

Estudo petrográfico e geoquímico dos *ironstones* da base da Formação Pimenteiras, Borda Oeste da Bacia do Parnaíba, Tocantins

Gabriel de Jesus Lavareda Amaro^{1*}, *Raimundo Netuno Villas*², *Basile Kotschoubey*²

Resumo *Ironstones*, que ocorrem na base da Formação Pimenteiras (Devoniano), na borda noroeste da Bacia do Parnaíba, foram investigados ao longo dos perfis Xambioá-Vanderlândia e Colinas do Tocantins-Couto Magalhães. Esses *ironstones* formam camadas de espessura decimétrica, descontínuas e intercaladas em arenitos e siltitos, que jazem sobre rochas do cinturão Araguaia. 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 maiores proporções de oxi-hidróxidos de Fe. São ainda mais enriquecidos em V, Sr, Zr e Σ_{ETR} e mais empobrecidos em Al_2O_3 e Rb. Diferem também no padrão de distribuição dos ETR normalizados ao *North American Shale Composite* (NASC), especialmente com relação aos valores de $(\text{ETRI})_{\text{N}}$, os quais, mais altos nos *ironstones* oolíticos e mais baixos nos não oolíticos, geram curvas convexas e côncavas, respectivamente. No campo, não foram estabelecidas as relações espaciais entre as duas variedades de *ironstones*, porém sugere-se que elas representem diferentes fácies da mesma formação ferrífera. Possivelmente, a deposição da fácies não oolítica ocorreu mais afastadamente da borda continental, em ambiente de águas mais profundas e calmas, onde foram descarregadas maiores quantidades de sedimentos detríticos; 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-chave: ironstones; Formação Pimenteiras; Bacia do Parnaíba; oólitos.

Abstract *Petrographic and geochemical study of the ironstones from the base of the Pimenteiras Formation, Western border of the Paraiba Basin, Tocantins.* Ironstones that occur at the base of the Devonian Pimenteiras Formation (northwestern border of the Parnaíba basin) were investigated along the Xambioá-Vanderlândia and Colinas do Tocantins-Couto Magalhães sections. The ironstones consist of discontinuous decimeter-thick layers intercalated in sandstones and shales that underlie rocks of the Neoproterozoic Araguaia belt. 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 shows smaller amounts of terrigenous material (especially quartz) and higher iron oxide-hydroxides proportions. They also are more enriched in V, Sr, Zr and Σ_{REE} , and poorer in Al_2O_3 and Rb. The North American Shale Composite (NASC) normalized REE distribution pattern is also different, especially concerning the $(\text{IREE})_{\text{N}}$ values, which, being higher in the oolitic ironstones, display convex curves and, being lower in the non-oolitic ironstones, display concave ones. In the field, spatial relationships could not be defined between both ironstone types. It is then suggested that they represent different lithological facies of the same iron formation. Probably, the deposition of the non-oolitic 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 transport by rivers as suspended particles, colloids, and organic complexes.

Keywords: ironstones; Pimenteiras Formation; Parnaíba Basin; oolites.

INTRODUÇÃO Os depósitos de ferro de origem sedimentar têm ampla distribuição geográfica e temporal, tendo sido gerados em todas as épocas geológicas. São vários os tipos desses depósitos, porém as formações ferríferas bandadas e os *ironstones* são, economicamente, os mais importantes (Stanton 1972). As primeiras formações restringem-se ao Pré-cambriano e constituem as maiores reservas de ferro do globo

terrestre. Os *ironstones*, por sua vez, desenvolveram-se durante o Fanerozoico e foram expressivas fontes de ferro, particularmente no leste dos Estados Unidos e na Europa Ocidental, durante as primeiras décadas do século 20. Atualmente, voltaram a ter destaque em programas de exploração mineral, haja vista a expansão industrial chinesa que, ávida por ferro, tem também recorrido a minério de mais baixo teor.

¹Curso de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica da Universidade Federal do Pará - UFPA; Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará - IFPA, Belém (PA), Brasil. E-mail: gjla@uol.com.br

²Faculdade de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará - UFPA, Belém (PA), Brasil. E-mail: netuno@ufpa.br, basile@ufpa.br

*Autor correspondente

Dentre os *ironstones*, que revelam comumente textura oolítica, são clássicos os depósitos ordovicianos a devonianos da América do Norte – conhecidos como tipo *Clinton* –, os quais ocorrem intercamados com calcários e rochas terrígenas, e aqueles das bacias europeias de Alsace e Lorraine, do Jurássico Médio, conhecidos como tipo *minette* e constituídos de leitos ferruginosos intercalados em folhelhos, arenitos e margas (Stanton 1972, Guilbert & Park Jr. 1986, Robb 2005, Bekker *et al.* 2010).

As teorias sobre a origem dos *ironstones* oolíticos não são consensuais. Os pontos de maior controvérsia envolvem a formação autóctone ou alóctone dos oólitos de oxí-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 raro, detrítico (Young 1989, Kimberley 1994, Sturesson *et al.* 2000). Outros estudiosos defendem a formação dos oólitos inicialmente em solos lateritizados e seu posterior transporte para a bacia, em geral, por via fluvial (Ambrosi & Nahon 1986, Nahon *et al.* 1980, Siehl & Thein 1989). Exemplos modernos de depósitos oolíticos de ferro são raros, mas têm sido registrados na Venezuela (Mala Pascua e El Fraile) e na Indonésia (Mahengetang), e têm permitido melhor entendimento dos processos sedimentares responsáveis pela formação dos *ironstones* (Kimberley 1994, Heikoop *et al.* 1996).

No Brasil, as ocorrências de ferro oolítico parecem restritas ao Devoniano Médio das bacias do Parnaíba (Formação Pimenteiras, Tocantins), Amazonas (rio Jatapu, Amazonas) e Paraná (Serra do Roncador, Mato Grosso) (Hennies 1969; Dardenne & Schobbenhaus 2001). Na Bacia do Parnaíba, em particular, *ironstones* com textura maciça à 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).

Observações recentes permitiram constatar que alguns depósitos ferríferos estendem-se ao norte do Tocantins, marcando não somente a borda ocidental da Bacia do Parnaíba como também a base do espesso pacote das rochas sedimentares paleozóicas, que repousa sobre unidades pré-cambrianas do Cinturão Araguaia. Bons afloramentos ocorrem entre Xambioá e Vanderlândia e entre Colinas do Tocantins e Couto Magalhães (Fig. 1), 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.

CONTEXTO GEOLÓGICO Da evolução que se estende do Siluriano ao Cretáceo, a Bacia do Parnaíba registra, além de seqüências sedimentares, dois importantes pulsos magmáticos máficos mesozoicos (Milani & Zalán 1999) e foi desenvolvida sobre terrenos pré-cambrianos dos crátons São Francisco e Amazônico, da província Borborema e do cinturão Araguaia.

O Grupo Canindé, balizado estratigraficamente pelos grupos Serra Grande (Siluriano) e Balsas (Carbonífero-Triássico), corresponde à superseqüência devoniana dessa bacia e é constituído, da base ao topo, pelas formações Itaim, Pimenteiras, Cabeças, Longá e Poti, as quais revelam rochas derivadas de sedimentos depositados em ambientes de maré, marinhos rasos e fluviais (Góes & Feijó 1994). Espessas camadas de folhelhos cinza escuros a esverdeados, contendo intercalações de arenitos finos e siltitos argilosos, além de camadas de oólitos piritosos locais, compõem a Formação Pimenteiras (Aguiar 1971). Nela também estão incluídos diamictitos, que foram interpretados como tilitos por Kegel (1953).

Na borda ocidental da Bacia do Parnaíba, os sedimentos que deram origem às rochas da Formação Pimenteiras são considerados como litorâneos a sublitorâneos (Ribeiro & Dardenne 1978). Os sedimentos litorâneos são, atualmente, representados por: siltitos esverdeados e bioturbados, que apresentam marcas de ondas, estruturas *flaser* e laminação plana paralela (fácies de planície de maré) e arenitos ferruginosos oolíticos com estratificação cruzada acanalada (fácies de canal de maré), cuja porção basal inclui conglomerados, arenitos conglomeráticos, concentrações de braquiópodes e fragmentos vegetais. Os litotipos correspondentes aos sedimentos sublitorâneos são dominados por siltitos e folhelhos betuminosos com intercalações calcíferas no membro superior.

Dados sedimentológicos, fossilíferos e paleomagnéticos indicam que, entre o Devoniano e o Carbonífero Inferior, na Bacia do Parnaíba, as condições climáticas atingiram regime periglacial (Ribeiro 1984). Em mapas dos continentes, nesses períodos, aquela bacia está entre as latitudes 60° e 70° S (Scortese *et al.* 1979 *apud* Ribeiro 1984), o que permite inferir ter sido a Formação Cabeças depositada sob condições climáticas pelo menos temperadas.

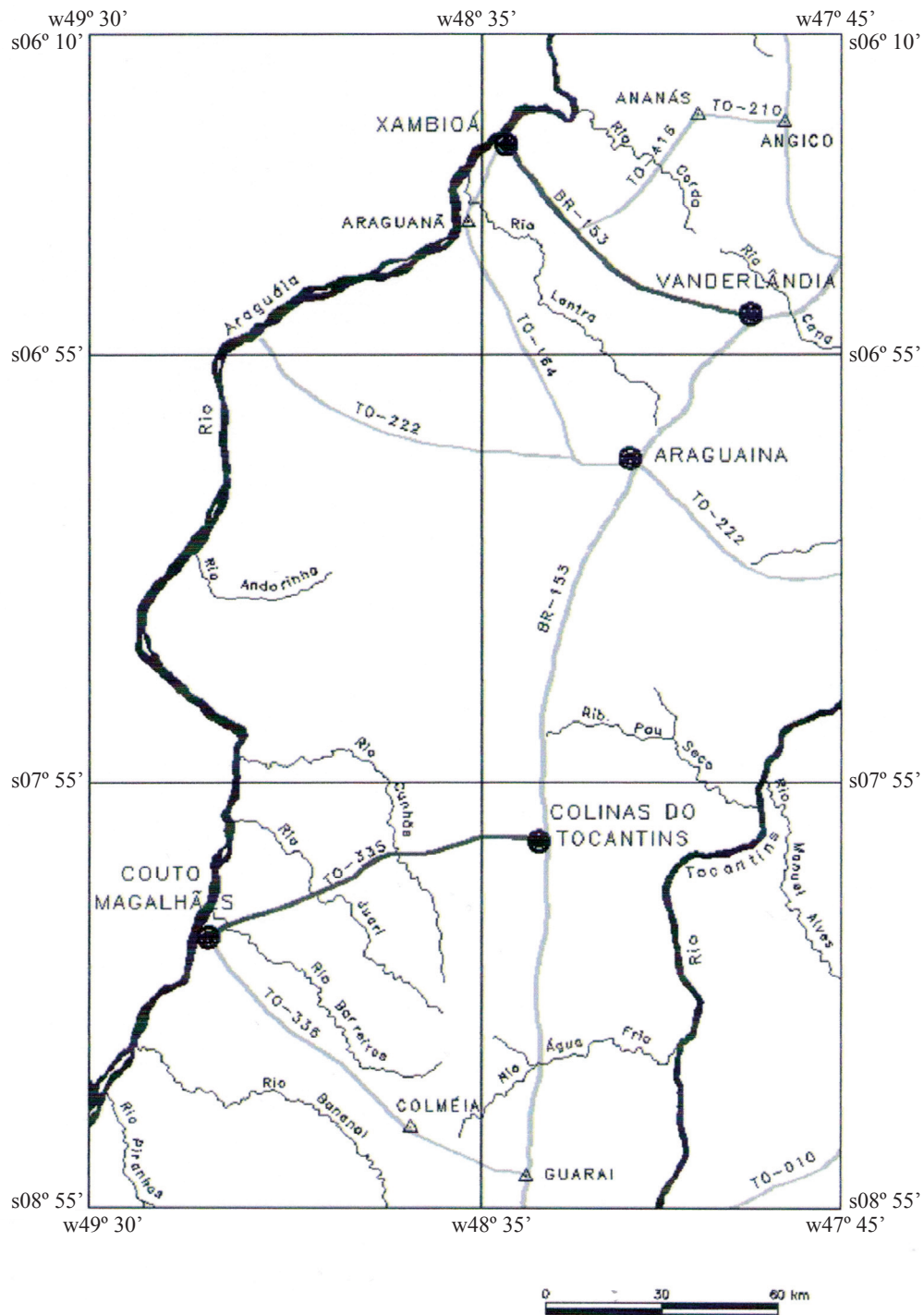


Figura 1 – Localização dos dois perfis estudados: Xambioá e Vanderlândia (rodovia BR-153) e Colinas do Tocantins-Couto Magalhães (TO-335).

Ironstones da Formação Pimenteiras Na região de Paraíso do Norte-Guarai, Tocantins, foram descritos, na base da Formação Pimenteiras, leitos oolíticos ferruginosos intercalados em arenitos e siltitos (Ribeiro & Dardenne 1978), muito semelhantes aos depósitos de tipos *Minette* e *Clinton*. Os leitos

inferiores correspondem a minério de ferro cloritoso e os superiores a minério de ferro oolítico (Sá 1981).

Camadas ricas em oxi-hidróxidos de ferro e chamosita foram descritas na região entre Paraíso do Norte e Miranorte (Tocantins), cujo ferro é, em grande parte, encontrado como constituinte de oólitos

(Ribeiro 1984). Este autor ressalta que essa fácies oolítica é difícil de ser definida, devido a variações laterais de espessura e litologia. Apesar disso, é descrito minério de ferro relacionado a várias subfácies oolíticas em que ocorrem grãos detríticos de quartzo, feldspatos, muscovita e argilominerais e minerais neoformados (limonita, clorita, calcita, além de fosfatos e sulfeto de Pb e Zn).

Oólitos também foram registrados a oeste de Colmeia, Morro do Mato (Tocantins), em sequência sedimentar clástica paleozoica, cuja base é marcada por lentes ferro-manganesíferas que gradam lateralmente para leitos conglomeráticos (Amaro 1985).

GEOLOGIA LOCAL Nos perfis estudados (Fig. 2), ambos na borda oeste da bacia do Parnaíba, a Formação Pimenteiras repousa sobre rochas metamórficas da Formação Xambioá do Grupo Estrondo do Supergrupo Baixo Araguaia, de idade neoproterozoica (Moura & Gaudette 1993).

Unidades litoestratigráficas basais dessa bacia distribuem-se pela região, algumas delas recobrimo o Grupo Estrondo. Constituem áreas topograficamente elevadas com característica de platôs. Em vários locais, foram formadas crostas lateríticas, as quais capeiam serras e morros, tornando os topos mais resistentes à erosão.

Região de Xambioá-Vanderlândia Boas exposições localizam-se na rodovia BR-153, no sentido de Xambioá para Vanderlândia, entre os km 29 e 31.

Nos arredores do km 31, os afloramentos da Formação Pimenteiras são compostos por camadas horizontalizadas. Em direção à cidade de Xambioá, próximo ao km 29, ocorrem rochas quartzíticas da Formação Morro do Campo (base do Grupo Estrondo), as quais se sobrepõem a micaxistos da Formação Xambioá por meio da falha de cavalgamento Andorinhas (Fig. 2A). Não há registros de rochas cambro-silurianas e tampouco da Formação Itaim na área estudada, em claro testemunho de que houve hiato estratigráfico.

A Formação Pimenteiras inicia-se com camada decimétrica de conglomerado oligomítico, que exibe seixos quartzosos de tamanhos e formas variados, envolvidos em uma matriz siltico-arenosa de coloração esbranquiçada com tons avermelhados a amarelados. Acima do conglomerado, ocorre camada argiloso-siltosa de pouco mais de 1 m de espessura, de cor marrom pálido, que grada, em direção à superfície, de acumulações de argilominerais misturados a oxi-hidróxidos de ferro para material siltoso, observando-se, já no topo, em contato com os leitos de *ironstone*, grânulos e seixos esparsos angulosos, de composição ferruginosa, os quais estão envoltos por matriz arenosa composta de grãos finos de quartzo (Fig. 2A).

Região de Colinas do Tocantins-Couto Magalhães Os *ironstones* encontrados na rodovia TO-355 (km 15 a 17), às proximidades da cidade de Colinas do Tocantins, consistem em camadas que mergulham de 20 a 30° para leste, sobrepostas por material coluvionar recente (Fig. 2B).

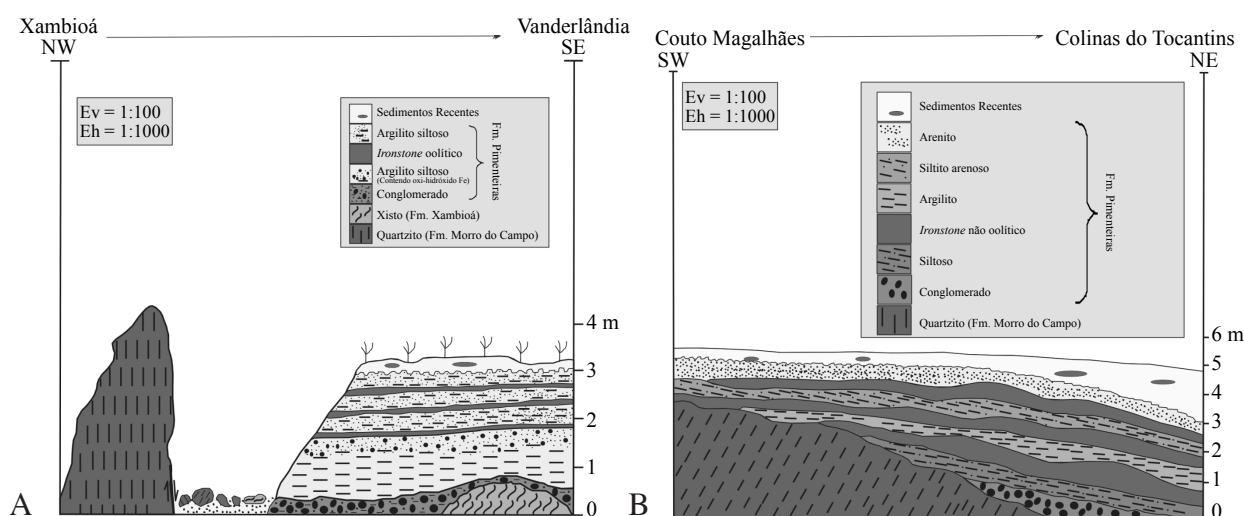


Figura 2 – Seções geológicas esquemáticas entre Xambioá e Vanderlândia (A) e entre Couto Magalhães e Colinas do Tocantins (B), mostrando os leitos de *ironstones* da Formação Pimenteiras, a qual está assentada discordantemente sobre as rochas do Cinturão Araguaia.

Na porção basal, imediatamente sobre as rochas metassedimentares do Grupo Estrondo, jaz um conglomerado de matriz ferruginosa escura a marrom avermelhada, sustentando seixos silicosos arredondados a subarredondados de coloração cinza escura. Logo acima, observa-se camada homogênea de siltito com espessura de 1 a 1,5 m e coloração de avermelhada a arroxeadada.

Os *ironstones* apresentam-se interestratificados com argilitos, siltitos e arenitos finos a médios. As cores mudam do vermelho forte ao amarelo intenso, denunciando a abundância de hematita e goethita, respectivamente. A camada de argilito mostra espessura de até 2 m e coloração esbranquiçada, que grada para siltito de tonalidade levemente lilás, com espessura máxima de 1 m, mesclada com porções argilosas e arenosas de granulometria fina a muito fina. Em direção ao topo, encontra-se camada de arenito de coloração marrom clara a amarelada, composta por grãos de quartzo finos a médios, imersos em matriz ferruginosa.

MATERIAIS E MÉTODOS As amostras utilizadas neste estudo foram coletadas em afloramentos e submetidas a análises petrográficas e difratométricas, em laboratórios do Instituto de Geociências (IG) da Universidade Federal do Pará (UFPA), bem como analisadas quimicamente pelas técnicas de ICP-ES (*Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*) e fluorescência de raios X na ACME Laboratórios Ltda. Minerais selecionados dos *ironstones* oolíticos foram analisados semiquantitativamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), no IG da UFPA.

IRONSTONES OOLÍTICOS Esses *ironstones* somente foram reconhecidos no perfil Xambioá-Vanderlândia. Apresentam-se em leitos tabulares, nem sempre contínuos, com espessura de 15 a 20 cm e cores desde o marrom escuro ao vermelho amarronzado ou lilás. Fraturas, abertas em várias direções, são abundantes, muitas delas preenchidas por material argiloso e arenoso.

As variedades compactas são constituídas por oxi-hidróxidos de ferro com proporções subordinadas de grãos de quartzo, finos a médios e subangulares a angulares. Registram-se 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 esférica, que se desfazem facilmente ao leve toque do martelo.

Características dos oólitos Os oólitos quase sempre exibem estruturas concêntricas assimétricas em tons laranja forte e marrom escuro. Em menores quantidades, ocorrem oólitos sem estruturação. 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. As formas elipsoidais são predominantes, mas as ovoides, alongadas e arredondadas são também comuns. Em algumas amostras, raros oólitos assumem forma de baquete, sem estrutura e com dimensões de até 0,5 mm, em cujo interior estão presentes finos grãos de quartzo e palhetas de filossilicatos (Fig. 3A). Muito localmente, as dimensões alcançam 2 mm e caracterizam verdadeiros pisólitos, ainda que sejam sem estrutura concêntrica. Em alguns deles, observam-se tanto invaginações ocupadas por oólitos estruturados de tamanhos diversos e misturados a grãos subangulosos de quartzo, quanto oólitos de gerações anteriores (estruturados e não estruturados) em seu interior (Fig. 3C). Quando muito abundantes, os oólitos comumente se tocam e vários parecem ter sido deformados (Fig. 3B) ainda no estado plástico, sob o peso do material sobrejacente. De ocorrência local, encontram-se aglomerados de oólitos quebrados, fraturados e inteiros imersos em matriz de oxi-hidróxidos de ferro (Fig. 3D). Quando menos abundantes, os oólitos estão separados por matriz ferruginosa, de coloração escura amarronzada, que não só os envolve, como 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 dos grãos de quartzo, placas de mineral micáceo.

É comum o núcleo dos oólitos ser ocupado por grãos detríticos, porém alguns desses grãos estão lateralmente deslocados (Fig. 3E), o que provavelmente significa que foram incorporados após o início do crescimento dessas microestruturas. Raros oólitos revelam núcleos constituídos por fragmentos de oólitos preexistentes (Fig. 3F), fragmentos esses também observados na matriz. Os grãos detríticos são dominados por quartzo (Fig. 3G), seguidos por zircão

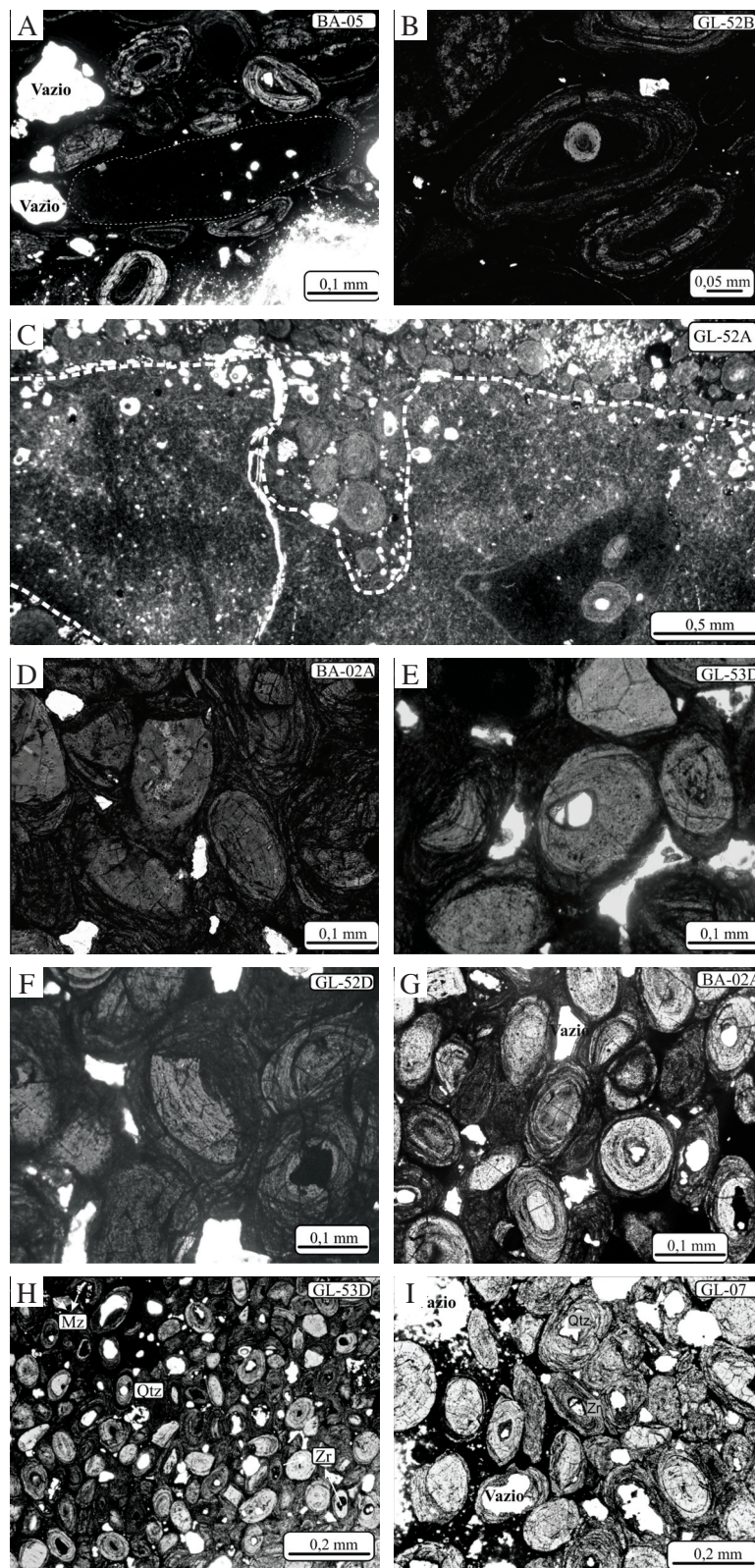


Figura 3 – Fotomicrografias de ironstones oolíticos da Formação Pimenteiras. (A) macro-oolito não estruturado de oxi-hidróxido de ferro (parte central) com forma de baguete e finos grãos de quartzo em seu interior, envoltos por oólitos menores estruturados; (B) oólitos elípticos a ovais, um dos quais apresenta núcleo esférico também de oxi-hidróxido de ferro; (C) pisólito (~ 9 mm) com oólitos preexistentes inclusos, além de invaginação preenchida por oólitos esféricos e grãos de quartzo; (D) oólitos quebrados e inteiros, sem núcleos definidos, em matriz de material ferruginoso; (E) oólito com grão de quartzo deslocado do núcleo central; (F) oólito estruturado assimetricamente ao redor de fragmento de oólito preexistente também estruturado; (G) agregado de oólitos de oxi-hidróxido de ferro densamente empilhados, alguns com núcleos ocupados por grãos de quartzo; (H) oólitos contendo grãos de zircão, monazita e quartzo em seus núcleos; e (I) oólitos arredondados e alongados, alguns com zircão (Zr) e quartzo (Qtz) no núcleo central. Luz transmitida. Nicois //.

e, raramente, por monazita (Fig. 3H). Os grãos de quartzo apresentam formas variadas, 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 de terminações piramidais. Raros são aqueles encontrados inteiros (Fig. 3I).

Composição mineralógica Os *ironstones* oolíticos são dominados por hematita e goethita, mas também ocorrem, subordinadamente, quartzo, zircão, argilominerais, monazita, ilmenita, magnetita e goiazita.

Hematita e goethita são os principais constituintes tanto dos oólitos quanto da matriz. Análises semiquantitativas do material ferruginoso dos oólitos

(Anexo) revelam teores de Al (1,4 a 4,3%) bem maiores do que os de Si (0,2 a 1,8%). É possível que se trate de mistura de cristais muito finos de diversos minerais (oxi-hidróxidos de ferro, titânio ou manganês e filossilicatos degradados) ou de compostos complexos e cátions adsorvidos. Outra possibilidade é ser a goethita rica em Al (Mendelovici *et al.* 1979). A propósito, trabalhos recentes comprovam a substituição de Fe^{+3} por Al^{+3} no sítio tetraédrico das estruturas de óxidos e de hidróxidos de Fe (Ohkawa *et al.* 2007; Blanch *et al.* 2008).

No presente estudo, picos da goethita registrados nos difratogramas (4,17 a 4,16 e 2,44 a 2,43) estão deslocados em relação aos principais (4,18 e 2,45), dando consistência à hipótese da presença de Al-goethita (Solymar 1969). Os teores de V,

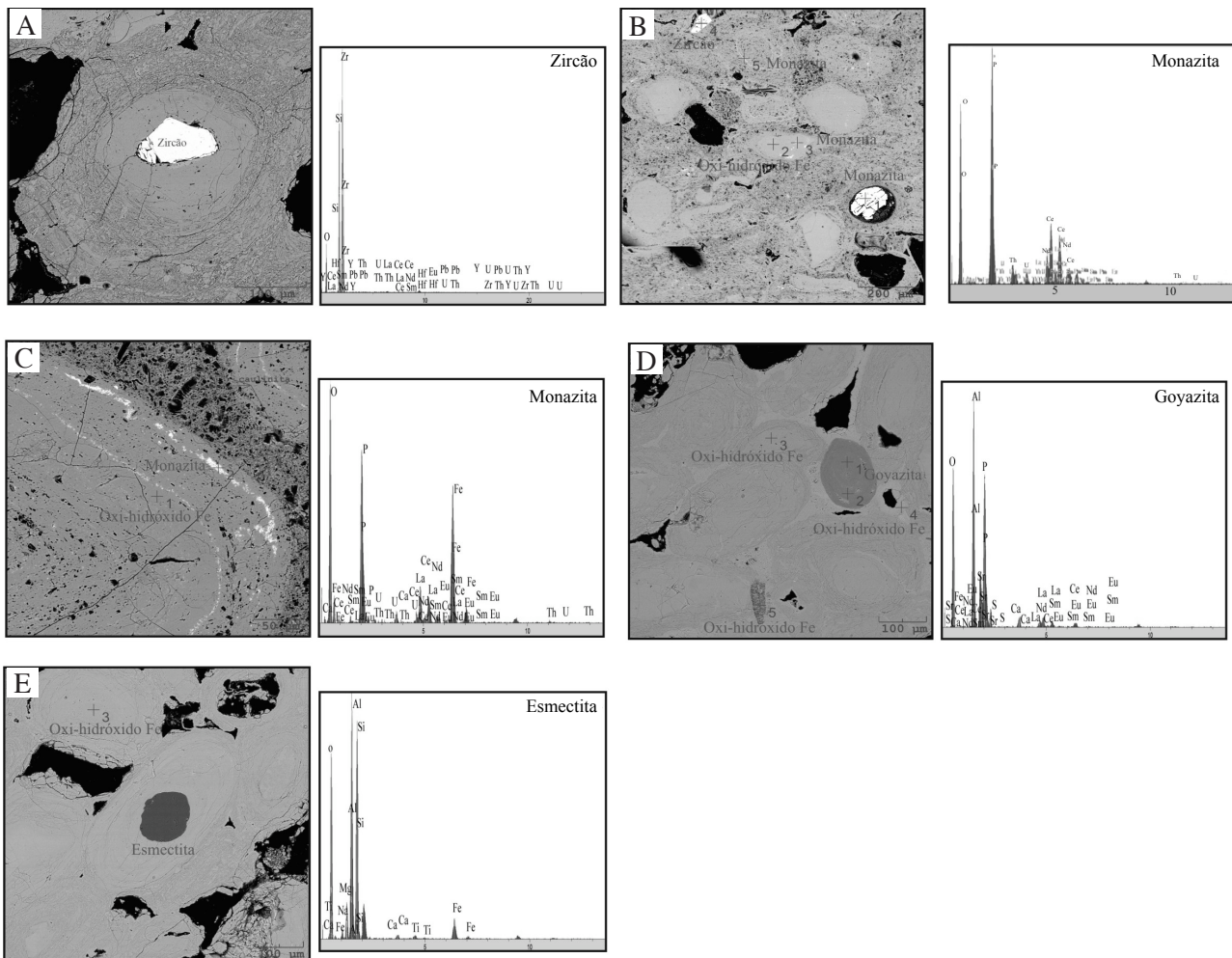


Figura 4 – Imagens de elétrons retroespalhados (MEV-EDS). (A) grão subarredondado de zircão em núcleo de oólito hematítico-goethítico, com respectivo espectro EDS; (B) grão detrítico de monazita imerso na matriz e seu respectivo espectro EDS; (C) agregado de finos cristais de monazita acompanhando a estruturação concêntrica dos oólitos; no canto superior direito, cristais de caulinita na forma de booklets dentro de matriz ferruginosa; ao lado, o espectro EDS da monazita com possível interferência de outros elementos; (D) raro cristal de goiazita envolto por oxi-hidróxidos de ferro com respectivo espectro EDS; e (E) núcleo de argilomineral (esmectita?) com respectivo espectro EDS.

que alcançam 0,5%, podem resultar da adsorção de V em goethita, o que tem sido demonstrado experimentalmente em soluções aquosas de 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, não foi detectado, enquanto que, em outras, suas 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).

Quartzo, sempre de origem detrítica, é o mineral mais abundante depois da goethita e da hematita. Na matriz, seus grãos alcançam dimensões entre 160 e 200 μm , enquanto que, nos núcleos dos oólitos, são inferiores a 100 μm .

Grãos incolores de zircão, arredondados a subarredondados, com tamanhos entre 5 e 100 μm , ocorrem tanto no núcleo de oólitos (em geral > 30 μm ; Fig. 4A) como na matriz (entre 5 e 30 μm). Hf ocorre em concentração significativa (1,1 a 2,3%), em consonância com sua 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 (Henderson 1984).

A ilmenita forma grãos subarredondados a subangulares, com dimensões entre 10 e 200 μm . As análises semiquantitativas detectaram V (0,5 - 0,7%) e Mn (0,2 - 0,7%) e, localmente, também Al (5%) e Si (0,8%).

A magnetita mostra formas irregulares, comumente pontiagudas, bem como tamanho pouco superior a 200 μm . O espectro *Energy Dispersive Spectroscopy* (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, destacam-se a monazita e a goiazita. A monazita ocorre em grãos isolados e em finos agregados. Os grãos isolados são arredondados a subangulosos e mostram tamanhos de 100 a 220 μm

(Fig. 4B). 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. 4C) de modo mais e menos contínuo, indicando que este fosfato não é detrítico, mas coprecipitado com o material ferruginoso das camadas mais externas dos oólitos. Os altos teores de Fe, obtidos na maioria das análises semiquantitativas desses agregados (Anexo), são indicativos de que o feixe dos raios X deve ter ultrapassado os limites dos cristais deste fosfato, sendo os resultados, nestes casos, de pouco valor.

A goiazita $[\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\cdot\text{H}_2\text{O}]$ é mais rara e ocorre em grãos arredondados com tamanho acima de 150 μm , sem que ocupem o núcleo de oólitos (Fig. 4D). Esse 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 semiquantitativas 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%), as quais que podem sugerir 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 μm), retangulares a quadradas (10 - 15 μm) e irregulares (> 10 μm), 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 μm e forma arredondada (Fig. 4E). A presença de picos referentes ao Ca, Mg, Na e K no espectro EDS permite supor tratar-se de variedade do grupo da esmectita.

Composição química Foram analisadas 13 amostras de *ironstones* oolíticos, oriundas da região de Xambioá-Vanderlândia (Tab. 1). Os principais componentes desses *ironstones* são SiO_2 e Fe_2O_3 (todo Fe como Fe^{+3}), os quais somam mais de 75%, com Fe_2O_3 variando de 62,5 a 79% e SiO_2 3 a 15,3%. À parte a perda ao fogo (9,4 a 13,5%), outro componente

Tabela 1 – Composição química de amostras de ironstone oolítico da Formação Pimenteiras (região de Xambioá). Elementos maiores em % (peso); elementos terras raras e traços em ppm, exceto Au em ppb

	GL01	GL02	GL07	BA-02A	BA-03	BA-04	BA-05	GL-52A	GL-52B	GL-53A	GL-53B	GL-53C	GL-53D
SiO ₂	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 ₂	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 ₂ O ₃	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 ₂ O ₃	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 ₂ 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 ₂ 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 ₂ O ₅	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 ₂ O ₃	0,03	0,03	0,05	0,16	0,045	0,04	0,016	0,032	0,04	0,039	0,075	0,078	0,049
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	1.399,50	1.344,05	483,80	436,39	460,08	1.420,84	564,13	639,81	927,71	143,61	642,31	1.629,62	369,17
Ba	266,00	248,00	62,00	70	131,7	57	87,8	86	25	29	39	55	53
Sr	295,90	271,00	168,30	123,7	233,1	171,79	140,5	85,9	26,5	15	116,5	132,6	127,7
Rb	6,10	5,10	2,20	0,3	4,2	2,3	0,5	11,3	2,2	2,1	1,5	1,8	0,3
Zr	324,50	243,80	484,10	353,2	601	518,2	297,2	125	172,7	211,9	513,7	588	393,8
Y	181,20	165,40	62,60	49	53,1	102,4	54,9	46,7	64,2	41,9	56,6	86,3	38,9
Nb	12,00	11,80	16,40	12,7	19,3	12,9	10,4	6,5	13,1	7,2	17,9	20,4	13,2
Hf	8,70	7,20	12,90	8,6	15,2	12,7	7,5	3,3	4	6	13,1	14,7	10
Ga	17,30	19,70	21,00	14,5	22,5	19,1	15,5	11,4	11,3	12,8	22,2	22,4	16,9
Th	23,50	23,10	39,40	24,5	45,2	42	24,2	19,2	26,4	23,5	32,6	38,3	25,7
Ta	0,70	0,90	0,90	0,7	0,8	0,6	0,4	0,3	0,3	0,5	0,9	1,1	0,6
Ni	20,00	40,00	50,00	59	23,3	40,2	31,3	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	1.259	1.456	1.988	783	1.279	1.654	1.065	1.032	1.462	829	1.333	1.806	1.179
U	7,5	6,5	6,6	7,3	9,8	9,5	9	7,2	8,6	11,7	10,7	9,9	11,3
Mo	1,5	1,6	2,4	2,6	3,3	1,4	2,2	3,2	4,2	6,1	1,8	3,7	3,4
Cu	14,1	11	10,1	5,7	23	6,9	6,5	18,5	12,0	16,8	12,6	13,4	14,1
Pb	4,9	5,8	18,9	8,2	9	14,3	12,7	29,4	39,6	19,8	25,9	19,1	30,2
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	0,8	0,5	0,5	1,0	0,7	0,5
Au	1,9	6,7	4,2	2,3	1,2	1,2	2,3	1,0	< 0,5	1,7	< 0,5	18,7	*
As	54,7	44,6	52,4	7,9	7,4	154,9	11,2	66,5	57,4	98,5	59,8	70,1	32,4
Be	8	8	4	5	2	9	8	5	5	8	2	3	6
Co	11,20	17,5	19,9	6,1	6,1	17,8	6,3	24,8	23,0	27,6	15,5	13,5	14,4
W	< 1,4	14,8	1,9	12	3	10,1	14	3,2	10,9	5,8	4,3	2,6	6,2
Sc	22	24	33	23	24	28	28	34	39	40	28	33	38

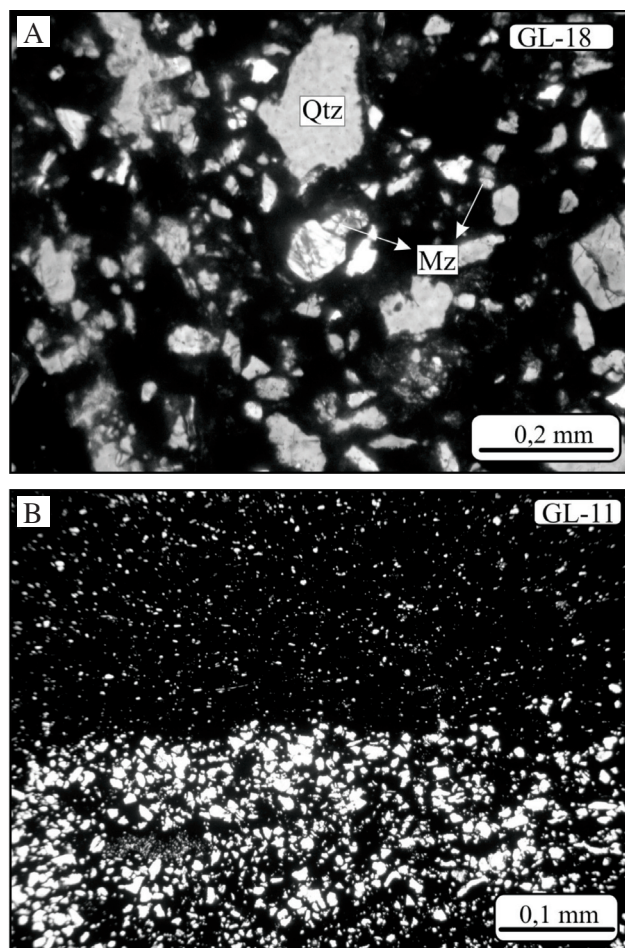


Figura 5 – Fotomicrografias de amostras de ironstone não oolítico. (A) grão de monazita (Mz) com forma de fruto de caju junto a grãos subangulosos de quartzo (Qtz); e (B) laminação plano-paralela destacada pela alternância de microleites enriquecidos e empobrecidos em grãos de quartzo e cimentados por material hematítico-goethítico. Nicois //.

de maior expressão é o Al_2O_3 , cujo teor cobre 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 tanto os diferentes conteúdos modais dos constituintes minerais das amostras analisadas, quanto o maior ou o menor grau da adsorção de certos elementos na superfície desses minerais.

Com relação aos elementos traços, as análises revelam teores expressivos apenas para alguns deles. Considerando os teores médios, são registrados 1.353 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 $\text{Ce} \gg \text{La}$,

Tabela 2 – Composição química de amostras de ironstone não oolítico da Formação Pimenteiras (região de Colinas do Tocantins). Elementos maiores em % (peso); elementos terras raras e traços em ppm, exceto Au em ppb

	GL11	GL12	GL13	GL17	GL18
SiO_2	38,9	15,9	39,1	35,9	25,8
TiO_2	0,6	0,4	0,7	0,6	0,6
Al_2O_3	10,8	9,5	7,0	10,2	6,0
Fe_2O_3	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_2O	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0
K_2O	1,1	1,0	0,5	1,2	0,5
MnO	0,0	0,0	0,1	0,3	0,1
P_2O_5	0,3	1,4	0,7	0,3	2,0
Cr_2O_3	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_{ETR}	98,0	97,8	142,7	112,4	293,3
Ba	234,0	166,0	191,0	347,0	257,0
Sr	40,6	31,5	34,5	44,9	51,3
Rb	56,4	60,0	26,3	61,6	28,5
Zr	111,7	62,2	371,5	118,3	279,3
Y	23,4	24,8	22,1	22,8	27,6
Nb	12,5	7,3	14,8	12,5	12,6
Ga	16,4	11,8	8,9	15,6	9,0
Th	10,8	7,6	11,1	10,5	9,4
Hf	3,5	1,8	9,9	3,3	7,9
Ta	0,8	0,5	1,2	0,7	1,0
Ni	20,0	161,0	60,0	20,0	55,0
Cr	120	80	90	60	70
Cs	5,5	6,1	2,9	6,3	4,6
V	3.488,0	83,0	198,0	314,0	308,0
U	2,7	1,9	3,9	2,1	2,9
Mo	3,7	2,6	1,0	1,0	1,5
Cu	5,6	31,7	8,8	6,9	28,8
Pb	7,1	9,1	7,0	5,1	11,3
Zn	25,0	868,0	63,0	19,0	139,0
Bi	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
Au	1,0	2,8	0,9	14,8	3,8
As	410,5	4,3	177,5	141,5	201,6
Be	2,0	4,0	3,0	3,0	5,0
Co	4,2	21,3	32,4	25,0	26,9
W	5,2	1,5	21,2	2,5	12,6
Sc	19	10	10	12	8

Nd >> Sm, Pr, Gd > Dy, Er..., 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 (Σ_{ETR}) varia dentro de grande intervalo (144 a 1.630 ppm), com valor médio de 690 ppm.

IRONSTONES NÃO OOLÍTICOS No perfil Colinas do Tocantins-Couto Magalhães, somente foram identificados *ironstones* sem textura oolítica, que constituem leitos maciços com 1,5 a 2 m de espessura, intercamados com rochas sedimentares clásticas.

Composição mineralógica

Do ponto de vista mineralógico, a composição dos *ironstones* não oolíticos é muito similar à dos de Xambioá-Vanderlândia, embora aqueles sejam bem mais ricos em quartzo e, por via de consequência, mais pobres em goethita/hematita do que estes. Ocorrem, também, grãos detriticos de mica, monazita e zircão, aleatoriamente distribuídos.

Os grãos de quartzo são angulosos e arredondados a subarredondados. Os primeiros mostram tamanho de 0,02 a 0,25 mm, bordas corroídas e, de modo geral, representam a maior parte da fração clástica das amostras. O segundo grupo apresenta tamanho entre 0,1 e 1,6 mm e, a eles, juntam-se, localmente, grãos angulosos com dimensões em torno de 1 mm. A maioria mostra-se fraturada e com extinção ondulante.

As lamelas de mica (muscovita?), com dimensões de 0,1 a 0,4 mm e em quantidade bem inferior ao quartzo, apresentam aspecto degradado. Os grãos de monazita são angulosos a subarredondados, fraturados, com tamanhos entre 0,1 e 0,5 mm (Fig. 5A), e mais abundantes que os de zircão, os quais mostram dimensões entre 0,05 e 0,25 mm e formas que variam de arredondadas a angulosas, com raros cristais prismáticos piramidais.

A massa ferruginosa é relativamente homogênea e basicamente constituída por hematita e goethita. Em algumas amostras, observa-se sequência rítmica de laminações finas (Fig. 5B), caracterizada pela alternância das cores amarelo (rica em goethita) e vermelho (rica em hematita). Nem sempre, entretanto, essa alternância é evidente e a coloração tende a negra com pontos vermelhos esparsos. Muito localmente, a quantidade de clastos supera o material ferruginoso que, então, funciona como verdadeiro cimento. Esses clastos também se concentram em

microleitos (amostra GL11, por exemplo) de coloração esbranquiçada, em que grãos de quartzo mostram tamanhos entre 0,01 e 0,05 mm, e definem uma laminação plano-paralela fina marcada pela alternância com material hematítico-goethítico.

Composição química Os *ironstones* não oolíticos são constituídos, predominantemente, por SiO_2 e Fe_2O_3 (todo Fe como Fe^{+3}), que totalizam 76 a 84% do peso da rocha, sendo Fe_2O_3 (41,5 a 60,4%) até quase quatro vezes maior do que SiO_2 (15,85 a 39,13%). Além de H_2O , registrada como perda ao fogo (6 a 10,9%), outro componente de maior expressão é o Al_2O_3 , cujos teores cobrem a faixa de 6 a 10,8% (Tab. 2). Seguem K_2O e P_2O_5 , os quais estão presentes com concentrações, que, em geral, não ultrapassam 1,4%, embora P_2O_5 chegue a atingir 2%. Os demais componentes registram valores inferiores a 0,1%.

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 ppm), Ni (46 ppm) e Sr (41 ppm). Th e Ga estão abaixo de 15 ppm e U registra apenas 3 ppm.

Com referência aos ETR, a Σ_{ETR} varia de 100 a 300 ppm (Tab. 2), com algum destaque para as ETRL, cujas concentrações apontam Ce >> La > 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.

DISCUSSÃO

Fonte dos sedimentos dos ironstones estudados

Os dados petrográficos e de MEV-EDS mostram que, na formação dos *ironstones* de ambos os perfis, houve tanto contribuição detritica como química, significando que, além da precipitação marinha, foram aportados para a bacia, ainda que em menores proporções, produtos da erosão continental.

SEDIMENTOS DETRÍTICOS Como registrado, o material detritico é representado, principalmente, por quartzo, zircão, monazita, micas, argilominerais e goiasita, nem todos, entretanto, reconhecidos nas duas variedades de *ironstones* estudadas. As áreas-fontes foram, provavelmente, rochas do embasamento e do Cinturão Araguaia. Por ser mineral comumente formado em ambiente supergênico, a presença de goiasita pode indicar derivação de alguma cobertura

Tabela 3 – Estimativas das proporções de argilominerais e quartzo (% peso), baseadas em dados de composição química (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

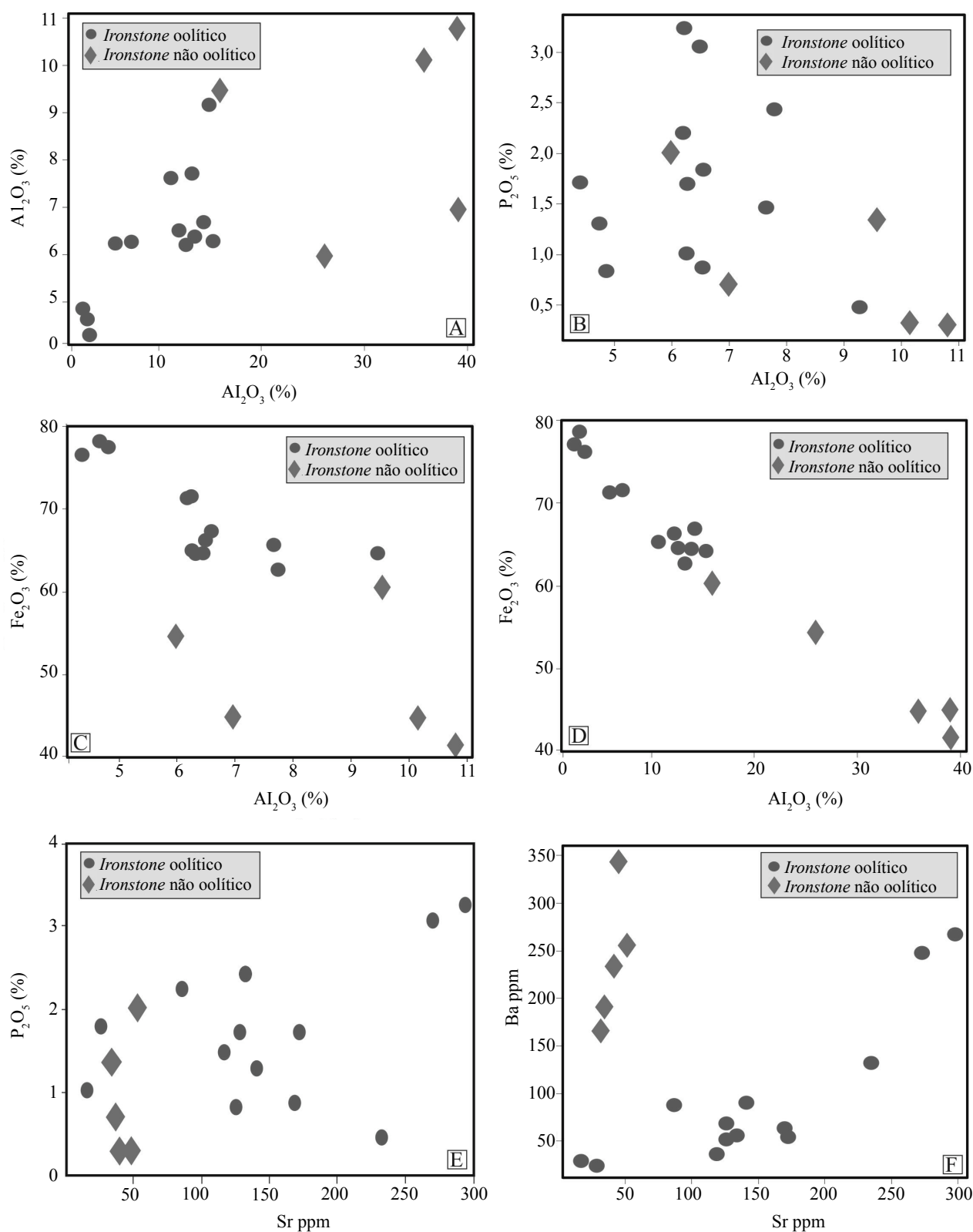


Figura 6 – Diagramas de correlação entre componentes maiores e/ou elementos traços para os ironstones oolíticos e não oolíticos. (A) Al_2O_3 versus SiO_2 ; (B) P_2O_5 versus Al_2O_3 ; (C) Fe_2O_3 versus Al_2O_3 ; (D) Fe_2O_3 versus SiO_2 ; (E) P_2O_5 versus Sr e (F) Ba versus Sr.

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 pôde-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 semiquantitativas da esmectita/caulinita (médias de 40% de Al_2O_3 e 45% de SiO_2) e Al-goethita (média de 6,5% de Al_2O_3), obtidas por MEV-EDS, bem como o fato de que a alumina restante deve-se às quantidades destes argilominerais, chega-se a estimativas de 0 até 10% para a esmectita/caulinita e de 5 até 14% para quartzo nesses *ironstones* (Tab. 3).

Pode-se, assim, concluir que, independentemente da fonte, 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%).

SEDIMENTOS QUÍMICOS As evidências apresentadas permitem sustentar que os *ironstones* devem ter sido formados por processos francamente químicos. A questão principal está centrada em torno da fonte e do transporte do ferro que veio a ser depositado como goethita e hematita (cimento e os próprios oólitos). Sem registro de vulcanismo na área estudada em tempos paleozoicos, descartou-se a existência

de fonte vulcânica e/ou hidrotermal e, como alternativa, foram apontadas condições climáticas e físico-químicas especiais, capazes de solubilizar o ferro a partir de minerais preexistentes e mobilizá-lo até os sítios deposicionais, o que será discutido no modelo de formação dos *ironstones*.

Assinaturas geoquímicas

IRONSTONES OOLÍTICOS Os teores de SiO_2 e Al_2O_3 das amostras oolíticas revelam correlação positiva (Fig. 6A), o que deve ser, em grande parte, controlada pela abundância de argilominerais. Algumas amostras encontram-se deslocadas para a direita, denunciando certamente maiores proporções de quartzo. No gráfico $\text{P}_2\text{O}_5 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 6B), a distribuição dos pontos é errática, embora alguns deles exibam discreta correlação positiva. Essa tendência poderia, pelo menos em parte, ser resultado do aporte concomitante de fósforo e argilominerais como materiais detríticos à bacia de deposição. Acontece, porém, que há muito mais P_2O_5 nos *ironstones* do que poderia ser fornecido pela monazita e goiasita neles presentes. Mesmo que a proporção modal destes minerais fosse 1%, o que estaria evidentemente superestimado, eles contribuiriam com, no máximo, em torno de 0,4% de P_2O_5 para aquelas rochas, valor bem inferior aos teores obtidos (Tab. 1). Dessa forma, aparentemente, a principal fonte de fósforo nos *ironstones* provém da adsorção nos oxi-hidróxidos de Fe (Lijklema 1980, Sanyal & De Datta 1991, Piasecki & Sverjensky 2008).

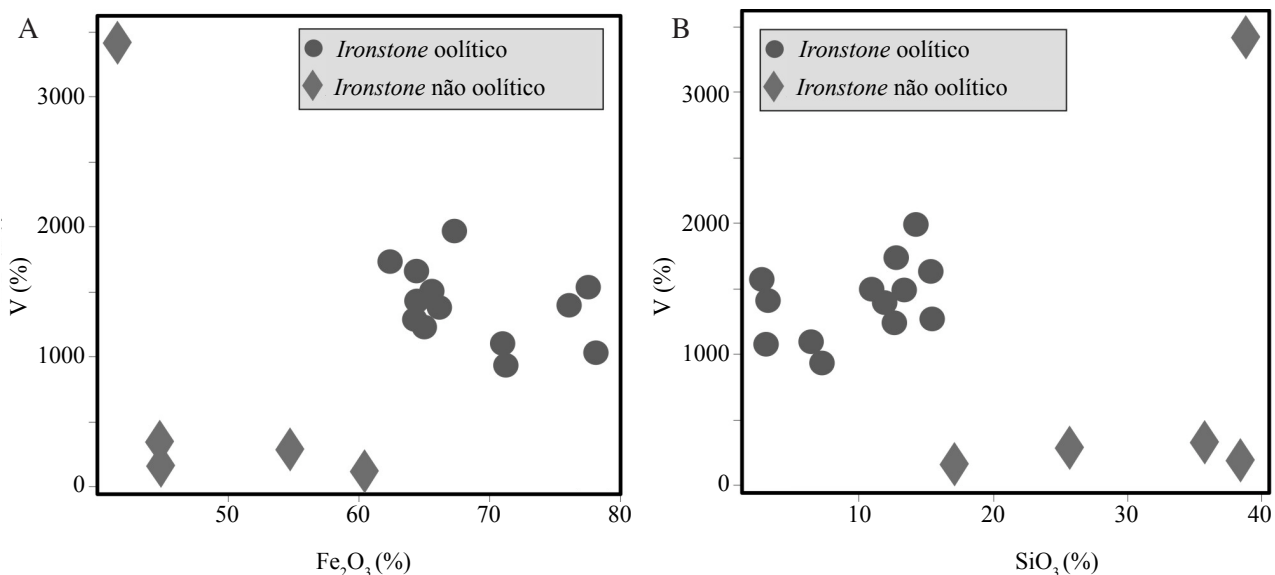


Figura 7 – Diagramas binários V versus Fe_2O_3 (A) e V versus SiO_2 (B) para amostras de *ironstone* oolítico.

Confrontando-se o Fe_2O_3 com o Al_2O_3 (Fig. 6C) e com o SiO_2 (Fig. 6D), observa-se correlação negativa em ambos os casos, embora bem mais evidente e acentuada com o SiO_2 .

A mais importante fonte de Sr é a goiasita detrítica. A relação com o P_2O_5 é pobremente definida (Fig. 6E), talvez pelo fato de os teores de P resultarem muito mais de adsorção. Duas amostras (GL-01 e GL-02) acusam os teores mais elevados de Sr (296 e 271 ppm) e de P_2O_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.

Os teores de V variam discretamente com o aumento das concentrações de Fe e de sílica, havendo relação antipatética com o primeiro (Fig. 7A) e simpatética com SiO_2 (Fig. 7B). O vanádio é elemento de grande mobilidade em ambiente sedimentar, onde é concentrado subeconomicamente 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 interstratificado, 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 $[\text{V}]_{\text{total}}$ em solução seja superior a 2,5 ppm (Schwertmann & Pfab 1996). Contudo, se a adsorção tivesse prevalecido, era de se esperar correlação positiva entre Fe e V, o que não se observou. Similarmente, U pode ser adsorvido como íons uranil, sendo os oxi-hidróxidos de Fe um dos principais adsorventes (Nash *et al.* 1981).

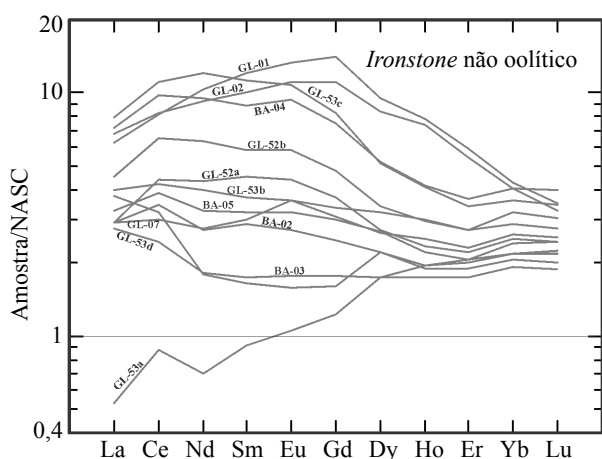


Figura 8 – Padrões de distribuição dos ETR de amostras de ironstone oolítico (região de Xambioá-Vanderlândia) normalizados ao NASC.

Quantidades de 0,02 a 0,12% são estimativas bem plausíveis para a quantidade de zircão ($\text{Zr} = 52$ a 57%; $\text{Hf} = 1,6$ a 2,4%) presente nos *ironstones* e, assim, respondem plenamente pelos teores de Zr detectados nestas rochas, bem como pelos de Hf. Semelhantes quantidades modais de monazita ($\text{Th} = 5,6\%$) e de goiasita ($\text{Sr} \approx 11\%$) seriam suficientes para dar conta dos teores de Th e Sr nos *ironstones*. Considerando-se 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. 6F). Face à grande afinidade geoquímica com o Al, os teores de Al_2O_3 (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 ETR nesses *ironstones* é a monazita detrítica, para a qual análises semiquantitativas 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 & Sverjensky 2008).

Quando normalizadas ao *North American Shale Composite* – NASC (Gromet *et al.* 1984), as amostras de *ironstone* oolítico mostram-se mais enriquecidas nestes elementos do que este padrão (Fig. 8). 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, destaca-se na porção mediana do gráfico.

O comportamento de parte das amostras revela evidente convexidade com enriquecimento discreto dos ETRL em relação aos ETRI, especialmente a partir do Gd, que se acentua, porém, em relação aos ETRP. Duas amostras, em particular, exibem enriquecimento das ETRI relativamente tanto aos ETRL como aos ETRP, constatando-se, em ambas, os mais

elevados valores de Gd_N , os quais permitem dividir as curvas em dois segmentos distintos: um crescente de La_N para Gd_N e outro decrescente de Gd_N para Lu_N . Esse comportamento convexo deve ser, pelo menos em parte, controlado pela abundância de monazita ($\Sigma ETRL = 46\%$; $\Sigma ETRI = 1,5\%$; $\Sigma ETRP = 3,8\%$) e de zircão ($\Sigma ETRL = 1,1\%$; $\Sigma ETRI = 2,2\%$; $\Sigma ETRP = 1,2\%$). Em outras amostras, o comportamento tende à sub-horizontalidade com enriquecimento sutil dos ETRL ou ETRI em relação aos ETRP e há, até mesmo, contrariamente, enriquecimento dos ETRP em relação aos ETRL em uma amostra (GL-53a), denunciando escassez de monazita e distribuição dos ETR controlados, essencialmente, pelo zircão. Entretanto, como não foi possível avaliar a que extensão se deu a possível adsorção dos ETR nos oxí-hidróxidos de Fe, reconhece-se a dificuldade em atribuir somente à monazita e ao zircão o comportamento destes elementos nas amostras dos *ironstones* oolíticos. Ressalta-se, não obstante, que a forma convexa é típica dos fosfatos antigos e parece ser produzida quando ETR adsorvidos pelos oxí-hidróxidos de ferro são transferidos para fases fosfáticas durante os estágios iniciais da diagênese (Grandjean-Lécuyer et al. 1993).

Ironstones não oolíticos Nas amostras dos ironstones não oolíticos, por um lado, os elevados teores de Fe_2O_3 e SiO_2 refletem as quantidades de oxí-hidróxidos de Fe e de silicatos, respectivamente, observando-se relação inversa entre estes dois componentes (Fig. 6D). Por outro lado, como as proporções de quartzo e argilominerais são muito variáveis,

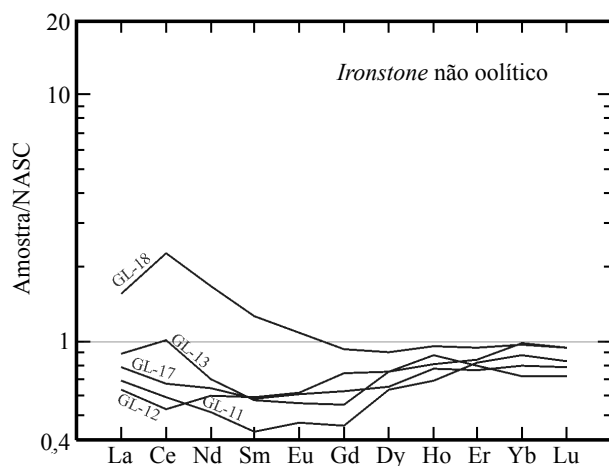


Figura 9 – Padrão de distribuição dos ETR em amostras de ironstone não oolítico (região de Colinas do Tocantins-Couto Magalhães) normalizados ao NASC.

a correlação entre SiO_2 e Al_2O_3 é, de certa forma, aleatória (Fig. 6A), embora perceba-se que amostras com maiores teores de SiO_2 tendam a apresentar os mais elevados teores de Al_2O_3 e, contrariamente, aquelas com menores teores de Al_2O_3 , em que os argilominerais são menos abundantes, tendam a apresentar os maiores teores de Fe_2O_3 (Fig. 6C). Em decorrência, as amostras mais ricas em Al_2O_3 são mais pobres em P_2O_5 (Fig. 6B), o que provavelmente indica o menor teor de fósforo adsorvido nas amostras mais pobres em oxí-hidróxidos de ferro, ou seja, mais ricas em argilominerais. Por seu turno, a presença de mica branca detrítica no arcabouço mineralógico desses ironstones responde possivelmente pelo teor médio de K_2O , 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 devido a conteúdos subordinados de goiasita. Os elevados teores de V sugerem a ocorrência de argilominerais interestratificados, em especial na amostra GL-11, na qual alcançam quase 3.500 ppm, sem que se possam descartar as contribuições devido ao fenômeno da adsorção em oxí-hidróxidos de Fe (Schwertmann & Pfab 1996, Peacock & 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 Al^{VI} e K (Lee & Lee 2003). Privilegia-se esta alternativa, pois, como os teores de Ba são de cinco a oito vezes maiores do que os de Sr e não há correlação positiva entre eles (Fig. 6F), 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 dos ETR das amostras de *ironstone* não oolítico, também normalizadas ao NASC, são apresentados na Fig. 9. A mais marcante característica é o empobrecimento das ETR em relação ao NASC, com exceção da parte relativa aos ETRL da amostra GL-18. Outra característica é a forma côncava do padrão de quatro amostras dada pelo fracionamento, ainda que fraco, dos ETRL em relação aos ETRI e pela sub-horizontalidade a partir do Dy até o Lu. A amostra GL-18 revela padrão distinto, com leve fracionamento dos ETRL em relação aos ETRP e a mais acentuada anomalia positiva de Ce.

Esse comportamento está em sintonia com as baixas quantidades de monazita e zircão nas amostras (exceto, talvez, a GL-18) e pode indicar fonte diversa para o material detrítico daquela que supriu o dos *ironstones* oolíticos.

PRINCIPAIS DIFERENÇAS ENTRE OS PERFIS ESTUDADOS

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

A diferença mais marcante reside na textura oolítica dos *ironstones* do perfil Xambioá-Vanderlândia, textura esta não 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. Essas condições não devem ter prevalecido na região de Colinas de Tocantins-Couto Magalhães, que é 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, o que leva, conseqüentemente, 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 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 somente nos *ironstones* não oolíticos.

Refletindo essas variações mineralógicas, observam-se importantes diferenças químicas nas amostras dos dois perfis. A mais marcante evidencia-se na Fig. 6D, que relaciona os teores de SiO_2 e Fe_2O_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 SiO_2 ou 60% de Fe_2O_3 . O Al_2O_3 tende a ser mais

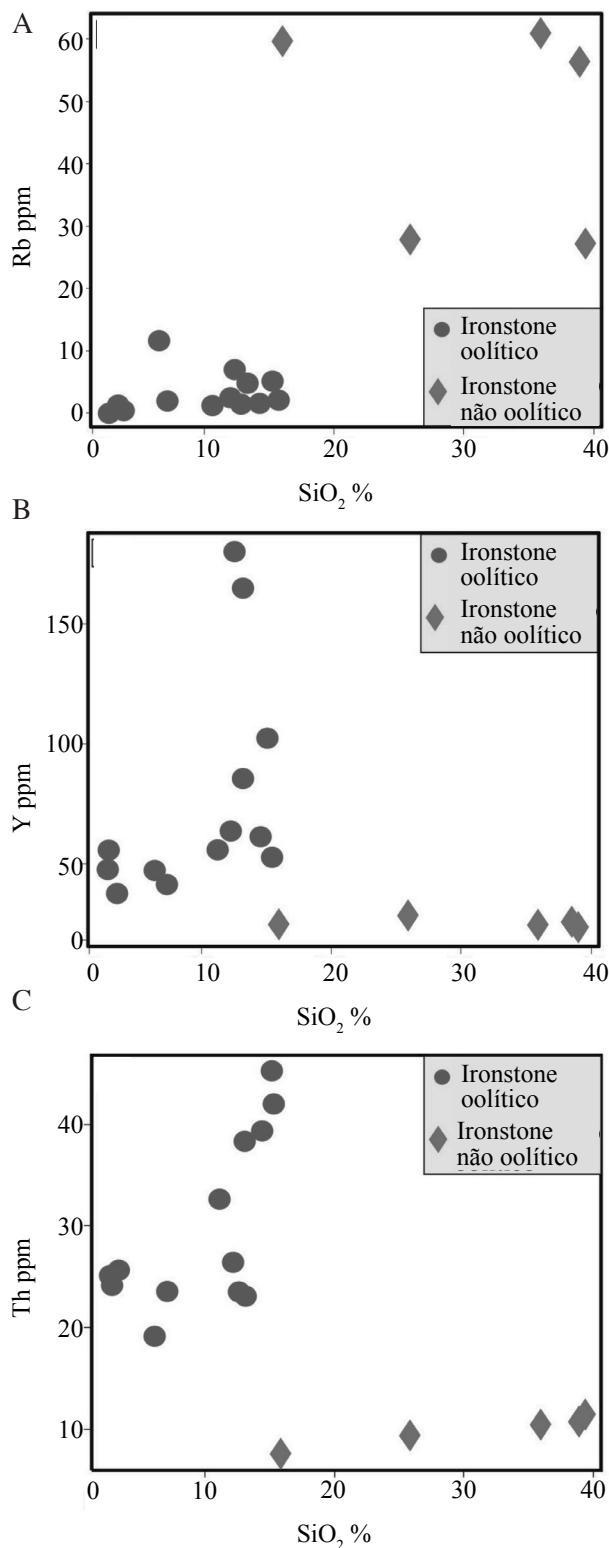


Figura 10 – Diagramas de correlação entre sílica e elementos traços selecionados para os *ironstones* oolíticos e não oolíticos. (A) SiO_2 versus Rb; (B) SiO_2 versus Th e (C) SiO_2 versus Y.

enriquecido nas amostras dos *ironstones* não oolíticos, 80% das quais registram valores $\geq 7\%$. Igual percentual das amostras de *ironstones* oolíticos registra,

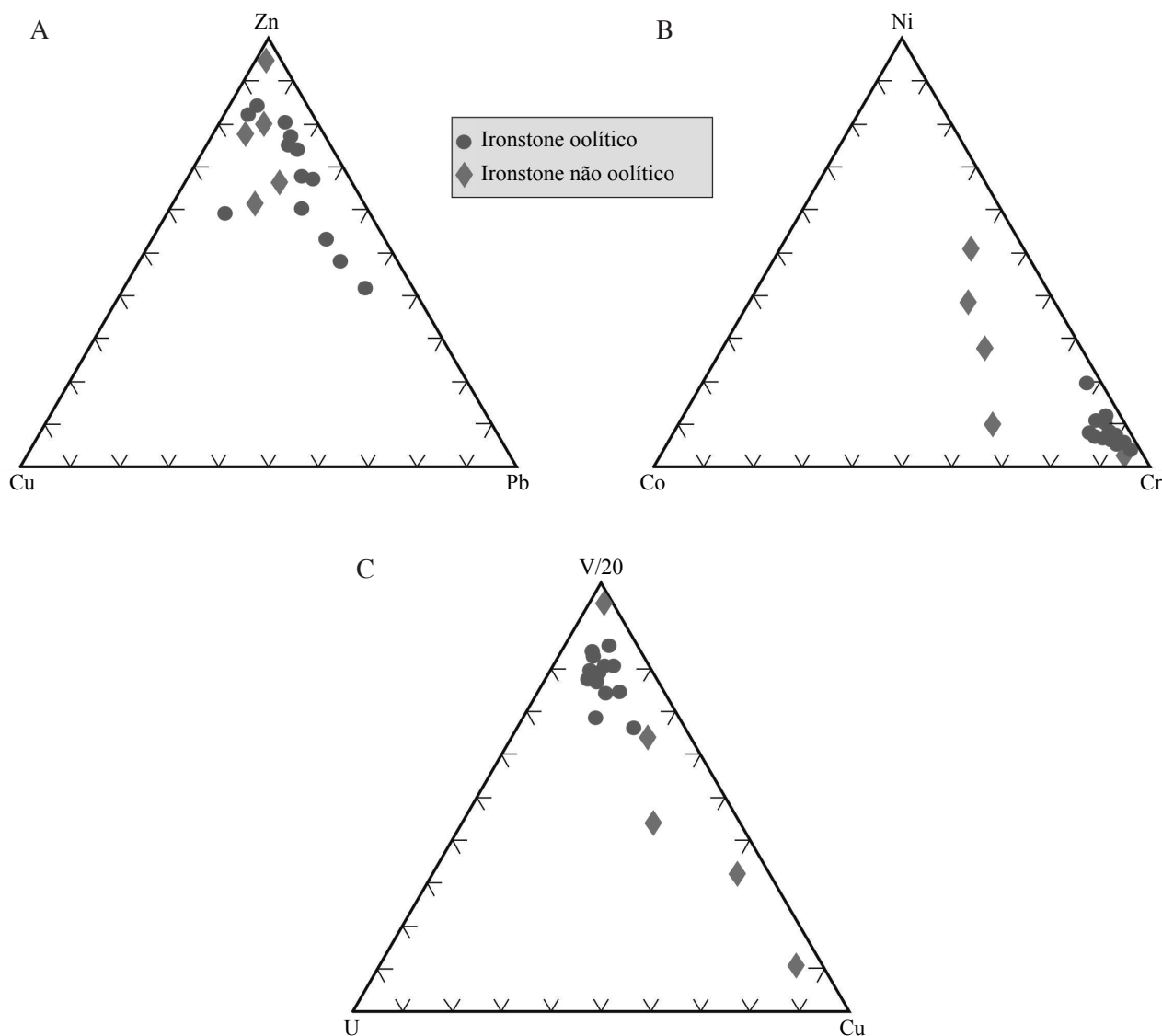


Figura 11 – Diagramas ternários utilizando-se Zn, Cu e Pb (A), Ni, Co e Cr (B) e V/20, U e Cu (C) para comparação entre ironstones oolíticos e não oolíticos.

por outro lado, valores $< 7\%$ (Fig. 6A e 6C). Outra importante diferença reside no teor médio de K_2O , que é em torno de 15 vezes maior nas amostras dos *ironstones* não oolíticos (0,88 versus 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. 10A). 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. 10B e 10C). Ba e Sr também podem servir como critérios discriminantes para

as amostras de *ironstones* oolíticos e não oolíticos, tanto pela presença e ausência de correlação, quanto 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. 6F).

Utilizando-se diagramas ternários, nenhuma distinção fica aparente com base nos metais-base Cu, Zn e Pb (Fig. 11A), ao contrário dos diagramas Ni-Co-Cr (Fig. 11B) e V-U-Cu (Fig. 11C), os quais 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, aproximadamente

5,5 vezes mais elevados nos *ironstones* oolíticos, os quais contêm maiores proporções não só 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 não oolíticos (Figs. 8 e 9). 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).

Em relação aos tipos clássicos Clinton e Minette, a diferença mais marcante, além da idade, reside na ausência de chamosita e de carbonatos nos *ironstones* estudados.

MODELO GENÉTICO Como não há registro de atividade vulcânica ou exalativa nos tempos devonianos da evolução da Bacia do Parnaíba, o ferro dos *ironstones* da base da Formação Pimenteiras deve ter sido derivado da erosão continental, o que tem forte suporte na presença de minerais, que são, incontestavelmente, detríticos nessas rochas. Ademais, os teores bem elevados de ferro e a textura oolítica apontam para condições e ambientes muito particulares na geração desses *ironstones*.

O material detrítico resultou da decomposição de rochas pré-cambrianas do embasamento da Bacia do Parnaíba e que foram denudadas, predominantemente, por erosão fluvial. Mais questionáveis são a origem e a fonte do material químico, sobretudo o Fe. As altas quantidades de Fe dos *ironstones* exigiriam um reservatório, onde este elemento estivesse inicialmente concentrado para, sem seguida, ser lenta e progressivamente liberado. Longo período de laterização poderia prover essa reserva de Fe, o qual, mediante condições favoráveis, seria mobilizado até a bacia de deposição. A despeito de haver outras alternativas, como, por exemplo, a formação de crosta ferruginosa não laterítica sob clima temperado frio e condições podzolizantes, a presença de goiasita nos *ironstones* e o conteúdo de Al na goethita favorecem a hipótese de laterização das rochas-fonte. Ademais, as concentrações extremamente baixas de Al na água do mar corroboram a estreita ligação deste elemento com a hipotética cobertura laterítica. Semelhante argumento pode ser usado para alguns elementos traços. Uma vez

desmantelada, fragmentos dessa cobertura teriam sido incorporados à carga de sedimentos dos rios. O difícil de explicar nesse cenário geral seriam mudanças tão radicais e relativamente rápidas de clima frio para tropical úmido.

O Fe teria sido transportado em suspensão, na forma de colóides e de complexos orgânicos estáveis, em atmosfera oxidante. A formação desses complexos teria, entretanto, requerido acumulação de matéria orgânica em condições propícias a sua lenta degradação semelhantemente àquelas em que os *bog irons* são gerados. Ambientes pantanosos típicos dos *bog irons* podem ter se formado ao final da grande glaciação siluriana. Alternativamente, poder-se-ia supor a presença de ecossistemas lagunares, onde, em resposta à limitada circulação da água do mar e, conseqüentemente, à escassez de oxigênio, meios redutores poderiam ser desenvolvidos. Em ambas as situações, o transporte do Fe teria sido favorecido possivelmente pela formação de complexos húmicos e fúlvicos, que têm sido apontados como importantes supridores continentais deste metal aos reservatórios marinhos (Krachler *et al.* 2010).

Ao atingir o oceano, os sedimentos foram redistribuídos na plataforma continental, na qual o Fe⁺² foi oxidado e precipitado fundamentalmente como goethita, formando uma massa ferruginosa que substituiu ou se misturou com o material pelítico da carga sedimentar. O carbono oriundo da desestabilização daqueles complexos orgânicos pode ter funcionado como o principal agente da oxidação. Em ambiente de águas agitadas, abundantes centros de nucleação da goethita favoreceram a geração de oólitos, muitos dos quais cresceram incorporando grãos detríticos em seus núcleos. Processos diagenéticos subsequentes deram origem aos *ironstones* oolíticos, como os que ocorrem na região de Xambioá-Vanderlândia. Em outros sítios, de águas mais calmas e profundas, a deposição química do hidróxido de ferro parece ter ocorrido a uma taxa comparável à do material detrítico, inibindo-se a formação de oólitos. Os *ironstones* resultantes mostram textura não oolítica, como aqueles que afloram na região de Colinas do Tocantins-Couto Magalhães.

É provável que a hematita encontrada em ambas as variedades de *ironstones* decorra da desidratação de parte da goethita em algum estágio da evolução diagenética dessas rochas. Entretanto, o pH e a temperatura das águas marinhas à época

parecem ter sido inadequados para promover a dissolução, ainda que parcial, dos grãos detríticos de quartzo, não tendo havido, por conseguinte, liberação de sílica necessária à formação da chamosita,

como a que foi identificada em *ironstones* da porção mais ao sul do estado do Tocantins, também na base da Formação Pimenteiras (Ribeiro & Dardenne 1978).

Referências

- Aguiar G.A. 1971. Revisão geológica da bacia paleozóica do Maranhão. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, XXV, *Anais*, v.3, p.113-122.
- Amaro G.J.L. 1985. Estudos das ocorrências ferromanganesíferas na interface Proterozóico Superior (Formação Xambioá) e Paleozóico (Formação Pimenteiras). Trabalho de Conclusão de Curso, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 18p.
- Ambrosi J. P. & Nahon D. 1986. Petrological and geochemical differentiation of lateritic iron crust profiles. *Chemical Geology*, **57**:371-393.
- Bekker A., Slack J.F., Planavsky N., Krapez B., Hofmann A., Konhauser K.O., Rouxel O.J. 2010. Iron Formation: the sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biosphere 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. *Mineralogical Magazine*, **72**:1043-1056.
- Byrne R.H. & Kim K. 1990. Rare earth element scavenging in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**:2645-2656.
- Dardenne M.A. & Schobenhau C. 2001. *Metalogênese do Brasil*. CPRM, Brasília, Editora UnB, 392 p.
- Góes A.M.O. & Feijó F.J. 1994. Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, **8**:57-67.
- Grandjean-Lécuyer P., Feist R., Albarède 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 et Cosmochimica Acta*, **48**:2469-2482.
- Guilbert J.M. & Park Jr C.F. 1986. *The geology of ore deposits*, New York, W.H. Freeman Co., 985 p.
- Heikkoop J.M., Tsujita C.J., Risk M.J., Tomascik T., Mah A.J. 1996. Modern iron ooids from a shallow-marine volcanic setting: Mahengetang, Indonesia. *Geology*, **24**:759-762
- Henderson P. (Ed.). 1984. *Rare earth element geochemistry*. Amsterdam, Elsevier, 510 p.
- 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 de Geologia e Mineralogia*, 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.
- Krachler R., Krachler R.F., Von der Kammer F., Süphandag A., Jirsa F., Ayromlou S., Hofmann T., Keppler 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.
- Lee C.H. & Lee H.K. 2003. Vanadium and barium-bearing 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.
- 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**: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.
- 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.
- Nash J.T., Granger H.C., Adams S.S. 1981. Geology and concepts of genesis of important types of uranium deposits. *Economic Geology*, 75th Anniversary Volume, p. 63-116.
- 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 (γ -Fe₂O₃). *Journal of Mineralogical and Petrological Science*, **102**:182-193.
- Peacock C.L. & Sherman D.M. 2004. Vanadium (V) adsorption onto goethite (α -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.

- Ribeiro C.C. & Dardenne M.A. 1978. O minério de ferro da Formação Pimenteiras na borda SW da Bacia do Maranhão (Goiás). In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 30, *Anais*, 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 Paraiso do Norte – Miranorte (Bassin de Maranhão, Goiás, Brésil)*. Thèse Docteur de 3^{ème} cycle. l'Institut National Polytechnique de Lorraine. 252p.
- Robb L.J. 2005. *Introduction to ore-forming processes*, New York, Blackwell Publ. Co. 377p.
- Sá C.M.G. 1981. Considerações sobre mineralizações de zinco e ferro associadas à Formação Pimenteiras (Bacia Maranhão-Borda Oeste). In: SBG, Núcleo Centro-Oeste, *Boletim Informativo*, **10**:9-32.
- Sanyal S.K. & De Datta S.K. 1991. Chemistry of phosphorus transformations in soil. *Advanced Soil Science*, **16**:1-120.
- Schwertmann U. & Pfab G. 1996. Structural vanadium and chromium in lateritic iron oxides: genetic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**:4279-4283.
- Siehl A. & Thein J. 1989. Ironstones type Minette. *Geological Society of London, Special Publications*, **46**:175-193.
- Solymer K. 1969. Alumogothit in den ungarischen Bauxiten: *Annals of the Hungary Geological Institute Publications*, **54**:359-373.
- Stanton R.L. 1972. *Ore Petrology*. New York, Mc Graw-Hill, 713 p.
- Sturesson U. 1995. Llanvirnian (Ord.) iron ooides in Baltoscandia: element mobility, REE distribution patterns and origin of the REE. *Chemical Geology*, **125**:45-60.
- Sturesson U., Heikoop J.M., Risk M.J. 2000. Modern and Paleozoic iron ooids – a similar volcanic origin. *Sedimentary Geology*, **136**:137-146.
- Young T.P. 1989. Phanerozoic ironstones: an introduction and review. In: Young T.P. & Taylor W.E.G. (ed.) *Phanerozoic Ironstones*, *Geological Society of London, Special Publication* **46**, ix-xxv.

Manuscrito ID 20555

Recebido em: 17/01/2011

Aprovado em: 07/03/2012

Anexo – Análises de EDS

ZIRCÃO					
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
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				

Ironstones da Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba, Tocantins

GOYAZITA					
53d 500x 65012-1 (goiazita???)		53d 1250x 65025-1 goyazita??		53d 1000x 65029-2 goyazita???	
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	Elt.	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		
ILMENITA					
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				

RUTILO/ANATÁSIO					
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		

TI-MAGNETITA					
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	Elt.	Conc
O	30,086	O	30,293	O	31,333
Ti	5,431	Al	0,080	Ti	8,315
V	0,327	Si	0,071	V	0,505
Mn	0,257	Ti	3,468	Mn	0,809
Fe	63,899	V	0,491	Fe	59,037
Total	100,000	Mn	0,154	Total	100,000
		Fe	65,443		
		Total	100,000		

ARGILOMINERAIS					
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