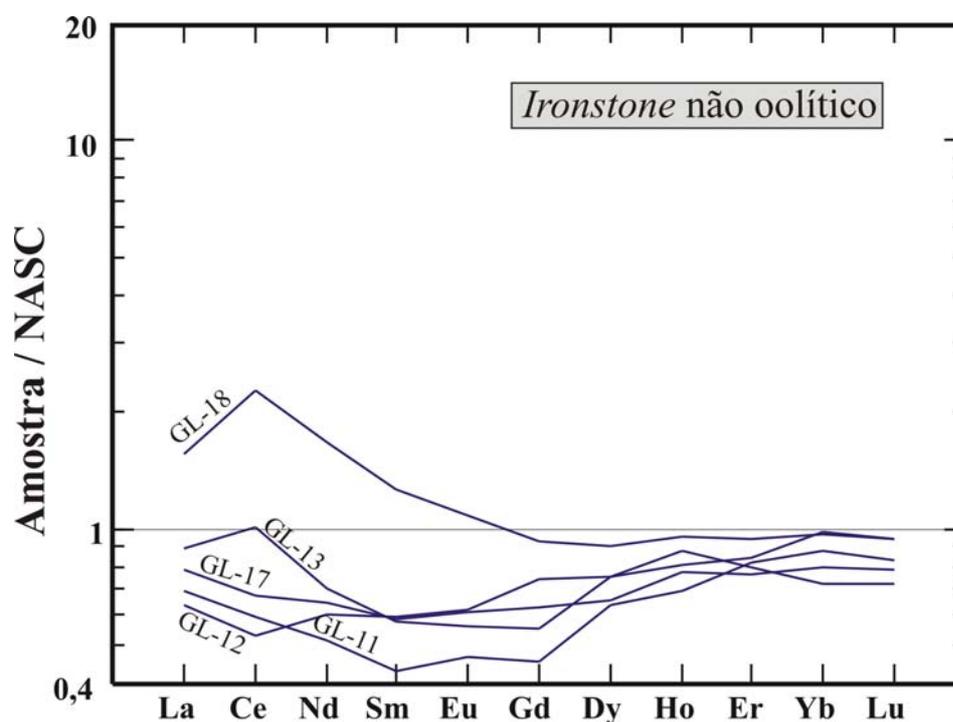
### 7.2.2 *Ironstones* não oolíticos

Nas amostras dos *ironstones* não oolíticos, os elevados teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  refletem as quantidades de oxi-hidróxidos de Fe e de silicatos, respectivamente, observando-se relação inversa entre estes dois componentes (Fig. 14D). Por outro lado, como as proporções de quartzo e argilominerais são muito variáveis, a correlação entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é de certa forma, aleatória (Fig. 14A), embora se perceba que amostras com os maiores teores de  $\text{SiO}_2$  tendam a apresentar os mais elevados teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e, contrariamente, aquelas com menores teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , em que os argilominerais são menos abundantes, tendam a apresentar os maiores teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Fig. 14C). Em decorrência, as amostras mais ricas em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são mais pobres em  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Fig. 14B), talvez indicando o menor teor de fósforo adsorvido nas amostras mais pobres em oxi-hidróxidos de ferro, ou seja, mais ricas em argilominerais. Por seu turno, a presença de mica branca detrítica no arcabouço mineralógico desses *ironstones* responde muito provavelmente pelo teor médio de  $\text{K}_2\text{O}$  em torno de 0,9%.

A presença de grãos de zircão e de palhetas de mica branca, mesmo em pequenas quantidades, pode justificar plenamente as concentrações de Zr e Rb, enquanto que as de Sr podem ser devidas a conteúdos subordinados de goiasita. Os elevados teores de V sugerem a ocorrência de argilominerais interestratificados, em especial na amostra GL-11 em que alcança quase 3.500 ppm, sem que se possam descartar as contribuições devidas ao fenômeno da adsorção em oxi-hidróxidos de Fe (Schwertmann & Pfab 1996; Peacock and Sherman, 2004). Outra possibilidade que poderia justificar as altas concentrações de vanádio nos *ironstones*, e por extensão também as de Ba, seria a substituição destes elementos nas micas, entrando, respectivamente, nos sítios do  $\text{Al}^{\text{VI}}$  e K (Lee 2003). Privilegia-se esta alternativa, pois, como os teores de Ba são de 5 a 8 vezes maiores que os de Sr e não há correlação positiva entre eles (Fig. xx), não se pode creditar à goiasita os valores anômalos de Ba. A erosão das extensas ocorrências de rochas máficas no Grupo Tocantins poderia responder em parte pelas elevadas concentrações de Ni observadas nos *ironstones*.

Padrões de elementos terras raras (ETR) das amostras de *ironstone* não oolítico normalizados para North American Shale Composite (NASC, Gromet *et al.* 1984) são apresentados na figura 17. A mais marcante característica é o empobrecimento relativo das ETR em relação ao NASC, o que faz com as amostras de *ironstone* se situem abaixo da linha de referência igual a 1, com exceção da parte relativa aos ETRL da amostra GL-18. Outra

característica é a forma côncava do padrão de quatro amostras (que lembra uma colher) dada pelo fracionamento, ainda que fraco, dos ETRI em relação tanto aos ETRL e ETRP. A amostra GL-18 revela padrão distinto, com leve fracionamento dos ETRL em relação aos ETRP e a mais acentuada anomalia positiva de Ce. Somente duas outras amostras apresentam anomalia para este elemento: GL-13 (positiva) e GL-12 (negativa).



**Figura 17** – Padrão de distribuição dos ETR em amostras de *ironstone* não oolítico da região de Colinas do Tocantins-Couto Magalhães, normalizados ao NASC.

## 8 PRINCIPAIS DIFERENÇAS ENTRE OS PERFIS ESTUDADOS

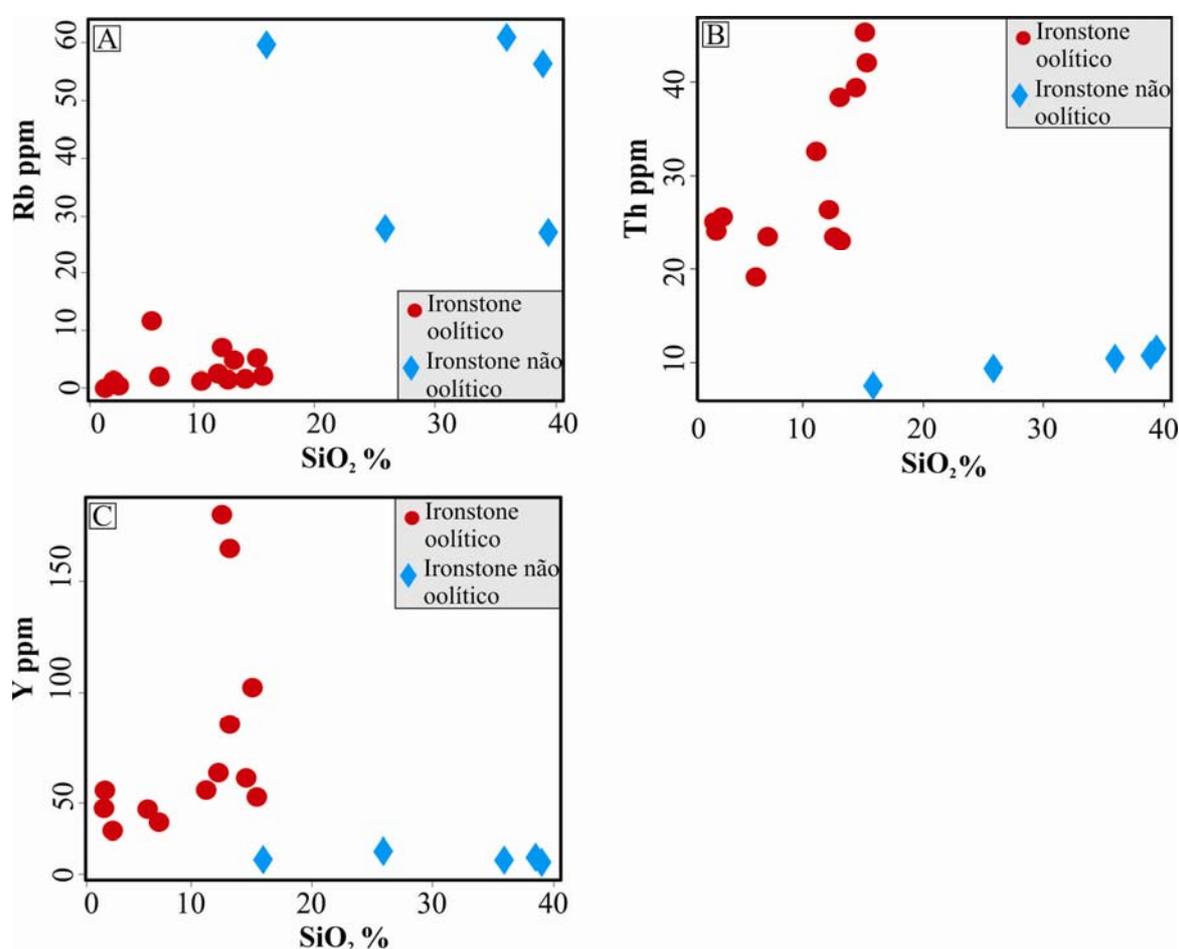
Apesar de os *ironstones* estudados ocorrerem na porção basal da mesma unidade litoestratigráfica (Formação Pimenteiras), constatam-se importantes diferenças entre os perfis de Xambioá-Vanderlândia e Colinas do Tocantins-Couto Magalhães.

A diferença mais marcante reside na textura oolítica dos *ironstones* do perfil Xambioá-Vanderlândia, a qual não foi reconhecida nas amostras do outro perfil. Possivelmente ambos os tipos de *ironstones* foram formados em plataforma aberta, porém em Xambioá-Vanderlândia as águas foram rasas e agitadas, propiciando o desenvolvimento dos oólitos, condições essas que não devem ter prevalecido na região de Colinas de Tocantins-Couto Magalhães, mais afastada da costa, onde a profundidade foi maior e as águas mais calmas.

Do ponto de vista mineralógico, ressalta-se a maior abundância de quartzo e argilominerais nas amostras do perfil Colinas do Tocantins-Couto Magalhães, levando, em consequência, a proporções menores de goethita nos *ironstones* não-oolíticos. Com relação aos minerais pesados, grãos de zircão, de tipologia diversa, são muito mais comuns nos *ironstones* oolíticos e muito provavelmente são provenientes de fontes variadas. Por seu turno, a monazita ocorre na forma detrítica em ambos os perfis, porém somente no material oolítico ela foi identificada como precipitado químico compondo camadas concêntricas de alguns oólitos. Ainda dentre os minerais pesados, destaca-se a ocorrência de goiazita unicamente nos *ironstones* oolíticos. Mica branca, na forma de ripas finas e bastante degradadas, foi observada, por outro lado, somente nos *ironstones* não-oolíticos.

Refletindo essas variações mineralógicas, observam-se importantes diferenças químicas nas amostras dos dois perfis, a mais marcante evidenciada na Fig. 14D, que relaciona os teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , com nítida separação entre as amostras dos *ironstones* oolíticos e não-oolíticos, estes últimos mais ricos em sílica e mais empobrecidos em oxi-hidróxidos de Fe. As linhas divisórias seriam em torno de 15% de  $\text{SiO}_2$  ou 60% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tende a ser mais enriquecido nas amostras dos *ironstones* não-oolíticos, 80% das quais registram valores  $\geq 7\%$ . Igual percentual das amostras de *ironstones* oolíticos registra, por outro lado, valores  $< 7\%$  (Fig. 14A e 14C). Outra importante diferença reside no teor médio de  $\text{K}_2\text{O}$  que é em torno de 15 vezes maior nas amostras dos *ironstones* não-oolíticos (0,88% contra 0,06%), o que é possivelmente devido às maiores quantidades de mica branca e esmectita.

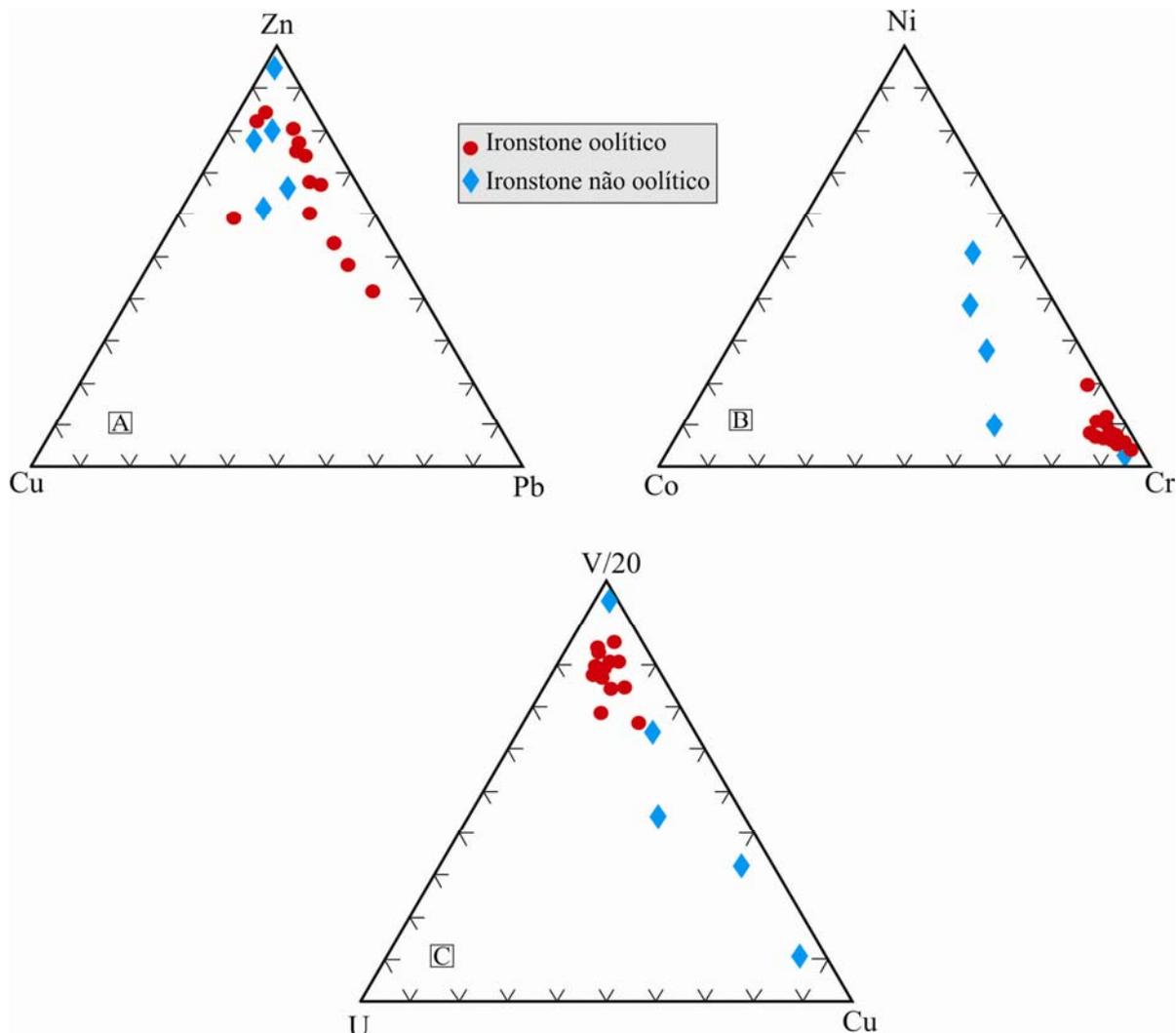
Quanto aos elementos traços, registra-se que o Rb é, em média, 15 vezes mais rico nas amostras do *ironstone* não-oolítico, as quais podem ser separadas das oolíticas pela linha correspondente a 20 ppm (Fig. 18 A). Por seu turno, os teores médios de Y e Th são pelo menos três vezes mais elevados nas amostras de *ironstone* oolítico, cujos limites de 30 e 15 ppm podem, respectivamente, discriminá-las das amostras não-oolíticas (Fig. 18 B e C). Ba e Sr também podem servir como critérios discriminantes para as amostras de *ironstones* oolítico e não-oolítico, tanto pela presença e ausência de correlação, como pelo fato de 85% das primeiras se situarem à direita e abaixo das linhas divisórias de 50 ppm de Sr e de 150 ppm de Ba, respectivamente (Fig. 14F).



**Figura 18** - Diagramas de correlação entre o componente maior e elementos traços para os *ironstones* oolíticos e não-oolíticos. A) SiO<sub>2</sub> versus Rb; B) SiO<sub>2</sub> versus Th e C) SiO<sub>2</sub> versus Y.

Usando-se diagramas ternários, nenhuma distinção fica aparente com base nos metais-base Cu, Zn e Pb (Fig.19A), ao contrário dos diagramas Ni-Co-Cr (Fig.19 B) e V-U-Cu (Fig. 19 C) que evidenciam a concentração das amostras dos *ironstones* oolíticos nos vértices representados pelo Cr e V, enquanto a maioria das amostras dos *ironstones* não oolíticos tende a deles se afastar, dispersando-se em direção aos lados Ni-Co e Cu-U.

Diferenças também se manifestam comparando-se os teores de ETR que são, em média, cerca de 5,5 vezes mais elevados nos *ironstones* oolíticos, os quais contêm não só maiores proporções de monazita e zircão como também de oxi-hidróxidos de Fe com capacidade, portanto, de adsorver maiores quantidades daqueles elementos. Além disso, em relação ao NASC, as amostras dos *ironstones* oolíticos são mais enriquecidas em ETR e as dos não-oolíticos mais empobrecidas. Quanto ao padrão de distribuição desses elementos, a forma abaulada da maioria das amostras de *ironstone* oolítico está ausente nas amostras dos *ironstones* não-oolíticos (Fig. 16 e 18). De outra feita, observam-se semelhanças de comportamento entre as amostras BA-03, GL-07, GL53b e GL-53d (oolíticas) e GL-11, GL-12, GL-13 e GL-17 (não-oolíticas).



**Figura 19** - Diagramas ternários de comparação entre metais. A) Zn, Cu e Pb; B) Ni, Co e Cr e C) V/20, U e Cu.

## 9 COMPARAÇÃO DOS *IRONSTONES* ESTUDADOS COM OS DEPÓSITOS CLÁSSICOS TIPOS MINETTE E CLINTON.

Os *ironstones* têm ampla distribuição geográfica, porém as ocorrências nos Estados Unidos, de Nova York ao Alabama, onde são conhecidos como tipo Clinton, e as da região europeia de Alsace-Lorraine, onde são conhecidos como tipo Minette, são as mais clássicas.

Os *ironstones* tipo Minette são particularmente comuns no Mesozóico da Europa, em especial do período Jurássico. Com centenas de quilômetros de extensão, são encontrados desde a França e Luxemburgo até a Alemanha e parte do Reino Unido. Mostram espessura variada e constituem camadas horizontais a sub-horizontais que integram pacotes sedimentares constituídos, na base, por folhelhos betuminosos, calcários margosos e arenitos, e, no topo, por conglomerados, arenitos e margas. Os oóides ocorrem em diferentes proporções, com tamanho de 0,2 a 0,6 mm e formas que variam de ovóides a elipsóides. Aqueles em que a textura original da chamosita é reconhecida consistem principalmente de goethita, enquanto os associados a clastos goethíticos estão sustentados por matriz de coloração verde a castanho avermelhada em que siderita, grãos detríticos de quartzo, carapaças calcárias, pirita framboidal e matéria orgânica são outros constituintes. Característica marcante do tipo Minette são as três fácies bem distintas que apresenta e reconhecidas como fácies óxido, carbonato e silicato de ferro (Mucke e Farshad, 2005).

Os *ironstones* tipo Clinton dos Estados Unidos são de idade siluriana e ocorrem ao longo de uma zona de direção NNE-SSW por mais de 1800 km. Ocorrências similares são também reconhecidas no Canadá, região de Wabana, província de Newfoundland, onde, entretanto, revelam idade ordoviciana. Expostos em perfis que atingem 70 m de altura, se associam principalmente a sequências psamíticas que mostram características conglomeráticas na base. Estes *ironstones* são dominados por uma fácies de óxido de ferro rica em carbonatos, que consiste principalmente de hematita. Oólitos, pisólitos e peloides representam de 20 a 50% do volume da rocha e são compostos de relictos de chamosita e abundante hematita e/ou goethita. A matriz em que os oóides e grãos detríticos de quartzo estão imersos é fina e revela semelhante composição mineralógica. Outros constituintes são fósseis goethíticos, material orgânico, rutilo, zircão, pirita framboidal e raros cristais de siderita alterada. Calcita substitui todos os minerais pré-existentes bem como a matriz e é, portanto, a fase mais tardia desses *ironstones*, chegando a perfazer 40% do volume da rocha.

À parte as diferenças na idade e na constituição faciológica, os tipos Minette e Clinton são muito similares. Nos *ironstones* de Xambioá-Vanderlândia somente foi reconhecida a fácies de oxi-hidróxidos de Fe e, do ponto de vista mineralógico, a diferença mais marcante em relação aos tipos Minette e Clinton reside na ausência de chamosita e de carbonatos.

Do ponto de vista químico, por outro lado, as mais marcantes diferenças se referem aos maiores teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e V, e menores teores de CaO, Ni e Co dos *ironstones* da Formação Pimenteiras em relação dos tipos Minette e Clinton. Destacam-se, individualmente, as altas concentrações de SiO<sub>2</sub>, Zn e Ba nos *ironstones* de Colinas do Tocantins-Couto Magalhães, Cr e Zr nos *ironstones* de Xambioá Vanderlândia, e de Zn e Sr nos *ironstones* tipo Minette (Tab. 4).

**Tabela 4 – Composição química média dos *ironstones* oolítico e não-oolítico do Tocantins em comparação com os tipos Minette e Clinton**

Óxidos (% em peso) Elementos (ppm)	*Minette	*Clinton	†Xambioá- Vanderlândia	†Colinas-Couto Magalhães
SiO <sub>2</sub>	16	5	10	31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	2,7	6,35	9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49	26	69	49
CaO	9,5	8,5	0,03	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,5	0,4	1,70	0,95
Nb	15	7,5	13,5	12
Zr	113	194	371	188,5
Y	68	40	77	24
Sr	201	81	147	40,5
Rb	12	23	3	46,5
Pb	64	23	18,5	60
Ga	6	4	17,5	12,5
Cu	4	-	13	16,5
Zn	229	20	76,5	223
Ni	97	76	59,5	63
Co	47	31	15,7	22
Cr	156	44	412,5	84
V	500	173	1317	878
Ba	113	153	93	357
Sc	29	11	30,3	12

\*Fonte: Mucke & Farshad (2005) † este trabalho

## 10 MODELO DE GERAÇÃO DOS *IRONSTONES* NA REGIÃO DE XAMBIOÁ-VANDERLÂNDIA E COLINAS DO TOCANTINS-COUTO MAGALHÃES

A natureza clástica de boa parte dos constituintes dos *ironstones* da Formação Pimenteiras na região estudada mostra que a fonte desses materiais foram rochas do embasamento da bacia do Parnaíba, que estiveram sujeitas à erosão sob ação preponderante dos rios que as drenaram. A presença de goiasita naqueles *ironstones*, ainda que em quantidades subordinadas, evidencia que rochas-fonte passaram por processos de laterização, em ambiente oxidante, portanto, tendo a crosta laterítica sido, pelo menos em parte, desmantelada e fragmentos então resultantes incorporados à carga de sedimentos daqueles rios.

O ferro, oriundo da destruição de minerais máficos e fases opacas de vários litotipos, teria sido transportado como componente das partículas em suspensão e na forma coloidal, bem como, a despeito da atmosfera oxidante, em solução. A solubilidade do ferro deve ter requerido, entretanto, condições especiais, as quais foram propiciadas pelo acúmulo de matéria orgânica em pântanos que podem ter se formado em seguida ao final da grande glaciação siluriana, semelhantemente aos ambientes em que os *bog irons* são gerados. Outra alternativa seriam os ecossistemas lagunares, onde se desenvolve meio redutor em resposta à limitada circulação da água do mar e, em consequência, à escassez de oxigênio. Em ambas as situações, o transporte do ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) teria sido favorecido pela formação de complexos orgânicos, possivelmente complexos húmicos e fúlvicos que têm sido apontados como importantes supridores continentais deste metal aos mares e oceanos (Kratchler et al. 2010).

Quantidades expressivas de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) em solução, foram levadas por águas aeradas e com  $\text{pH} \leq 7$  ao entrarem em contato com ambiente marinho cuja condições de pH e Eh em equilíbrio favoreceram a precipitação do Fe como ferro férrico em zona estuarina.

Aller et al. (1986) propõe que a deposição dos *ironstones* poderia ser favorecida pela alta carga de matéria orgânica, anoxia na interface água-sedimento e intenso retrabalhamento físico que promoveria reoxidação do ferro.

Na porção mais ao sul do estado do Tocantins foi descrito o mineral chamosita na base da Formação Pimenteiras. A paragênese observada obedece a uma sucessão mineralógica correspondente a evolução diagenética a partir de um material original constituído exclusivamente por hidróxido de ferro. Numa primeira etapa ocorre a desidratação dos hidróxidos

e a sua transformação em hematita. Na segunda etapa, os hidróxidos de ferro reagem com a sílica disponível para formar a chamosita. A sílica que participa da reação provém da dissolução local do núcleo de quartzo dos oólitos ou da sílica em solução nas águas intersticiais do sedimento. (Ribeiro& Dardenne, 1978).

Após deposição, especificamente na área em estudo, a plataforma devoniana teria sofrido forte laterização com formação inicialmente de chamosita. No decorrer do soterramento, processo de ferruginização global da área possibilitou aos oólitos goethíticos (Xambioá-Vanderlândia) e a matriz fundamental (Colinas do Tocantins-Couto Magalhães) serem transformados em goethita/hematita, em um processo inverso ao ocorrido no sul do estado do Tocantins.

Acreditamos que a formação dos *ironstones* de Xambioá-Vanderlândia, além da solubilização do Fe em condições oxidantes, águas rasas relativamente agitadas possibilitou o desenvolvimento da textura concêntrica em torno de um núcleo, com pouco aporte de material detrítico. Semelhante modelo é sugerido para os *ironstones* não-oolíticos de Colinas do Tocantins-Couto Magalhães, diferindo apenas que o ferro é deslocado a uma posição mais distal ao centro da bacia em águas calmas e profundas, com uma maior contribuição de sedimentos detríticos, em especial quartzo.

## 11 CONCLUSÕES

Com base nos dados de campo, petrográficos, mineralógicos e geoquímicos, obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho, foi possível se chegar às seguintes conclusões:

1. Foram reconhecidas duas variedades de *ironstones* na base da Formação Pimenteiras, muito semelhantes no modo de ocorrência, porém bem distintas texturalmente, uma oolítica (Xambioá-Vanderlândia) e a outra não-oolítica (Colinas do Tocantins-Couto Magalhães).
2. Ambas as variedades são representadas por intercalações centimétricas a decimétricas, sub-horizontalizadas, nem sempre contínuas, em siltitos e arenitos relativamente ricos em ferro.
3. Os oólitos dos *ironstones* de Xambioá-Vanderlândia são constituídos por finas camadas de oxi-hidróxidos de ferro que foram desenvolvidas, em geral, em redor de grãos detríticos de quartzo, zircão ou monazita. Localmente essas camadas consistem de monazita que foi coprecipitada como os oxi-hidróxidos de ferro.
4. Mineralogicamente, os *ironstones* oolíticos são compostos por hematita/goethita (75 a 80%), quartzo (5 a 15%), argilominerais (0 a 10%) e quantidades subordinadas de vários outros minerais (zircão, monazita, micas, goiasita, ilmenita, rutilo).
5. Do ponto de vista químico, os teores dos principais componentes, com destaque para os de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entre 62,5 e 79%, são condizentes com as proporções dos minerais presentes, exceto o  $\text{P}_2\text{O}_5$  cujas concentrações (0,5-3,2%) são mais elevadas do que as esperadas para as quantidades de monazita e goiasita observadas, o que pode ser atribuído à adsorção em oxi-hidróxidos de Fe. Semelhante interpretação foi dada para explicar os altos conteúdos de V (780-1990 ppm) e  $\Sigma_{\text{ETR}}$  (144-1630 ppm) e, no caso do V, atribuí-los também à possível presença de argilominerais interestratificados.
6. Normalizadas ao NASC, as amostras de *ironstone* oolítico são mais ricas em ETR e apresentam variado padrão de distribuição controlado principalmente pela abundância de monazita e zircão, e provavelmente pelos ETR adsorvidos nos oxi-hidróxidos de Fe, o que pode ser evidenciado por curvas de forma convexa, típicas de fosfatos antigos, aos quais teriam sido transferidos os ETR adsorvidos durante os estágios iniciais da diagênese.

7. Os *ironstones* não oolíticos de Colinas do Tocantins-Couto Magalhães revelam textura muito variável, em que grãos detríticos de quartzo (abundantes), muscovita, monazita e zircão estão aleatoriamente distribuídos e cimentados por oxi-hidróxidos de ferro (hematita/goethita) misturados com argilominerais.
8. As concentrações de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (41,5 a 60,5%),  $\text{SiO}_2$  (16 a 39 %) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (6 a 11%) retratam a composição mineralógica essencial dos *ironstones* não-oolíticos. Com valor máximo de 2%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  é em boa parte reflexo da abundância do mineral monazita. O alto teor médio de V (878 ppm) sugere a ocorrência de argilominerais interestratificados, sem que se descarte a possível contribuição devida à adsorção em oxi-hidróxidos de Fe.
9. Bem mais empobrecidas em ETR do que o padrão NASC, algumas amostras dos *ironstones* não-oolíticos apresentam curvas de distribuição destes elementos com forma côncava dada pelo fracionamento, ainda que fraco, dos ETRI em relação tanto aos ETRL e ETRP.
10. Distantes um do outro cerca de 180 km e mineralogicamente similares, os *ironstones* dos perfis Xambioá-Vanderlândia e Colinas do Tocantins-Couto Magalhães mostram não apenas importantes diferenças texturais, mas também químicas, notadamente nos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , Rb,  $\Sigma\text{ETR}$  e no padrão de distribuição dos ETR.
11. Apesar de, no campo, não terem sido estabelecidas as relações espaciais entre as duas variedades de *ironstones*, sugere-se que representem diferentes fácies da mesma formação ferrífera. Possivelmente, a deposição da fácies não-oolítica ocorreu mais afastada da borda continental, em ambiente de águas pouco mais profundas e calmas, onde foram descarregadas maiores quantidades de sedimentos detríticos, enquanto que a deposição da fácies oolítica transcorreu em águas mais rasas e agitadas, com menor suprimento de material terrígeno.
12. Comparados aos *ironstones* clássicos tipo Clinton e Minette, as diferenças mais marcantes, além da idade, estão na espessura das camadas de formação ferrífera (pelo menos 10 vezes mais espessas nos tipos Clinton-Minette), na composição mineralógica (não reconhecimento de chamosita nos *ironstones* aqui estudados) e ausência da fácies carbonática nos *ironstones* da Formação Pimenteiras.
13. Os *ironstones* das áreas de Xambioá-Vanderlândia e Colinas do Tocantins-Couto Magalhães foram interpretados como resultado do intemperismo de rochas do

embasamento, que liberou o ferro para transporte fluvial atrelado a partículas em suspensão e na forma de colóides ou solubilizado como complexos húmicos e fúlvicos até o oceano. Sob condições oxidantes das águas marinhas, o ferro foi então precipitado quimicamente em torno de grãos detríticos ou substituiu parcial ou totalmente argilominerais também transportados pelos rios. Em Xambioá-Vanderlândia, onde houve menor quantidade de material detrítico, os *ironstones* oolíticos foram formados próximo ao litoral em águas rasas e agitadas, enquanto que em Colinas do Tocantins-Couto Magalhães, os *ironstones* não-oolíticos foram gerados mais distalmente, em águas calmas e profundas para onde foi carregada maior quantidade de sedimentos detríticos.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, F.A.M.; HASUI, Y. 1978. Evolução Estrutural do Supergrupo Baixo Araguaia. *In: Anais 30th CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, SBG, Recife, 1: 257-269.*
- ABREU, F.A.M.; HASUI, Y.; SILVA, J.M.R. 1980. Evolução do Grupo Estrondo na região de Xambioá, Go. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31, Anais, Camboriú, 2: 542-550.*
- ADELEYE, D. R. 1973. Origin of ironstones, an example from the middle Niger Valley, Nigeria. *Journal of Sedimentary Petrology, 43: 709-723.*
- ADELEYE, D. R. 1975. Derivation of fragmentary oólitos and pisolites from dissication cracks. *Journal of Sedimentary Petrology, 45: 794-798.*
- AGUIAR, G. A. 1971. Revisão Geológica da Bacia Paleozóica do Maranhão. *In: Anais do XXV CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA. São Paulo, 3: 113-122.*
- ALLER, R.C.; MACKIN, J.E.; COX, R.T. 1986. *Diagenesis of Fe and S in Amazon inner shelf muds: apparent dominance of Fe reduction and implications for the Genesis of ironstones.* *Continental Shelf Res. 6: 263-289.*
- ALVARENGA CJS, MOURA CAV, GORAYEB PSS AND ABREU FAM. 2000. Paraguay and Araguaia Belt. *In: CORDANI ET AL. (Eds), Tectonic Evolution of South America, Rio de Janeiro, 31<sup>st</sup> International Geological Congress, p. 183–193.*
- ALVES, C.L. 2006. *Petrografia, geoquímica e geocronologia do Granito Ramal do Lontra e sua relação com a tectônica e metamorfismo do Cinturão Araguaia, Xambioá – TO.* 138 pp. Dissertação de Mestrado em Geoquímica e Petrologia, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.

AMARO, G.J.L. 1985. Estudos das ocorrências ferro-manganesíferas na interface proterozóico superior (Formação Xambioá) e Paleozóico (Formação Pimenteiras). Trabalho de Conclusão de Curso. Departamento de Geologia. Universidade Federal do Pará. Belém.

AMBROSI, J. P.; NAHON, D. 1986. Petrological and Geochemical differentiation of lateritic iron crust profiles. *Chemical Geology*. **57**: 371-393.

ANDRADE, S.M.; DAEMON, R. F. 1974. Litoestratigrafia e Bioestratigrafia do Flanco Sudoeste da Bacia do Parnaíba (Devoniano e Carbonífero). *In: Anais do XXVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA*. Porto Alegre, **2**: 129-138.

ARCANJO, S.H.S.; MOURA, C.A.V. 2000. Geocronologia das rochas do embasamento do setor meridional do Cinturão Araguaia na região de Paraíso do Tocantins (To). *Revista Brasileira de Geociências*. **30**: 665-670.

ARCANJO, S.H.S.; ABREU, F.A.M.; MOURA, C.A.V. 2001. Magmatismo alcalino mesoproterozóico na Província Tocantins: uma evidência do quebraamento do Supercontinente Rodínia? *In: SBG, Simpósio de Geologia da Amazônia*, 7, Resumos expandidos, CD-ROM.

BAYER, U. 1989. Stratigraphic and environmental patterns of ironstone deposits, *In: Young, T. P. & Taylor, W.E.G. (eds) Phanerozoic Ironstones*, Geological Society, London, Special Publication **46**: 105-117.

BEKKER, A.; SLACK, J. F.; PLANAVSKY, N.; KRAPEZ, B.; HOFMANN, A.; KONHAUSER, K.O. and ROUXEL. 2010. Iron Formation: The Sedimentary Product of a Complex Interplay among Mantle, Tectonic, Oceanic and Biopheric Processes. *Economic Geology*, **105**: 467-508.

BLANCH, A.J.; QUINTON, J.S.; LENEHAN, C.E., PRING, A. 2008. The crystal chemistry of Al-bearing goethites: an infrared spectroscopic study. *Mineral Magazine*, **72**:1043-1056

- BORGGGAARD, O.K. 2006. The influence of iron oxides on phosphate adsorption by soil. *Eur. J. Soil Science*. **34**: 333-341
- BYRNE, R.H.; KIM, K. 1990. Rare earth element scavenging in seawater. *Geochimica. Cosmochimica. Acta* **54**: 2645-2656.
- CASTAÑO, J.R.; GARRELS, R.M.. 1950. Experiments on the deposition of iron ore with special reference to the Clinton Iron Ore Deposits. *Economic Geology*. **45**: 755-770.
- COSTA, J.B.S. 1980. Estratigrafia da região de Colméia – GO. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31, Camboriú. *Anais. Sociedade Brasileira de Geologia*. **2**: 720-728.
- DARDENNE, A., SCHOBENHAUS, C. 2001. *Metalogênese do Brasil*. Editora UnB, Brasília. 392pp.
- ELDER, J.F.; OSBORN K.E.; GOLDMAN, C.R. 1976. *Iron transport in a Lake Tahoe tributary and its potential influence upon phytoplankton growth*. *Water Research*, **10**: 783-787.
- EVANS, A. M. 1980. An introduction to ore geology. Oxford: *BlackwellScientific Publication*.  
Geoscience Texts. **2**: 173-174.
- GARRELS, R.M.; MACKENKIE, F.T. 1971. *Evolution of Sedimentary Rocks*. p: 149-153.
- GÓES, A.M.O.; FEIJÓ, F.J. 1994. Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobrás*. Rio de Janeiro. **8**: 57-67.
- GÓES, A.M.; ROSSETTI, D. F.; NOGUEIRA, A.C.R., TOLEDO, P.M. 1990. Modelo deposicional preliminar da Formação Pirabas no nordeste do Pará. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi, Serie Ciências da Terra*. **2**: 3-15.

GOLUBOVSKAYA, E. 2005. Geochemistry of oolitic iron of different fácies in the northern Aral region. *Lithology and mineral resources*. **40**: 187-190.

GORAYEB, P.S.S.; MOURA, C.A.V.; CALADO, W.M.; KOTSCHUBAY B. 2001. Idades paleoproterozóicas em zircão dos pillows basaltos da Serra do Tapa (Cinturão Araguaia)-Município de Sapucaia-PA. In: 7th Simpósio de Geologia da Amazônia, *Sociedade Brasileira de Geologia*, Belém, p 10-14.

GORAYEB, P.S.S.; MOURA C.A.V.; CALADO W.M. 2004. Suíte Intrusiva Xambica: um magmatismo toleítico neoproterozóico pré-tectônico no Cinturão Araguaia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 42, Araxá, SBG, *Anais*, p.35.

GORAYEB, P.S.S.; MOURA, C.A.V.; ABREU, F.A. M. 2008. Geologia do Parque Estadual da Serra das Andorinhas e Região Adjacente In: *Parque Martírios-Andorinhas: conhecimento, história e preservação*, Editora EDUFPA, Belém, p. 53-75.

GRANDJEAN-LÉCUYER, P.; FEIST, R.; ALBARÉDE, F. 1993. Rare earth elements in old biogenic apatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **57**: 2507-2514.

GROMET, L.P.; DYMEK. R.F.; HASKIN. L.A.; KOROTEV. R.L. 1984. The North American Shale Composite: its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica Cosmochimica Acta*. **48**: 2469-2482.

GUILBERT, J.M.; PARK JR., CHARLES F. 1986. The geology of ore deposits. *New York: W. H. Freeman*. 985 pp.

HALLAM, A.1975. *Jurassic environments*: Cambridge, England, Cambridge University Press, 269p.

HALLAM, A. Pre-Quaternary sea-level changes: *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1984a, v. 12, p. 205-243.

HASUI, Y.; HENNIES, W.T.; IVANUCH, W. 1975. Idades K-Ar do Pré-cambriano da região centro-norte do Brasil. *Boletim do Instituto Geociências*. **6**: 77-83.

HEIKOOP, J. M.; TSUJITA, C. J.; RISK, M. J.; TOMASCIK, T.; MAH, A. J. 1996. Modern iron oóides from a shallow-marine volcanic setting: Mahengetang, Indonésia. *Geology*, **24**: 759-762.

HENDERSON, P. 1984. Rare earth element geochemistry. Amsterdam, Elsevier. 510p.

HENNIES, W.T. 1969. Minério de ferro oolítico no Brasil. *In*: SBG, CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA. 23 *Anais* p. 177-182.

KEGEL, W. 1953. Contribuição para o Estudo do Devoniano da Bacia do Parnaíba. *Boletim da Divisão da Geologia e Mineralogia do DNPM*. Rio de Janeiro. p. 141-148.

KIMBERLEY, M.M. 1994. Debate about ironstone: Has solute supply been surficial weathering, hydrothermal convection, or exhalation of deep fluids? *Terra Nova*. **6**: 116-132.

KOTSCHOUBEY, B.; TRUCKENBRODT, W.; CALAF, J.M.C. 2005. Evolução geológica da porção meridional da Província bauxitífera de Paragominas durante o Neógeno/Pleistoceno (Noroeste da bacia do Grajaú, nordeste do Pará e extremo oeste do Maranhão) *Revista Brasileira de Geociências*. **35**(2): 263-272.

KRACHLER R., JIRSA F., AYROMLOU S. 2005. Factors influencing the dissolved iron input by river water to the open ocean. *Biogeosciences*, **2**:311–315

KRACHLER R., KRACHLER R.F., VON DER KAMMER F., SÜPHANDAG A., JIRSA F., AYROMLOU S., HOFMANN T., KEPLER B.K. 2010. Relevance of peat-draining rivers for the riverine input of dissolved iron into the ocean. *Science of the Total Environment*. **408**: 2402–2408

LAFON, J.M.; MACAMBIRA, J.B.; MACAMBIRA, M.J.B.; MOURA, C.A.V.; GAUDETTE, H.E.; SOUZA, A.C.C. A faixa de dobramentos Araguaia (TO): novos dados geocronológicos. *In: SBG, CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA 36, Anais*, 1990, v. 5 p. 2550-2563.

LEE, C.H., LEE. H. K. 2003. Vanadium and barium green mica within coaly metapelite from the Ogcheon Supergroup, Republic of Korea. *Journal of Asian Earth Sciences*. **21**, 343-351.

LIJKLEMA, L. 1980. Interaction of orthophosphate with iron (III) and aluminum hydroxides. *Environmental Science & Technology*. **14**: 537-541

MACAMBIRA, J.B. 1983. *Geologia e ocorrências minerais na Braquianticlinal do Lontra (GO)*. Dissertação de Mestrado, Núcleo de Ciências Geofísicas e Geológicas, Universidade Federal do Pará , Belém, 108 p

MARKL, G., VON BLANCKENBURG, F., WAGNER, T. 2006 .Iron isotope fractionation during hydrothermal ore deposition and alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**:3011-3030.

MAYNARD, J.B. 1983. *Geochemistry of sedimentary ore deposits: New York, Springer-Verlag*, 305 p.

MAYNARD, J.B. 1986. *Geochemistry of Oolitic Iron Ores, an Electron Microprobe Study* *Economic Geology*. **81**: 1473-1483

MCGHEE. G.R.; BAYER. U.1985. The local signature of sea level changes. *In: Bayer, U. & Seilacher, A. (eds) Sedimentary and Evolutionary Cycles*, Springer, New York. p. 98-112.

MENDELOVICI, E.; YARIV S.H.; VILLALBA R. 1979. Iron-bearing kaolinites in Venezuelan laterites: infrared spectroscopy and chemical dissolution evidence. *Clay Minerals*, **14**: 323-331.

MILANI, E.J., ZALÁN, P.V. 1999. An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America. *Episodes*, **22**(3): 199-205.

MOURA, C.A.V.; GAUDETTE, H. 1993. Evidence of Brasiliano / Panafrican deformation in the Araguaia Belt: implication for Gondwana evolution. *Revista Brasileira de Geociências*, **23**: 117-123.

MOURA, C.A.V.; PINHEIRO, B.L.S.; NOGUEIRA, A.C.R.; GORAYEB P.S.S.; GALARZA, M.A. 2005. Sedimentary provenance and paleoenvironment of the Baixo-Araguaia Supergroup: constraints on paleogeographic evolution of the Araguaia Belt and assembly of West Gondwana. *In: Symposium Western Gondwana – the ties that bind, Mendoza/Argentina*. Abstracts, p.260.

MUCKE, A.; FARSHAD, F. 2005. Whole-rock and mineralogical composition of Phanerozoic ooidal ironstones: Comparison and differentiation of types and subtypes. *Ore Geology Reviews*, **26**: 227-262.

NASH, J.T., GRANGER H.C., ADAMS S.S. 1981. Geology and concepts of genesis of important types of uranium deposits. *Economic Geology*. 75th Aniv, Vol. 6 p. 63-116.

NAHON, D.; CAROZZI, A. V.; PARRON, C. 1980. Lateritic weathering as a mechanism for the generation of ferruginous ooids. *Journal of Sedimentary Petrology*, **50**: 1287-1298.

OHKAWA, M.; MIYAHARA, M.; OHTA, E.; KOSHINO, K. 2007. Silicon-substituted magnetite and accompanying iron oxides and hydroxides from the Kumano mine, Yamaguchi Prefecture, Japan: re-examination of the so-called maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). *Journal Mineralogy and Petrology Sciences*, **102**:182-193

PEACOCK, C.L. & SHERMAN, D.M. 2004. Vanadium (V) adsorption onto goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) at pH 1.5 to 12: A surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**: 1723–1733

PIASECKI, W.; SVERJENSKY, D.A. 2008. Speciation of adsorbed yttrium and rare earth elements on oxide surfaces. *Geochimica et Cosmochimica. Acta.* **72**: 3964-3979

PINHEIRO, R.V.L. 1997. Reactivation history of the Carajás and Cinzento strike slip systems, Amazon, Brazil. *Tese de Doutorado*, Durham, Inglaterra, 408p.

RIBEIRO, C. C.; DARDENNE, M. A. 1978. O minério de ferro da Formação Pimenteiras na borda SW da Bacia do Maranhão (Goiás). *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA.* 30, *Anais*, Recife. v. 4, p.1583-1595.

RIBEIRO, C.C. 1984. Caractérisation sédimentologique et géochimique d'un milieu sédimentaire. Cas du Dévonien Moyen et Supérieur de la Région de Paraíso do Norte – Miranorte (Bassin de MARANHÃO-GOÍÁS-BRÉSIL). *Thèse Docteur de 3<sup>o</sup> cycle. I'Institut National Polytechnique de Lorraine*, 230p.

ROBB, L. J. 2005. Introduction to ore-forming processes. 373 p.

ROLLINSON, H.R. 1993. Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation.

SÁ, C.M.G. 1981. Considerações sobre mineralizações de zinco e ferro associadas à Formação Pimenteiras (Bacia Maranhão-Borda Oeste). *Boletim Informativo SBG, Núcleo Centro Oeste*, São Paulo, v. 10, p. 9-32.

SANTOS, R.O.B. 1993. O Cinturão Araguaia na região de Xambioá (TO) – *São Geraldo do Araguaia (PA)*. Dissertação de Mestrado, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.

SANYAL, S.K.; DE DATTA, S.K. 1991. Chemistry of phosphorus transformations in soil. *Adv. Soil Sci.*, **16**: 1-120.

SCHIEBER, J. 1995. Anomalous iron distribution in shales as a manifestation of non – clastic iron supply to sedimentary basins: relevance for pyritic, base-metal mineralization and oolitic ironstones deposits. *Mineralium Deposita*, **30** (3-4): 294 – 302.

SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E. T.; COELHO, C. E. 1986. Geologia Econômica; Brasil; Recursos Minerais; *Depósitos Minerais. Dnrm & C Prm.2*: 4-5.

SCHWERTMANN U.; PFAB G. 1996. Structural vanadium and chromium in lateritic iron oxides: Genetic implications. *Geochimica. Cosmochimica. Acta*. **60**: 4279-4283.

SCOTSE, C. R.; BAMBACH, R. K.; BARTON, C.; VAN DER VOO. R.; ZIEGLER, A. H. 1979. Paleozoic base maps. *Journal Geology*, **87**: 217-68

SIEHL, A.; THEIN, J. 1989. Ironstones type Minette. *Geological Society*, London, Special Publications, **46**: 175-193.

SOLYMAR, K. 1969. Alumogothit in den ungarischen Bauxiten: Ann. Inst. Geol. Publ. Hung, **54**: 359-373.

SOUZA, S.H.P.; MOURA, C.A.V. 1995. Idades Pb-Pb em zircões das rochas do embasamento do cinturão Araguaia na região de Paraíso do Tocantins. In. *Anais 5º Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos*, SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOLOGIA, Gramado, p. 95-97.

STANTON, R.L. 1972. *Ore Petrology*. International series in the earth & planetary sciences. Mc Graw-Hill. New York, 714 pp.

STURESSON, U. 1988. Chemical composition of Lower Ordovician oolites from northern Öland, Sweden, and their sedimentary host matrix. *Geologiska Föreningens I Stockholm Förhandlingar*. **110**: 29-38.

STURESSON, U. 1995. Llanvirnian (Ord.) iron ooids in Baltoscandia: Element mobility, REE distribution patterns and origin of the REE. *Chemical Geology*. **125**: 45-60.

STURESSON, U.; DRONOV A.; SADRE, T. 1999. Lower Ordovician iron ooids and associated oolitic clays in Russia and Estônia: a clue to the origin of iron oolites? *Sedimentary Geology*. **123**: 63-80.

STURESSON, U., HEIKOOP, J.M., RISK, M.J. 2000. Modern and Paleozoic iron ooids – a similar volcanic origin. *Sedimentary Geology*. **136**: 137-146.

TAYLOR, K.G. 1996. Early Cretaceous iron ooids in the Paris Basin pedogenic versus marine origin and their paleoclimatic significance. *Cretaceous Reserch*. **17**, Issue. 1. F

TASSINARI, C.C.G. & MACAMBIRA M.J.B. 2004. A evolução tectônica do Cráton Amazônico. In: MANTESSO, O.; NETO V.; Baartonelli A., CARNEIRO C.D.R., BRITONEVES, B.B. (Org.), Geologia do continente sul-americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo: Beca-SP, p.471-486.

VAIL, P.R.; MITCHUM, R.M; THOMPSON, S. 1977. Seismic stratigraphy and global changes of sea level, Part 4, In Payton, C.E., ed., Seismic stratigraphy: Applications to hydrocarbon exploration of Petroleum Geologists Memoir. **26**: 83-97.

VAN HOUTEN, F.B.; BHATTACHARYYA. D.P. 1982. Phanerozoic Oolitic Ironstones – Geologic record and Facies Model. *Annual Reviews Earth Planet, Sciences*. **10**: 441-57.

VAN HOUTEN, F.B. 1985. Oolitic Ironstones and contrasting Ordovician and Jurassic paleogeography. *Geology*. **13**: 722-724.

YOUNG, T.P. 1989. Phanerozoic Ironstones: an introduction and review. In: YOUNG, T.P. & TAYLOR, W.E.G. (eds) *Phanerozoic Ironstones*, Geological Society Special Publication No. 46, ix-xxv.

YOUNG, T.P. 1992. *The Ordovician ooidal ironstones of Gondwana: a review. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology.* **99**: 321-347.

---

## **ANEXO**

---

**ANEXO – Análises de EDS**

<b>ZIRCÃO</b>					
53a 500x 64986-1		53a 500x 64988-1		53a 450x 64995-5 zircão	
Elt.	Conc	Elt.	Conc	Elt.	Conc
O	24,533	O	24,103	O	25,248
Si	11,749	Si	11,784	Si	11,757
Y	0,000	Y	0,000	Y	0,000
Zr	55,985	Zr	55,811	Zr	54,729
La	0,333	La	0,433	La	0,440
Ce	0,314	Ce	0,306	Ce	0,239
Pr	0,320	Pr	0,000	Pr	0,163
Nd	0,000	Nd	0,158	Nd	0,000
Pm	0,051	Pm	0,212	Pm	0,242
Sm	0,000	Sm	0,052	Sm	0,137
Eu	0,540	Eu	0,526	Eu	0,570
Gd	0,494	Gd	0,532	Gd	0,111
Tb	0,370	Tb	0,393	Tb	0,711
Dy	0,564	Dy	0,689	Dy	1,111
Ho	0,254	Ho	0,000	Ho	0,134
Er	0,317	Er	0,420	Er	0,145
Tm	0,744	Tm	0,245	Tm	0,558
Yb	0,177	Yb	0,570	Yb	0,000
Lu	0,407	Lu	0,231	Lu	0,240
Hf	1,063	Hf	1,270	Hf	1,882
Pb	1,347	Pb	1,822	Pb	1,243
Th	0,319	Th	0,226	Th	0,038
U	0,119	U	0,218	U	0,303
Total	100,000	Total	100,000	Total	100,000
53b 320x 64998-4 zircão		53b 500x 65009-4		53d 750x 65026-2	
Elt.	Conc	Elt.	Conc	Elt.	Conc
O	27,833	O	28,637	O	24,320
Si	11,800	Si	9,774	Si	11,862
Y	0,000	Fe	2,028	Y	0,000
Zr	52,737	Y	0,367	Zr	56,013
La	0,444	Zr	50,952	La	0,212
Ce	0,270	La	0,182	Ce	0,289

## Tocantins

Pr	0,000	Ce	0,891	Pr	0,124
Nd	0,000	Pr	0,180	Nd	0,289
Pm	0,035	Nd	0,257	Pm	0,126
Sm	0,325	Pm	0,000	Sm	0,063
Eu	0,648	Sm	0,000	Eu	0,732
Gd	0,245	Eu	0,189	Gd	0,238
Tb	0,543	Gd	0,371	Tb	0,618
Dy	0,763	Tb	0,000	Dy	0,313
Ho	0,062	Dy	1,130	Ho	0,000
Er	0,000	Ho	0,000	Er	0,000
Tm	0,572	Er	0,094	Tm	0,350
Yb	0,040	Tm	0,000	Yb	0,659
Lu	0,389	Yb	0,528	Lu	0,139
Hf	1,353	Lu	0,174	Hf	2,232
Pb	1,569	Hf	2,048	Pb	1,026
Th	0,159	Pb	1,759	Th	0,079
U	0,213	Th	0,114	U	0,315
Total	100,000	U	0,324	Total	100,000
		Total	100,000		

## MONAZITA

53b 320x 64998-1 monazita	
Elt.	Conc
O	26.681
P	16.542
La	9.956
Ce	26.850
Pr	0.000
Nd	9.114
Pm	0.000
Sm	0.178
Eu	0.513
Gd	0.853
Tb	0.000
Dy	0.000
Ho	0.000
Er	0.276
Tm	0.973

Yb	0.796	
Lu	1.772	
Th	5.402	
U	0.095	
Total	100.000	

GOIASITA								
53d	500x	65012-1	53d	1250x	65025-1	53d	1000x	65029-2
(goiasita???)			goiasita??			goiasita???		
Elt.	Conc		Elt.	Conc		Elt.	Conc	
O	43,339		O	45,694		O	40,870	
Al	16,545		Al	13,992		Al	15,914	
P	14,437		P	12,265		P	14,311	
S	1,714		S	0,527		S	1,269	
Ca	1,135		Ca	2,277		Ca	1,063	
Fe	1,576		Ti	6,156		Ti	0,000	
Sr	10,988		Mn	0,000		V	0,000	
La	3,065		Fe	8,787		Mn	0,000	
Ce	6,672		Sr	2,723		Fe	5,034	
Nd	0,000		La	2,465		Sr	9,374	
Sm	0,000		Ce	3,940		La	4,838	
Eu	0,529		Nd	0,000		Ce	6,712	
Total	100,000		Sm	0,000		Nd	0,000	
			Eu	1,174		Sm	0,000	
			Total	100,000		Eu	0,616	
						Total	100,000	

ÓXIDO-HIDRÓXIDO FE (SEM P)								
53a	500x	64986-2	53a	500x	64986-4	53a	500x	64988-2
Elt.	Conc		Elt.	Conc		Elt.	Conc	
O	38,186		O	38,962		O	39,257	
Al	4,098		Al	3,120		Al	3,225	
Si	0,968		Si	0,982		Si	0,966	
Ti	0,356		Ti	0,180		Ti	0,277	
V	0,175		V	0,164		V	0,187	

Mn	0,258	Mn	0,186	Mn	0,236
Fe	55,959	Fe	56,406	Fe	55,852
Total	100,000	Total	100,000	Total	100,000
53a 350x 64992-1		53a 350x 64992-2		53d 500x 65014-2	
Elt.	Conc	Elt.	Conc	Elt.	Conc
O	39,031	O	35,718	O	35,772
Al	3,631	Al	3,115	Al	4,317
Si	0,740	Si	1,247	Si	0,483
Ti	0,282	Ti	0,201	Ti	0,414
V	0,230	V	0,116	V	0,328
Mn	0,293	Mn	0,207	Mn	0,158
Fe	55,793	Fe	59,396	Fe	58,528
Total	100,000	Total	100,000	Total	100,000
53a 450x 64995-2		53d 1Kx 65022-2		53d 1Kx 65022-3	
Elt.	Conc	Elt.	Conc	Elt.	Conc
O	29,626	O	31,333	O	37,694
Al	0,019	Ti	8,315	Al	3,412
Si	0,067	V	0,505	Ti	1,033
Ti	0,183	Mn	0,809	V	0,432
V	0,240	Fe	59,037	Mn	0,330
Mn	0,454	Total	100,000	Fe	57,099
Fe	69,411			Total	100,000
Total	100,000				
53d 500x 65014-3		53d 2890x 65023-3		53d 1000x 65029-3	
Elt.	Conc		Conc	Elt.	Conc
O	35,480	O	38,611	O	36,426
Al	3,015	Al	4,219	Al	2,014
Si	0,863	Si	0,598	Si	1,138
Ti	0,557	Ti	0,535	Ti	0,477
V	0,248	V	0,371	V	0,269
Mn	0,226	Mn	0,117	Mn	0,145
Fe	59,610	Fe	55,550	Fe	59,532
Total	100,000	Total	100,000	Total	100,000

53d 2890x 65023-2		53d 750x 65026-1		52b 1000x 65037-4	
Elt.	Conc	Elt.	Conc	Elt.	Conc
O	36,527	O	37,034	O	40,961
Al	3,873	Al	4,027	Al	2,962
Si	0,604	Si	0,490	Si	0,570
Ti	0,903	Ti	0,574	Ti	0,263
V	0,276	V	0,451	V	0,225
Mn	0,578	Mn	0,211	Mn	0,175
Fe	57,239	Fe	57,213	Fe	54,844
Total	100,000	Total	100,000	Total	100,000
53d 1250x 65025-3		52b 1000x 65032-1		53d 500x 65016-3	
Elt.	Conc	Elt.	Conc	Elt.	Conc
O	36,532	O	38,034	O	35,416
Al	4,324	Al	2,988	Al	3,271
Si	0,738	Si	0,563	Si	0,530
Ti	0,382	Ti	0,303	Ti	0,450
V	0,246	V	0,544	V	0,362
Mn	0,246	Mn	0,154	Mn	0,200
Fe	57,532	Fe	57,413	Fe	59,772
Total	100,000	Total	100,000	Total	100,000
53d 1Kx 65022-1					
Elt.	Conc				
O	36,748				
Al	3,803				
Si	0,719				
Ti	0,619				
V	0,222				
Mn	0,208				
Fe	57,681				
Total	100,000				

**ÓXIDO-HIDRÓXIDO FE (COM P)**

53a 350x 64992-1 com P		53a 350x 64992-2 com P		53b 320x 64998-2	
Elt.	Conc	Elt.	Conc	Elt.	Conc
O	38,988	O	35,704	O	40,886
Al	3,407	Al	2,897	Al	2,457
Si	0,694	Si	1,160	Si	0,449
P	2,650	P	3,099	P	1,936
Ti	0,274	Ti	0,196	Ti	0,585
V	0,226	V	0,114	V	0,482
Mn	0,283	Mn	0,199	Mn	0,184
Fe	53,478	Fe	56,631	Fe	53,021
Total	100,000	Total	100,000	Total	100,000
53b 500x 65000-1		53b 500x 65000-5 idem pt 1		53b 350x 65004-2	
Elt.	Conc	Elt.	Conc	Elt.	Conc
O	38,735	O	38,406	O	38,760
Al	1,800	Al	1,401	Al	2,932
Si	0,417	Si	0,585	Si	0,219
P	2,597	P	3,189	P	2,681
Ti	0,486	Ti	0,099	Ti	0,985
V	0,444	V	0,137	V	0,522
Mn	0,186	Mn	0,259	Mn	0,446
Fe	55,335	Fe	55,924	Fe	53,454
Total	100,000	Total	100,000	Total	100,000
53b 350x 65004-4		53b 500x 65009-1		53b 500x 65009-2	
Elt.	Conc	Elt.	Conc	Elt.	Conc
O	49,779	O	42,762	O	39,798
Al	1,593	Al	10,590	Al	2,967
Si	1,782	Si	0,694	Si	0,607
P	0,215	P	2,459	P	2,926
Ti	0,135	Ti	0,129	Ti	0,324
V	0,108	V	0,137	V	0,218
Mn	0,088	Mn	0,096	Mn	0,169

Fe	46,301	Fe	43,133	Fe	52,989
Total	100,000	Total	100,000	Total	100,000
53d 500x 65012-3		53d 500x 65012-5			
Elt.	Conc	Elt.	Conc		
O	37,428	O	33,034		
Al	3,476	Al	2,530		
Si	0,601	Si	0,952		
P	3,062	P	3,572		
Ti	0,484	Ti	0,116		
V	0,301	V	0,087		
Mn	0,271	Mn	0,225		
Fe	54,377	Fe	59,485		
Total	100,000	Total	100,000		
<b>ILMENITA</b>					
53d 500x 65014-1		53d 1000x 65029-1			
Elt.	Conc	Elt.	Conc		
O	46,124	O	44,249		
Al	5,004	Ti	37,075		
Si	0,806	V	0,741		
Ca	0,770	Mn	0,679		
Ti	28,192	Fe	17,256		
V	0,535	Total	100,000		
Mn	0,181				
Fe	18,388				
	100,000				
<b>RUTILO/ANATÁSIO</b>					
53b 350x 65004-1 ilmenita		53a 450x 64995-4 ilmenita		64995-4	
Elt.	Conc	Elt.	Conc		
O	46,833	O	46,869		
Ti	51,663	Ti	51,109		
V	0,658	V	0,543		
Mn	0,139	Mn	0,211		

Fe 0,707			Fe 1,268		
Total 100,000			Total 100,000		
<b>TI-MAGNETITA</b>					
53a 450x 64995-3 magnetita com Ti			53d 1250x 65025-2		53a 450x 64995-1
Elt.	Conc		Elt.	Conc	Elt. Conc
O	30,326		O	38,300	O 30,943
Al	0,046		Al	2,910	Al 0,057
Si	0,102		Si	0,859	Si 0,029
Ti	5,302		Ti	9,519	Ti 6,768
V	0,154		V	0,305	V 0,064
Mn	0,120		Mn	0,129	Mn 0,160
Fe	63,951		Fe	47,977	Fe 61,979
Total	100,000		Total	100,000	Total 100,000
53d 2890x 65023-1			53d 500x 65014-4		53d 1Kx 65022-2
Elt.	Conc				Elt. Conc
			O	30,293	
O	30,086		Al	0,080	O 31,333
Ti	5,431		Si	0,071	Ti 8,315
V	0,327		Ti	3,468	V 0,505
Mn	0,257		V	0,491	Mn 0,809
Fe	63,899		Mn	0,154	Fe 59,037
Total	100,000		Fe	65,443	Total 100,000
			Total	100,000	
<b>ARGILOMINERAIS</b>					
53d 500x 65016-1 caulinita			53d 500x 65016-2 idem anterior		52b 1000x 65037-2 caulinita
Elt.	Conc		Elt.	Conc	Elt. Conc
O	47,835		O	47,844	O 53,948
Na	1,315		Na	1,330	Al 18,217
Mg	3,338		Mg	3,289	Si 20,372
Al	19,637		Al	20,051	K 0,537
Si	20,240		Si	20,041	Fe 6,925

---

Ca	0,577		Ca	0,638	Total	100,000
Ti	0,714		Ti	0,573		
Fe	6,344		Fe	6,233		
Total	100,000		Total	100,000		
52b	1000x	65037-3				
caulinita	Elt. Conc					
O	52,213					
Al	20,848					
Si	23,544					
K	0,233					
Fe	3,162					
Total	100,000					

---